



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

LIANA GEISA CONRADO MAIA

**ADIÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL AO PROCESSO ELETROLÍTICO POR
CORRENTE DIRETA PULSADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} DE
EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA**

FORTALEZA

2020

LIANA GEISA CONRADO MAIA

ADIÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL AO PROCESSO ELETROLÍTICO POR
CORRENTE DIRETA PULSADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} DE
EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto.

FORTALEZA

2020

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)

- M187a Maia, Liana Geisa Conrado.
ADIÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL AO PROCESSO ELETROLÍTICO POR CORRENTE DIRETA PULSADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} DE EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA / Liana Geisa Conrado Maia. – 2020.
203 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Recursos Hídricos, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Liana Geisa Conrado Maia.
Coorientação: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto..
1. Processo eletrolítico. . 2. Biossorção. . 3. *Chlorella vulgaris*. . 4. Remoção de metais.. 5. Efluente de galvanoplastia.. I. Título.

CDD 627

LIANA GEISA CONRADO MAIA

ADIÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL AO PROCESSO ELETROLÍTICO POR
CORRENTE DIRETA PULSADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Ni^{2+} DE
EFLUENTES GERADOS EM INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil - Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Tese Aprovada em 28/12/2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto (Coorientador)
Centro Universitário Christus - Unichristus

Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará – UFC

Profa. Dra. Kelma Maria dos Santos Pires Cavalcante
Universidade Federal do Ceará – UFC

Este trabalho é dedicado à minha família, em especial às minhas filhas Carolina e Cecília a quem deixo como ensinamento de que o aprendizado é algo valioso que ninguém nos tira.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela possibilidade de finalizar mais um trabalho que me deu a oportunidade de aprender e crescer no meio profissional.

Agradeço aos meus pais, Lucy Mary Conrado de Carvalho Maia e Godofredo Guimarães Maia, a quem devo tudo o que conquistei até hoje, pelos ensinamentos, pelo amor, pelo apoio absoluto em todas as etapas a minha vida e, principalmente, pelo grande exemplo de vida que me proporcionaram.

Aos meus sogros, Ignês Medeiros de Vasconcellos e Francisco Américo de Vasconcellos, que considero como meus segundos pais e a quem sou grata e por gozar do seu irrestrito apoio.

À minha amada irmã, Eulália Maria Conrado Maia, exemplo de coragem e determinação a quem devo muito aprendizado além de alegres momentos de convívio.

Ao meu querido Marcelo Medeiros de Vasconcellos, meu companheiro, com quem divido cada detalhe de minha vida e que foi peça essencial na concretização deste trabalho.

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

Ao Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, meu orientador e professor, pelo apoio e confiança durante o andamento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Eliezer Fares Abdala Neto pela coorientação e colaboração do início à finalização do trabalho.

À Professora Dra. Kelma Maria dos Santos Pires Cavalcante, do Departamento de Engenharia de Pesca, por ceder a infraestrutura e os materiais necessários ao cultivo das microalgas e pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

Aos Professores Dr. Fernando José Araújo da Silva e Dr. Ronaldo Stefanutti por todo apoio dado durante o período de realização desse trabalho e pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

À Dra Liange Reck pelo auxílio e ensinamentos a respeito do desenvolvimento do trabalho com as microalgas.

Aos alunos do curso de Engenharia de Pesca, Danilo Cavalcante, Hudson Maia

pelos ensinamentos e disponibilidade em realizar o crescimento da biomassa de microalga sempre que foi solicitado.

Ao Professor Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira, da Universidade Regional do Cariri pela ajuda nos contatos com a empresa onde foram coletadas as amostras de efluentes líquidos para realização desse trabalho de pesquisa.

Ao Dr. Luiz Antônio Pereira de Souza pelo apoio psicológico e emocional na fase de finalização deste trabalho.

Aos colegas e companheiros de pesquisa dos laboratórios LABPOA - Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, LAT - Laboratório de Traços e LANAGUA - Laboratório Núcleo de Águas pelo convívio agradável e ajudas dadas durante todo andamento dessa pesquisa.

Aos companheiros da turma de Doutorado em Saneamento Ambiental 2015.1, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro dado durante o desenvolvimento da pesquisa.

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

*Mas a sabedoria, de onde sai ela? Onde está o jazigo da inteligência?
O homem ignora o caminho dela, ninguém a encontra na terra dos vivos.
O abismo diz: Ela não está em mim. Não está comigo, diz o mar.
Não pode ser adquirida com ouro maciço, não pode ser comprada a peso de prata.
Não pode ser comprada nem com o ouro puro de Ofir, nem com o precioso ônix, nem
com safiras.
Não pode ser comparada nem ao ouro, nem ao vidro, ninguém a troca por vaso de
ouro fino.
Quanto ao coral e ao cristal, nem se fala, a sabedoria vale mais do que as pérolas.
Não pode ser igualada ao topázio da Etiópia, não pode ser equiparada ao mais puro
ouro.
De onde vem, pois, a sabedoria? Onde está o jazigo da inteligência?
Um véu a oculta de todos os viventes, até das aves do céu ela se esconde.
Dizem o inferno e a morte: Apenas ouvimos falar dela. Jó 28:12-22*

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de solucionar o problema de descarte dos resíduos de uma indústria de produção de joias folheadas, podendo ser resumido como uma série de estratégias tecnológicas inovadoras que minimizam a emissão de poluentes, pois, cria alternativas para que estes sejam tratados adequadamente atendendo aos parâmetros exigidos pela legislação local. Um estudo bibliométrico do período de 1999 à 2019 dos artigos indexados na *Web of Science*TM e na SCOPUS mostraram a publicação de apenas 43 artigos, utilizando termos de busca: “*electrocoagulation*”, e (and) “*biosorption*”. Após uma leitura exploratória dos 10 artigos mais citados nas referências observou-se que apenas um artigo tratava do tratamento de efluentes utilizando um bioissorvente em conjunto com o processo eletrolítico. A temática utilização de microalgas em processos eletrolíticos para remoção de metais mostrou-se um tema pouco debatido durante esse período. A aplicação do processo eletrolítico de modo a tratar a água proveniente da lavagem de peças de uma indústria de joias folheadas, após aplicação do processo de galvanoplastia, acoplado ao potencial biorremediador da microalga *Chlorella vulgaris* mostrou-se um tema inovador e promissor para estudo. Foram realizados uma série de experimentos que foram analisados por ferramentas estatísticas disponíveis em softwares livres como *Python 3.7* e *R* versão 4.0.1 junto com *R studio* versão 1.3.959. Aplicando o processo eletrolítico a uma solução de biomassa de *Chlorella vulgaris* cultivada e fornecida pelo CEBIAQUA do Departamento de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará, aclimatada no meio de cultura uréica e superfosfato triplo (SPT), que corresponde a um meio sintético alternativo contendo os nutrientes necessários ao crescimento da microalga, obteve-se uma eficiência de remoção acima de 90% a partir de 10 minutos de aplicação do processo utilizando um conjunto de placas de alumínio ligadas em paralelo e utilizando corrente direta pulsada. A eletrocoagulação seguida de um tempo de descanso de no mínimo 10 minutos mostrou-se eficiente como método de colheita de biomassa microalgal de um meio líquido e ainda eletrodissolvendo pequena quantidade do anodo. Os experimentos realizados em fluxo batelada e corrente pulsada apresentaram menor custo operacional e maior eficiência de remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris*. A biomassa *in natura* de *Chlorella vulgaris* mostrou-se menos onerosa e mais eficiente na remoção de íons de cobre e níquel de uma solução sintética a partir de 30 minutos de aplicação do processo eletrolítico. Ao tratar 2,0L de um efluente real por meio do processo eletrolítico acoplado a adição de microalga *Chlorella vulgaris* em 30 minutos de processo utilizando corrente pulsada, 240 Hz de

frequência de pulsos, 2 placas de alumínio como eletrodo, fluxo batelada, 200 rpm de agitação, sem adição de eletrólito suporte e pH inicial entre 7 e 7,5, obteve-se uma remoção de níquel de 50,54% quando usamos a relação 70% de microalga e 30 % de efluente (v/v).

Palavras-chave: Processo eletrolítico. Biossorção. *Chlorella vulgaris*. Remoção de metais. Efluente de galvanoplastia.

ABSTRACT

The present work was developed with the intention of solving the problem of waste disposal in a clad jewelry production industry, which can be summarized as a series of innovative technological strategies that minimize the emission of pollutants, as it creates alternatives for them to be properly treated according to the parameters required by local legislation. A bibliometric study from 1999 to 2019 of articles indexed on the *Web of Science*TM and *SCOPUS* showed the publication of only 43 articles, using search terms: “electrocoagulation”, and (and) “biosorption”. After an exploratory reading of the 10 articles most cited in the references, it was observed that only one article dealt with the treatment of effluents using a biosorbent together with the electrolytic process. The thematic use of microalgae in electrolytic processes for metal removal proved to be a little debated topic during this period. The application of the electrolytic process in order to treat the water from the washing of pieces of a jeweled jewelry industry, after application of the electroplating process, coupled with the bioremediation potential of the microalgae *Chlorella vulgaris* proved to be an innovative and promising topic for study. A series of experiments were carried out that were analyzed by statistical tools available in free software such as *Python 3.7* and *R version 4.0.1* together with *R studio version 1.3.959*. Applying the electrolytic process to a biomass solution of *Chlorella vulgaris* cultivated and supplied by CEBIAQUA from the Dep. Of Eng. De Pesca de UFC, acclimated in the culture medium urea and triple superphosphate (SPT), which corresponds to an alternative synthetic medium containing the nutrients necessary for microalgae growth, removal efficiency above 90% was obtained after 10 minutes of application of the process using a set of aluminum plates connected in parallel and using pulsed direct current. Electrocoagulation followed by a rest time of at least 10 minutes proved to be efficient as a method of harvesting microalgal biomass from a liquid medium and still electrodisolving a small amount of the anode. The experiments carried out in batch flow and pulsed current showed lower operating cost and greater efficiency in removing *Chlorella vulgaris* biomass. The live biomass of *Chlorella vulgaris* proved to be less costly and more efficient in removing copper and nickel ions from a synthetic solution after 30 minutes of application of the electrolytic process. When treating 2.0L of a real effluent through the electrolytic process coupled with the addition of microalgae *Chlorella vulgaris* in 30 minutes of process using pulsed current, 240 Hz pulse frequency, 2 aluminum plates as electrode, batch flow, 200 rpm stirring, without adding support electrolyte and initial pH between 7 and 7.5, a nickel removal of 50.54% was obtained when using the 70% microalgae and 30%

effluent (v/v) ratio.

Keywords: Electrolytic process. Biosorption. *Chlorella vulgaris*. Metal removal. Electroplating effluent.

RESUMÉ

Le présent travail a été développé dans l'intention de résoudre le problème de l'élimination des déchets dans une industrie de production de bijoux vêtus, qui peut être résumé comme une série de stratégies technologiques innovantes qui minimisent les émissions de polluants, car il crée des alternatives pour qu'ils soient correctement traité selon les paramètres requis par la législation locale. Une étude bibliométrique de 1999 à 2019 d'articles indexés sur le Web of ScienceTM et SCOPUS a montré la publication de seulement 43 articles, utilisant des termes de recherche: «électrocoagulation» et (et) «biosorption». Après une lecture exploratoire des 10 articles les plus cités dans les références, il a été observé qu'un seul article traitait du traitement des effluents à l'aide d'un biosorbant associé au procédé électrolytique. L'utilisation thématique des microalgues dans les procédés électrolytiques pour l'élimination des métaux s'est avérée être un sujet peu débattu pendant cette période. L'application du procédé électrolytique pour traiter l'eau du lavage des pièces d'une industrie joaillière, après application du procédé de galvanoplastie, couplée au potentiel de bioremédiation de la microalgue *Chlorella vulgaris* s'est avérée être un sujet d'étude innovant et prometteur. Une série d'expériences ont été menées qui ont été analysées par des outils statistiques disponibles dans des logiciels libres tels que Python 3.7 et R version 4.0.1 avec R studio version 1.3.959. Application du procédé électrolytique à une solution de biomasse de *Chlorella vulgaris* cultivée et fournie par CEBIAQUA du Dep. Of Eng. De Pesca de UFC, acclimatée dans le milieu de culture urée et triple superphosphate (SPT), qui correspond à un milieu synthétique alternatif contenant le nutriments nécessaires à la croissance des microalgues, une efficacité d'élimination supérieure à 90% a été obtenue après 10 min d'application du procédé en utilisant un ensemble de plaques d'aluminium connectées en parallèle et en utilisant un courant continu pulsé. L'électrocoagulation suivie d'un temps de repos d'au moins 10 min s'est avérée efficace en tant que méthode de récolte de la biomasse de microalgues à partir d'un milieu liquide tout en dissolvant électriquement une petite quantité de l'anode. Les expériences réalisées en flux discontinu et en courant pulsé ont montré des coûts d'exploitation inférieurs et une plus grande efficacité dans l'élimination de la biomasse de *Chlorella vulgaris*. La biomasse vivante de *Chlorella vulgaris* s'est avérée moins coûteuse et plus efficace pour éliminer les ions cuivre et nickel d'une solution synthétique après 30 minutes d'application du procédé électrolytique. Lors du traitement de 2,0 L d'un effluent réel par le processus électrolytique couplé à l'ajout de microalgues *Chlorella vulgaris* en 30 min de processus en utilisant un courant pulsé, fréquence d'impulsion de 240 Hz, 2 plaques

d'aluminium comme électrode, débit par lots, 200 tr / min sous agitation, sans ajout d'électrolyte support et pH initial compris entre 7 et 7,5, une élimination du nickel de 50,54% a été obtenue en utilisant le rapport 70% microalgues et 30% effluent (v / v).

Mots clés: Procédé électrolytique. Biosorption. *Chlorella vulgaris*. Élimination des métaux. Effluent de galvanoplastie.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema simplificado de um sistema eletrolítico.....	39
Figura 2 -	Etapas básicas do processo de galvanoplastia.....	40
Figura 3 -	Estação de Tratamento de Efluentes implantada em indústria de joias folheadas na cidade de Juazeiro do Norte.....	49
Figura 4 -	Tratamento de água servida no processo de folheação em uma indústria de Juazeiro do Norte e armazenamento de resíduos.....	50
Figura 5 -	Ilustração esquemática das principais reações ocorridas durante o processo eletrolítico.....	56
Figura 6 -	Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Bockris, Devanathan e Mulle.....	62
Figura 7 -	Diagrama de Pourbaix do sistema Al-H ₂ O a 25°C.....	65
Figura 8 -	Diagrama de Pourbaix para o ferro.....	67
Figura 9 -	Esquema ilustrativo da disposição das lâmpadas fluorescentes e seus componentes dos biorreatores para crescimento da biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	77
Figura 10 -	Esquema do <i>set-up</i> usado nos experimentos utilizando corrente contínua.....	78
Figura 11 -	Esquema do <i>set-up</i> usado nos experimentos com o uso do circuito conversor de corrente contínua em corrente direta pulsada.....	78
Figura 12 -	Reator de bancada utilizado na pesquisa.....	79
Figura 13 -	Placas metálicas utilizadas como eletrodos nos experimentos (a) 2 eletrodos ligados monopolar, (b) 4 eletrodos ligados bipolar em paralelo.....	80

Figura 14 - Fonte de alimentação de corrente contínua, <i>Hayama</i> modelo <i>HY 1320 PLUS</i>	81
Figura 15 - Circuito elétrico conversor de corrente contínua em corrente direta pulsada.....	81
Figura 16 - Comportamento da onda de corrente direta pulsada a partir do circuito conversor utilizado nos experimentos.....	82
Figura 17 - Nuvem de palavras obtidas a partir das palavras-chave mais utilizadas nos artigos analisados.....	102
Figura 18 - Aparência da microalga após desidratada a 60°C em estufa.....	109
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação 600x (a) placa de alumínio; (b)placa de aço inox 304 e (c) placa de Ti/Pt.....	115
Figura 20 - Imagem da lavagem das peças após banho galvânico.....	116
Figura 21 - (a) Imagem da cisterna para equalização dos efluentes; (b) tanque de aplicação do coagulante para tratamento do efluente.....	117
Figura 22 - Imagem do sistema de aplicação do processo eletrolítico (a) sistema nos minutos iniciais de funcionamento; (b) sistema após 15 minutos de funcionamento e (c) imagem da biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> flotada.....	205

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Tipos de produtos fabricados na produção de joias e folheados na região de Juazeiro do Norte.....	48
Gráfico 2 -	Variação da corrente com o tempo no processo por corrente direta pulsada.....	70
Gráfico 3 -	Produção científica dos anos 1999 a 2019 dos artigos indexados nas bases de dados <i>Web of Science</i> TM e SCOPUS para os termos: <i>electrocoagulation e biossorption</i>	98
Gráfico 4 -	Distribuição temporal das publicações dos autores mais produtivos....	100
Gráfico 5 -	Palavras-chave mais relevantes presentes nos artigos publicados.....	102
Gráfico 6 -	Dinâmica de palavras obtidas a partir das palavras-chave mais utilizadas nos artigos analisados.....	103
Gráfico 7 -	Curva de calibração, absorbância em 680 nm x biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> (g. L ⁻¹).....	107
Gráfico 8 -	Espectro UV-VIS da solução microalgal de <i>Chlorella vulgaris</i> em meio de cultivo alternativo de ureia + SPT.....	108
Gráfico 9 -	Espectro de Infravermelho da biomassa microalgal obtida por centrifugação antes e após a aplicação do processo eletrolítico utilizando eletrodos de alumínio.....	110
Gráfico 10 -	Eficiência de remoção de biomassa microalgal com base na ABS 680 nm.....	112
Gráfico 11 -	Variação do pH ao longo do tempo nos experimentos variando o material eletródico.....	114
Gráfico 12 -	Concentração do íon cobre (Cu ²⁺) no efluente sintético de acordo com a natureza da biomassa aplicada.....	118

Gráfico 13 -	Concentração do íon níquel (Ni^{2+}) no efluente sintético de acordo com a natureza da biomassa aplicada.....	119
Gráfico 14 -	Estimativa do custo operacional de acordo com a natureza da biomassa aplicada.....	120
Gráfico 15 -	Estimativa do custo operacional pelo % de remoção de biomassa; Fluxo contínuo \times Fluxo de Batelada.....	122
Gráfico 16 -	Estimativa do custo operacional pelo % de remoção de biomassa; Corrente pulsada \times Corrente contínua.....	123
Gráfico 17 -	Matriz gráfica de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> pelo processo eletrolítico.....	124
Gráfico 18 -	Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Cobre e Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i>	128
Gráfico 19 -	Variação da ABS 680 nm indicativa da presença de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico na presença de íons cobre e níquel.....	130
Gráfico 20 -	Variação na concentração do íon cobre (Cu^{2+}) no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	130
Gráfico 21 -	Variação na concentração do íon níquel (Ni^{2+}) no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	131
Gráfico 22 -	Variação do pH no tempo de 60 minutos utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	134
Gráfico 23 -	Estimativa do custo operacional no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> ,	

	variando a quantidade de biomassa adicionada.....	135
Gráfico 24 -	Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	136
Gráfico 25 -	Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Ni ²⁺ de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa.....	138
Gráfico 26 -	Variação da condutividade elétrica de um efluente real com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.	140
Gráfico 27 -	Variação do % de remoção de Níquel de um efluente real com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	141
Gráfico 28 -	Curva de crescimento da espécie de <i>Chlorella vulgaris</i> utilizando a densidade celular como parâmetro de referência.....	175
Gráfico 29 -	Curva de turbidez de <i>Chlorella vulgaris</i> durante o período de cultivo.	175
Gráfico 30 -	Distribuição das publicações nos periódicos disponíveis.....	180
Gráfico 31 -	Produção de artigos por país.....	180
Gráfico 32 -	Localização dos artigos por países mais citados nos artigos.....	181
Gráfico 33 -	Trabalhos mais citados, utilizados como referências.....	181
Gráfico 34 -	Artigos mais citados.....	182
Gráfico 35 -	Eficiência dos materiais com base na redução de ABS 680 nm por	

tempo de processo.....	183
Gráfico 36 - Liberação de alumínio por tempo de processo eletrolítico.....	183
Gráfico 37 - Liberação de ferro por tempo de processo eletrolítico.....	184
Gráfico 38 - % Remoção Turbidez por tempo de processo eletrolítico utilizando eletrodos de Alumínio.....	185
Gráfico 39 - % Remoção Turbidez por tempo de processo eletrolítico utilizando eletrodos de Aço Inox 340.....	185
Gráfico 40 - % Remoção Turbidez por tempo de processo eletrolítico utilizando eletrodos inertes.....	186
Gráfico 41 - Variação do pH por tempo de processo eletrolítico.....	186
Gráfico 42 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de alumínio.....	187
Gráfico 43 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de aço inox 304.	188
Gráfico 44 - Variação de ABS 680 nm (referente a biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>).....	190
Gráfico 45 - Variação da Turbidez por tempo de processo eletrolítico.....	190
Gráfico 46 - Matriz gráfica completa de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> pelo processo eletrolítico.	194
Gráfico 47 - Matriz gráfica de correlação entre variáveis no estudo da remoção de íons de cobre e níquel.....	197
Gráfico 48 - Variação da corrente elétrica com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	200
Gráfico 49 - Variação do pH com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de	

biomassa adicionada.....	200
Gráfico 50 - Variação do % de remoção de ABS 680, referente a presença da microalga <i>Chlorella vulgaris</i> , com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	201
Gráfico 51 - Variação da temperatura com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	201

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Vantagens e desvantagens dos processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes galvânicos	41
Quadro 2 -	Vantagens e desvantagens do uso de microalgas em processos biotecnológicos.....	54
Quadro 3 -	Combinações das ligas metálicas utilizadas para escolha do conjunto de eletrodos que promovia melhor a remoção da biomassa do meio..	92
Quadro 4 -	Autores indicados como os mais produtivos (<i>Top</i> autores) nos anos de 1999 a 2019 indexados nas bases de dados <i>Web of Science</i> TM e SCOPUS para os termos pesquisados: <i>electrocoagulation e biossorption</i>	99
Quadro 5 -	Referências mais citadas (<i>Top manuscripts</i>) nos artigos analisados....	100
Quadro 6 -	Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de cobre de um efluente sintético por meio do processo eletrolítico adicionado de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> ...	126
Quadro 7 -	Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de níquel de um efluente sintético por meio do processo eletrolítico adicionado de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> ...	127
Quadro 8 -	Análise de regressão linear OLS, para determinação do % remoção de íons de Cobre utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada	132
Quadro 9 -	Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	133
Quadro 10 -	Matriz de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Cobre e Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à	

	adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	137
Quadro 11 -	Matriz de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	139
Quadro 12 -	Análise de regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> , variando a quantidade de biomassa adicionada.....	142
Quadro 13 -	Análise da regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de níquel de um efluente sintético utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	191
Quadro 14 -	Análise da regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de cobre de um efluente sintético utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Quantidades máximas permitidas para lançamento de efluente com presença de íons de cobre e níquel no meio ambiente (mg . L ⁻¹).....	46
Tabela 2 -	Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.....	85
Tabela 3 -	Valores máximo permitidos de alumínio em corpos receptores.....	86
Tabela 4 -	Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para triagem das variáveis para remoção de biomassa microalgal do meio de cultura.....	93
Tabela 5 -	Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para triagem das variáveis para remoção de íons cobre e níquel de um efluente sintético.....	94
Tabela 6 -	Atribuição de bandas encontradas em espectros FTIR de <i>Chlorella vulgaris</i> antes e após o tratamento eletrolítico.....	110
Tabela 7 -	Concentração de alumínio (mg . L ⁻¹) em solução de acordo com o tempo de aplicação do processo eletrolítico.....	113
Tabela 8 -	Composição qualitativa das placas utilizadas como eletrodos a partir da análise de EDS.....	116
Tabela 9 -	Caracterização do efluente bruto.....	117
Tabela 10 -	Matriz codificada do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	121
Tabela 11 -	Matriz de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> pelo processo eletrolítico.....	123
Tabela 12 -	Matriz codificada do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição de microalgas para remoção dos íons metálicos Cu ²⁺ e Ni ²⁺	125

Tabela 13 - Matriz de correlação entre variáveis no estudo do % de remoção dos íons de cobre e níquel de um efluente sintético pelo processo eletrolítico adicionado de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	129
Tabela 14 - Concentração de ferro (mg . L ⁻¹) em solução de acordo com o tempo de aplicação do processo eletrolítico.....	184
Tabela 15 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de alumínio.....	187
Tabela 16 - Matriz de correlação com base nos eletrodos de aço inox 304.....	188
Tabela 17 - Matriz com resultados obtidos nas análises de estudo da presença e estado da biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> aplicada.....	189
Tabela 18 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	193
Tabela 19 - Matriz completa de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> pelo processo eletrolítico.	195
Tabela 20 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental realizado sem a utilização do circuito conversor de corrente.....	196
Tabela 21 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental realizado com a utilização do circuito conversor de corrente direta para corrente pulsada.....	196
Tabela 22 - Matriz de correlação entre variáveis no estudo da remoção de cobre e níquel.....	197
Tabela 23 - Resultados dos experimentos realizados com efluente real de uma indústria de joias folheadas em Juazeiro do Norte.....	198

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	30
2	JUSTIFICATIVA	33
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
4.1	Levantamento bibliométrico	37
4.2	Galvanoplastia	37
4.3	Processo de produção de joias folheadas	42
4.4	O problema dos metais pesados	43
4.4.1	<i>Cobre</i>	44
4.4.2	<i>Níquel</i>	45
4.5	Legislação Ambiental	46
4.6	A produção de joias folheadas em Juazeiro do Norte	47
4.7	Tratamento convencional de efluentes das indústrias de joias folheadas em Juazeiro do Norte	48
4.8	Biorremediação de metais	50
4.8.1	<i>Uso de Microalgas na biorremediação de efluentes com presença de metais pesados</i>	54
4.9	Métodos Eletroquímicos	55
4.10	Vantagens e desvantagens dos processos eletroquímicos	57

4.11	Parâmetros de operação do processo eletrolítico	58
<i>4.11.1</i>	<i>Tempo de processo</i>	<i>59</i>
<i>4.11.2</i>	<i>pH inicial do efluente</i>	<i>59</i>
<i>4.11.3</i>	<i>Densidade de corrente</i>	<i>60</i>
<i>4.11.4</i>	<i>Agitação mecânica</i>	<i>60</i>
<i>4.11.5</i>	<i>Eletrólito suporte e condutividade</i>	<i>61</i>
<i>4.11.6</i>	<i>Material dos eletrodos</i>	<i>62</i>
<i>4.11.7</i>	<i>Espécies químicas em solução</i>	<i>63</i>
<i>4.11.8</i>	<i>Passivação dos eletrodos</i>	<i>67</i>
<i>4.11.9</i>	<i>Desgaste dos eletrodos</i>	<i>68</i>
<i>4.11.10</i>	<i>Distância entre eletrodos</i>	<i>68</i>
<i>4.11.11</i>	<i>Corrente Direta Pulsada (CDP)</i>	<i>69</i>
<i>4.11.12</i>	<i>Lodo gerado no processo eletrolítico</i>	<i>71</i>
4.12	Planejamento e Análise de experimentos	72
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	74
5.1	Levantamento bibliométrico	74
5.2	Sistema Experimental	76
<i>5.2.1</i>	<i>Escolha da cultura de biomassa microalgal</i>	<i>76</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Reator de eletrocoagulação</i>	<i>77</i>
<i>5.2.3</i>	<i>Eletrodos</i>	<i>79</i>
<i>5.2.4</i>	<i>Fonte de alimentação elétrica</i>	<i>80</i>

5.2.5	<i>Sistema de agitação</i>	82
5.2.6	<i>Efluente sintético</i>	82
5.3	Etapas de desenvolvimento do trabalho	83
5.4	Parâmetros Físico-Químicos	84
5.4.1	<i>Turbidez</i>	84
5.4.2	<i>pH</i>	84
5.4.3	<i>Condutividade Elétrica</i>	85
5.4.4	<i>Cobre, Níquel e Ferro</i>	85
5.4.5	<i>Alumínio</i>	86
5.4.6	<i>Caracterização da superfície das placas metálicas utilizadas como eletrodos</i>	86
5.4.7	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	87
5.4.8	<i>Análise Espectrofotométrica</i>	88
5.4.9	<i>Estimativa do custo operacional</i>	89
5.5	Avaliação do material eletródico	91
5.6	Estudo do estado da biomassa	92
5.7	Investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico na remoção das microalgas	93
5.8	Investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição das microalgas para remoção dos íons metálicos Cu²⁺ e Ni²⁺	94
5.9	Avaliação da relação volume efluente/volume de biomassa na remoção dos íons metálicos Cu²⁺ e Ni²⁺	94
5.10	Avaliação da remoção dos íons metálicos Ni²⁺ do efluente real	95

5.11	Análise Estatística.....	95
5.11.1	<i>Ordinary Least Squares</i>	96
5.11.2	<i>Matriz de correlação de Pearson</i>	97
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	98
6.1	Levantamento Bibliométrico.....	98
6.2	Determinação da concentração de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i>	106
6.3	Identificação do comprimento de onda de máxima absorção da microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	107
6.4	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	109
6.5	Estudo do material eletródico.....	111
6.6	Caracterização das placas metálicas utilizadas como eletrodos.....	115
6.7	Caracterização do efluente de galvanoplastia.....	116
6.8	Estudo do estado da biomassa.....	118
6.9	Estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	120
6.10	Estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição das microalgas para remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}	124
6.11	Estudo da relação volume efluente/volume de biomassa de <i>Chlorella vulgaris</i> na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}	129
6.12	Estudo da remoção dos íons metálicos Ni^{2+} no efluente real.....	138
7	CONCLUSÕES.....	143
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
	REFERÊNCIAS.....	148

APÊNDICE A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DO GRUPO LABPOA.....	171
APÊNDICE B - ESTUDOS EXTRAS DA MICROALGA <i>Chlorella vulgaris</i>	175
APÊNDICE C - COMANDOS PARA EXECUÇÃO DA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E RESULTADOS	176
APÊNDICE D - ESTUDOS EXTRAS, MATERIAL ELETRÓDICO...	183
APÊNDICE E - ESTUDO DO ESTADO DA BIOMASSA.....	189
APÊNDICE F - ESTUDO DOS FATORES OPERACIONAIS DO PROCESSO ELETROLÍTICO NA REMOÇÃO DAS MICROALGAS	193
APÊNDICE G - ESTUDO DOS FATORES OPERACIONAIS DO PROCESSO ELETROLÍTICO ACOPLADO À ADIÇÃO DAS MICROALGAS PARA REMOÇÃO DE COBRE E NÍQUEL.....	196
APÊNDICE H - ESTUDO DA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS NI²⁺ NO EFLUENTE REAL.....	198

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água está sendo prejudicada por fontes de poluição diversas devido às consequências da ação do ser humano. Os problemas mais sérios de poluição referem-se aos efluentes industriais que, devido à grande variedade das atividades desenvolvidas pelas indústrias, podem apresentar em sua composição os mais variados tipos de substâncias das quais muitas são extremamente tóxicas e podem ter efeitos adversos sobre os seres vivos caso atinjam qualquer recurso hídrico (MIERZWA, 2002).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Administração Municipal - IBAM (2008) os dados referentes à geração de resíduos industriais no Brasil ainda são insuficientes; isso se deve, em parte, ao fato de que somente em 2002 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovou a Resolução N° 313, que dispõe sobre a obrigatoriedade do Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Já o relatório da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura - UNESCO (WWAP, 2018) afirma que 56% de toda a água doce captada no planeta se torna água residual. Entretanto, países de renda alta realizam o tratamento de aproximadamente 70% das águas residuais urbanas e industriais que produzem. Já em países de renda média-alta a proporção de tratamento cai para 38%, renda média-baixa para 28% e apenas 8% em países de baixa renda, sendo que somente 20% do total de água residuária é tratada, ou seja, 80% dos efluentes do mundo são despejados sem o devido tratamento em corpos de água (WWAP, 2018).

O setor industrial é responsável por uma série de impactos ambientais de acordo com sua forma de produção, obtenção de matérias-primas e de insumos utilizados. Algumas atividades industriais podem causar maiores impactos ao ambiente, dependendo do processo produtivo utilizado. Por consequência, o ambiente é alterado, muitas vezes de forma irreversível, tendo em vista a exploração, o beneficiamento e o potencial esgotamento de recursos naturais, sobretudo, não renováveis (BÓ; POSTAI; MUNARI, 2018).

O Brasil destaca-se no setor de joias folheadas, chamando a atenção por ser um dos principais produtores de semijoias da América Latina (VILELA; FERREIRA, 2008). Conforme dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM), o Brasil é o 14° colocado no ranking dos principais fabricantes de joias, sendo que as micro e pequenas empresas têm um papel relevante nessa produção (IBGM, 2005).

A indústria de folheados usa técnicas de galvanoplastia em seu processo produtivo. Há três polos importantes no Brasil: um localizado em Limeira, no Estado de São Paulo, com mais de 500 empresas (TOMAZELA, 2005); outro localizado em Guaporé, no

Rio Grande do Sul com 160 empresas e outro localizado em Juazeiro do Norte, no Ceará com 45 empresas. O principal polo é o da cidade de Limeira, que é considerada como a “capital dos folheados”, produzindo 35 toneladas de peças por mês, 60% das joias, semijoias e bijuterias do país (SINDIJOIAS, 2014).

A produção de joias folheadas é realizada por uma série de processos para o tratamento das superfícies das peças através do banho de metais, técnica conhecida como galvanização. De forma geral, a galvanização consiste no banho das peças em soluções eletrolíticas realizado em várias etapas, em condições de pH ácido ou alcalino; as peças brutas podem ser de materiais de baixo ponto de fusão como latão e de alto ponto de fusão, ou ligas metálicas pré-prontas. As peças em estado bruto geralmente apresentam menos brilho pois ainda não receberam o processo galvânico, também conhecido como “banho” de metais, como ouro e prata, em sua superfície.

As soluções eletrolíticas utilizadas nos banhos podem conter, de acordo com o seu perfil, metais pesados como níquel (Ni^{2+}) e cobre (Cu^{2+}). A tecnologia empregada nos processos de produção é ainda bastante limitada nesse tipo de indústria, sendo que grande parte do trabalho é manual ou, quando muito, mecanizado (SILVA, 2018; TRALDI, 2017).

Nesse contexto, a galvanoplastia gera um efluente contaminado que pode causar danos ao ambiente quando descartado sem o devido tratamento ou tratado de forma inadequada, com parâmetros acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina a concentração máxima presente dos metais tóxicos para determinadas atividades na Resolução Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), e retifica os limites de concentração máxima para o lançamento de efluentes industriais contaminados com diversos metais tóxicos na Resolução Nº 430/2011 (BRASIL, 2011), sendo de responsabilidade da fonte poluidora a adequação do resíduo antes do despejo.

O tratamento de efluentes domésticos e industriais em nível adequado constitui condição essencial para mitigar o efeito do lançamento de resíduos em corpos receptores, evitando o comprometimento de um possível manancial de abastecimento de água para consumo humano. De acordo com Petrinic *et al.* (2015) pode-se concluir que não existe uma única tecnologia capaz de remover todos os contaminantes em uma mesma etapa de tratamento. Portanto, a combinação de técnicas proporciona a obtenção de maiores eficiências do que se usadas isoladamente. Técnicas híbridas empregam a combinação de processos que podem resultar em redução de custos, diminuição do tempo de tratamento, diminuição da área necessária para construção de sistemas de tratamento, remoção eficiente de contaminantes entre outros benefícios.

Buscando-se aliar o crescimento econômico com a proteção ambiental através de estudos e desenvolvimento de alternativas que visem diminuir os impactos ambientais das atividades humanas, a utilização de organismos vivos no combate à degradação, remoção de poluentes e geração de renda cresceu nos últimos anos. Nesse contexto estão inseridas, por exemplo, as microalgas (GONÇALVES; PIRES e SIMÕES, 2017).

A possibilidade da aplicação combinada de biomassa microalgal e efluentes com presença de metais pesados típicos de efluentes de indústria de processos galvânicos surgiu como possibilidade de tratamento de efluentes ricos em microalgas e remoção de metais pesados de efluentes industriais, garantindo a melhoria da qualidade das águas.

2 JUSTIFICATIVA

O município de Juazeiro do Norte, localizado ao sul do estado do Ceará, a 558 Km da capital, Fortaleza, está inserido em uma região importante do Estado, com grande potencial de crescimento e concentração de um grande número de pessoas. O município possui um setor industrial emergente, onde o setor de folheados destaca-se nacionalmente. As empresas formais, mesmo esforçando-se para adequar seu processo galvânico às normas vigentes, ainda apresentam dificuldades em enquadrar-se na legislação no que diz respeito ao lançamento de efluentes; as empresas informais, cujas instalações são mais precárias em sua maioria, não realizam tratamento de seus resíduos químicos. Dessa forma, a descarga desse efluente de metal pesado deve receber bastante atenção devido à sua não biodegradabilidade e alta toxicidade.

De acordo com o Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará - IPECE (2016) apenas 37,24% do território de Juazeiro do Norte é atendido por rede coletora de esgoto; dessa forma, os sistemas de infiltração ainda são bastante utilizados. Diante disso, surgiu o interesse em investigar uma forma de tratamento para a água proveniente da lavagem das peças após aplicação do processo de galvanoplastia para que as empresas consigam enquadrar seus efluentes na legislação ambiental vigente.

Diante do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de solucionar o problema de descarte dos resíduos de uma indústria de produção de joias folheadas, podendo ser resumido como uma série de estratégias tecnológicas inovadoras que minimizam a emissão de poluentes, pois, cria alternativas para que estes sejam tratados adequadamente atendendo aos parâmetros exigidos pela legislação local. Diante disso, surgiu o interesse em investigar o uso dos processos eletrolíticos de modo a tratar a água proveniente da lavagem das peças, após aplicação do processo de galvanoplastia, acoplado ao potencial biorremediador da microalga *Chlorella vulgaris*.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados - LABPOA, vinculado ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, coordenado pelo Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, cujo foco é o desenvolvimento de pesquisas na área de Processos Oxidativos Avançados para testar a aplicabilidade em diversas matrizes. O LABPOA recebe alunos de graduação e pós-graduação além de alunos-estagiários de Escolas Técnicas Profissionalizantes do Estado do Ceará. Para realização das pesquisas são desenvolvidos reatores compactos para os testes de bancada e reatores em escala real para aplicação em

indústrias. Tais reatores são em sua maioria de acrílico transparente, sendo sua concepção realizada pelos próprios alunos e a idealização do circuito conversor para economia de energia elétrica nos experimentos feitos pelo Professor colaborador Dr. Eliezer Fares Abdala Neto. O APÊNDICE A resume algumas produções científicas desenvolvidas pelo grupo que constitui o LABPOA.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral testar a eficiência da remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa de efluente de lavagem de peças de uma indústria de galvanoplastia a partir da aplicação de tecnologias eletrolíticas acoplado ao uso de microalga *Chlorella vulgaris*.

3.2 Objetivos Específicos

Para um melhor entendimento, este trabalho foi dividido nas seguintes fases e seus respectivos objetivos específicos:

- a) Fase 1 - análise dos trabalhos desenvolvidos por meio de um levantamento bibliométrico utilizando as palavras-chave *electrocoagulation* e *biosorption*;
- b) Fase 2 - estudo da microalga *Chlorella vulgaris*:
 - avaliação dos eletrodos quanto à remoção de biomassa microalgal do meio e eletrodissolução da placa no meio;
 - investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico, tais como tempo de detenção hidráulica (TDH), tipo de corrente (contínua ou direta pulsada), tipo de fluxo (contínuo ou batelada), pH inicial, adição de eletrólito suporte e aplicação de agitação mecânica na eficiência de remoção da biomassa microalgal;
 - caracterização da biomassa microalgal seca pela técnica de infravermelho (FTIR); e
 - avaliação do percentual de remoção de biomassa microalgal e consumo energético do processo eletrolítico em escala laboratorial.
- c) Fase 3 - estudo da combinação da microalga com o processo eletrolítico:
 - caracterização da superfície das placas metálicas utilizadas como eletrodos;
 - concepção e construção do sistema experimental;
 - caracterização do efluente de uma indústria de galvanoplastia com base nos parâmetros concentração de íons cobre e níquel, condutividade e pH;
 - preparação de um efluente sintético contendo íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} ;
 - estudo do tipo de biomassa (*in natura* ou *desidratada*) considerando a

eficiência da remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} de um efluente sintético utilizando o processo eletrolítico em modo batelada;

- avaliação da relação volume efluente/volume de biomassa na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} ; e
- avaliação da relação volume efluente/volume de biomassa na remoção dos íons metálicos Ni^{2+} a partir do efluente real.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Levantamento bibliométrico

A bibliometria atua como uma ferramenta que permite ao pesquisador observar o estado da ciência e tecnologia através da análise da produção global de literatura científica em certo nível de especialização. Esta observação permite situar um cientista em relação à sua comunidade, uma instituição em relação a um país e este em relação ao resto do mundo. (OKUBO, 1997).

Os estudos bibliométricos envolvem a coleta de metadados da literatura científica, sua conversão, extração, verificação de duplicidade, análise descritiva e análise de rede. Pesquisas desse tipo ajudam a medir a produtividade científica dos autores, a taxa de crescimento anual das publicações, a análise de citações além de outras informações.

Para a realização de um estudo bibliométrico, a seleção da base de dados a ser utilizada deve ser criteriosa, mantendo-se compatibilidade dessa escolha com os objetivos da pesquisa e o alcance dos resultados.

A análise bibliométrica é realizada em um momento específico para representar uma imagem estática do campo naquele momento; ele pode dividir o intervalo de estudo em vários períodos para capturar o desenvolvimento do campo ao longo de uma série temporal (ARIA; CUCCURULLO, 2017).

Na coleta de dados, o arquivo que contém os dados bibliométricos é selecionado, filtrado e o conjunto de documentos básicos selecionado é exportado para conversão em informações válidas e claras (WALTMAN, 2016). Para a análise de dados, uma ou mais ferramentas de *software* bibliométrico ou estatístico são empregadas.

O método de visualização deve ser definido e usado nos resultados que serão mostrados posteriormente e então empregar o *software* de mapeamento apropriado.

Embora os métodos bibliométricos frequentemente revelem a estrutura de um campo de maneira diferente da classificação das revisões de literatura tradicionais, eles não são um substituto para uma extensa leitura no campo. O segundo, terceiro e quarto estágios são normalmente assistidos por *software* e incluem diferentes subestágios (ARIA; CUCCURULLO, 2017).

4.2 Galvanoplastia

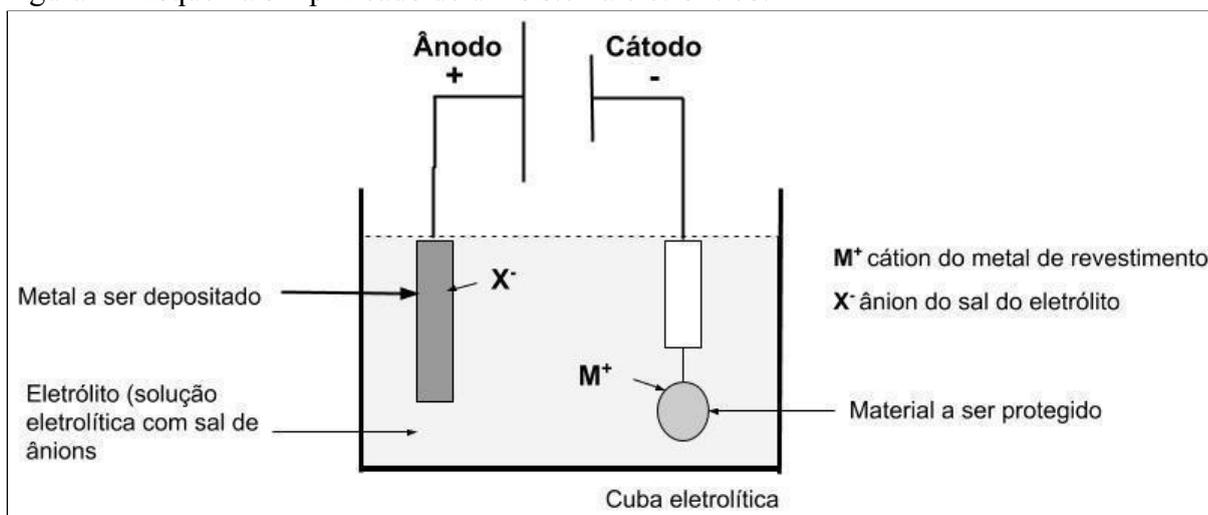
No Brasil, as indústrias de galvanoplastia são responsáveis pela geração de

milhares de empregos, diretos e indiretos. No entanto, a galvanização é um processo químico que produz grandes volumes de resíduos tóxicos e danosos ao meio ambiente. Os efluentes líquidos gerados na indústria galvânica provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos. A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo é composta, principalmente, por metais pesados (Zn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, etc)¹, cianetos, óleos, graxas e sólidos suspensos em níveis acima dos permitidos pelas legislações nacional e internacional (KOBYA *et al.* 2017; VAZ, 2009).

Os processos de galvanoplastia referem-se a uma técnica de revestimento de materiais condutores, ou não, por metais a partir de uma solução contendo íons destes metais e podem ter como foco principal proteger a superfície de substratos metálicos contra oxidações causadas por agentes agressivos ou, por outro lado, visar apenas o aspecto estético e decorativo do substrato (BOSCO *et al.* 2003). Também conhecido como eletrodeposição, este processo é comumente utilizado, por se obter um revestimento muito fino e, relativamente, livre de poros. Mesmo com uma camada bem fina, a proteção do material já é conseguida de forma adequada; esse processo é importante economicamente pois o metal eletrodepositado normalmente possui alto valor econômico. Utiliza-se, normalmente, a eletrodeposição para revestimentos com ouro, prata, cobre, estanho, níquel, cádmio, cromo e zinco. Nesse processo, o material a ser protegido é colocado como cátodo de uma cuba eletrolítica onde o eletrólito contém sal do metal a ser usado no revestimento; o ânodo será o metal a ser depositado conforme mostrado na Figura 1; a espessura da película e suas propriedades dependem da densidade da corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal base (cátodo) (NOGUEIRA, 2006).

¹ Zinco (Zn); cobalto (Co); cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb).

Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema eletrolítico.



Fonte: Adaptado de Nogueira (2006)

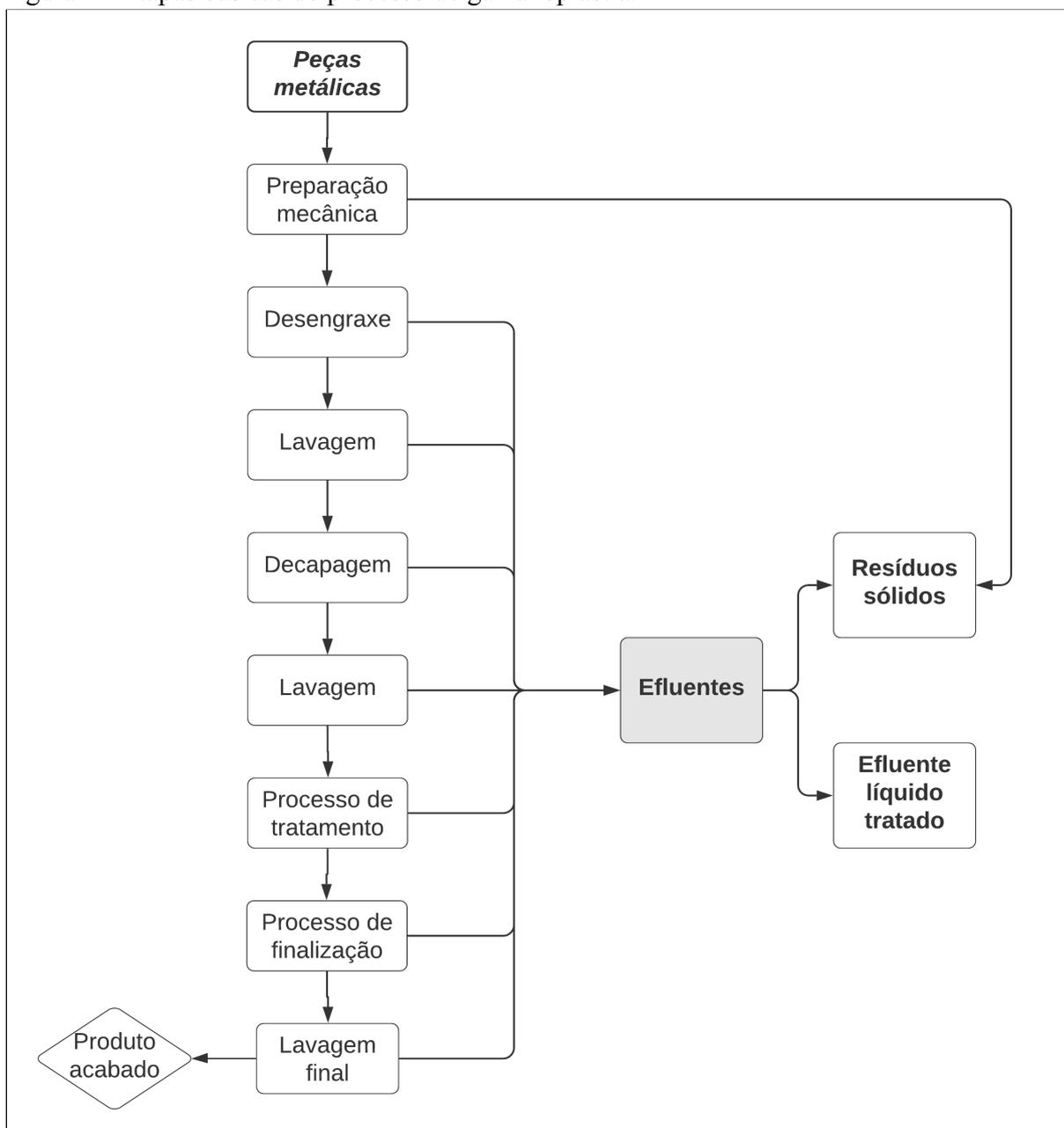
Vaz (2009) afirma que os efluentes líquidos gerados provêm das operações de limpeza das peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos. No intervalo entre cada uma dessas etapas faz-se necessária a lavagem das peças para evitar o arraste de solução eletrolítica entre os diferentes tanques onde ocorre a eletrodeposição; essa lavagem contém água, ácidos e ativantes (TELLES; COSTA, 2010).

A água é uma das principais matérias-primas para a indústria de galvanoplastia pois é base para todo o processo. Souza *et al.* (2008), estimam que a quantidade de água residual gerada mensalmente em uma empresa de galvanoplastia fique em torno de 10 m^3 .

A Figura 2 apresenta as etapas básicas de um processo convencional de galvanoplastia.

O tratamento convencional de efluentes da indústria de galvanoplastia é geralmente baseado em processos físico-químicos (PETRINIC *et al.* 2015), sendo o mais utilizado e eficaz no tratamento desse tipo de águas residuais.

Figura 2 - Etapas básicas do processo de galvanoplastia.



Fonte: Adaptado de Pernambuco (2001); Riani (2008).

Sharma *et al.* (2020) e Al-Shannag *et al.* (2015) comentam que diversas técnicas podem ser empregadas para o tratamento do efluente galvânico, dentre as quais citam-se precipitação, adsorção, bioadsorção, troca iônica e separação por membrana, porém tais métodos possuem vantagens e desvantagens e de forma resumida relacionamos no Quadro 1.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes galvânicos

Processo	Vantagens	Desvantagens	Fonte
Precipitação química e filtração	Disponibilidade dos agentes alcalinizantes e baixo custo	Processo de separação difícil e pouco efetiva na descontaminação; alta produção de lodo	Pereira Neto, 2008; Casarin, 2014; Wang <i>et al.</i> 2019
Troca iônica	Promove a recuperação do metal; sem geração de lodo	Resinas empregadas possuem custo elevado	Pallu, 2006
Osmose reversa	Remove grande quantidade de sais e íons metálicos	Alto custo das membranas e troca constante	Geankopolis, 2003
Tratamento eletroquímico	Equipamentos simples e fácil operação; tratamento de substâncias de difícil degradação; não usa produtos químicos; plantas compactas; alta eficiência;	Consumo de eletrodos; uso da eletricidade em determinados lugares pode ter custos elevados	Souza, 2012
Adsorção	Adsorventes convencionais	Não efetivo para alguns metais	Dias <i>et al.</i> 2019
Biossorção	Regeneração e possível reutilização do biossorvente; baixo custo;	Taxa de conversão lenta e dependente das condições climáticas	Nascimento <i>et al.</i> 2020; Dias <i>et al.</i> 2019
Evaporação	Efluente puro	Custo elevado e produção de lodo	Dias <i>et al.</i> 2019

Fonte: Adaptado de Volesky (2001).

A eletrocoagulação é uma alternativa ao processo de coagulação convencional principalmente pelo fato da simplicidade, do baixo custo e da menor produção de resíduo sólido, sendo este mais compacto, livre de novos contaminantes, sem odor e cor e menor tempo de residência. No entanto, um elevado consumo de eletricidade devido à formação de película de óxido sobre a superfície do eletrodo é um grande inconveniente desse processo porque a película de óxido funciona como um isolador elétrico. No geral, a eletrocoagulação tem amplo potencial para tratar diferentes tipos de efluentes (SHARMA *et al.* 2020).

4.3 Processo de produção de joias folheadas

Teixeira (2015) explica que o processo de fabricação de joias folheadas é de natureza eletroquímica e envolve a utilização de várias substâncias químicas. Entretanto, ao término do processo de recobrimento das peças, ocorre o desgaste do banho. É necessária, portanto, a sua substituição ou o enriquecimento (reposição) do meio reacional, que se dá pela adição de mais substâncias químicas.

O IBGM (2005) define joia folheada como a peça confeccionada com diversos materiais e coberta com metal nobre (em geral ouro, prata e ródio).

A produção de peças folheadas distingue-se pela produção em série (a sua viabilidade exige a produção em larga escala, dado o baixo valor agregado das peças individuais), desenvolvida por diversos formatos empresariais - oficinas, trabalho autônomo, empresas formais e informais.

Segundo Kliauga e Ferrante (2009), as matérias-primas utilizadas na produção de joias folheadas são as ligas de cobre (chamadas de ligas de alto ponto de fusão, que fundem entre 900 e 1.100°C) e as ligas de estanho (as ligas de baixo ponto de fusão, que fundem entre 180 e 300°C).

O processo de produção de joias folheadas poderá ser diferente em algumas empresas devido à tecnologia empregada. A utilização de mais equipamentos pode significar mudança no processo (ALBERTON, 2011).

Os efluentes gerados em uma indústria de joias folheadas podem ter sua origem nos seguintes pontos (VALENZUELA, 2008):

- a) extravasadores dos tanques de lavagem das peças retiradas dos banhos eletrolíticos, ácidos e alcalinos;
- b) descarga de fundo dos tanques, para a renovação completa dos banhos eletrolíticos;
- c) descarga dos lavadores de gases após saturação, para renovação da água de lavagem;
- d) respingos entre os tanques, por ocasião de transferência dos objetos de uma unidade para outra; e
- e) vazamento de tanques e canalizações.

Os resíduos líquidos provenientes dos processos de tratamento de superfície de metais podem ser agrupados basicamente em dois grupos principais: os concentrados e os diluídos. Os concentrados são descartados periodicamente e os diluídos são descartados,

geralmente de forma contínua, pois provêm das águas de lavagem das peças, águas de lavagem de equipamentos e do piso e de purgas de equipamentos, como por exemplo dos lavadores de gases.

Os efluentes líquidos galvânicos, geralmente, apresentam as seguintes características: possuem cor, alguns com temperatura superior à ambiente e emitem vapores, seus pHs geralmente atingem os extremos ácido ou alcalino; tem-se a presença de íons metálicos na forma de sais dissolvidos, proveniente dos banhos de recobrimentos das peças no processo de galvanização.

Os processos galvânicos utilizam uma grande quantidade de água nos banhos químicos para folheamento de joias (PEREIRA, 2009). Muitos metais são dissolvidos nesses banhos formando um efluente rico em íons metálicos. O método mais utilizado para o tratamento de efluentes da indústria galvânica é o de precipitação química por agentes alcalinos (LIU *et al.* 2016; MOREIRA, 2010). Tal método é eficaz do ponto de vista da remoção de íons; todavia, apresenta problema devido à grande quantidade de lodo galvânico que é gerado. Esses resíduos vêm se tornando um sério problema que a sociedade moderna enfrenta: seu descarte de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente contaminando mananciais de água e o solo devido às grandes cargas de poluentes secundários, inclusive metais pesados (KOBYA *et al.* 2017).

4.4 O problema dos metais pesados

A falta de tratamento adequado dos efluentes pode causar (TEIXEIRA, 2015):

- a) lesões no sistema de tratamento biológico de esgotos da região e consequentes problemas no seu gerenciamento;
- b) prejuízos aos recursos hídricos, por contaminação grave em virtude de cianeto, metais pesados, entre outros contaminantes; e
- c) extermínio de ecossistemas aquáticos.

Os metais são considerados, dentre as espécies químicas, os que mais apresentam riscos ao ambiente e ao organismo humano, pois alguns são extremamente tóxicos em baixas concentrações, além de poderem ser bioacumulados (SILVA, 2013).

Quando o efluente sem tratamento é lançado nos rios, os metais pesados presentes nesse efluente são absorvidos e acumulados pelos organismos vivos presentes no meio aquático tornando-se uma fonte de contaminação para o homem; alguns metais são necessários para o crescimento da vida biológica, no entanto, a presença em quantidades

excessivas pode interferir em muitos usos da água devido à sua toxicidade (METCALF e EDDY, 2016).

Alguns metais pesados têm sido uma das principais ameaças à saúde humana e à segurança ambiental em todo o mundo porque são altamente tóxicos, não são biodegradáveis e tendem a se acumular em tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar (ZHOU *et al.* 2018).

Metais pesados são assim denominados por possuírem densidades altas em comparação a outros metais; é um termo bastante utilizado nos dias de hoje e, geralmente, está associado a substâncias tóxicas que podem gerar inúmeros problemas ambientais, porém, apesar de ser um termo muito comum e conhecido internacionalmente, não há um consenso universal para a sua definição.

4.4.1 Cobre

O Cobre, do latim *cupprum*, consiste em um elemento químico que na Tabela Periódica está representado pelo símbolo Cu possuindo número atômico 29 e massa atômica 63,6, na temperatura ambiente encontra-se no estado sólido (SUN *et al.* 2015).

Conforme Rodrigues, Silva e Guerra (2012), o cobre pode ser encontrado na natureza em diferentes formas de compostos minerais, tais como sulfeto de cobre (CuS), sulfeto de cobre II e ferro II (CuFeS₂), sulfato de Cobre II penta-hidratado (CuSO₄.5H₂O), dentre outros, sendo que a principal fonte desse metal é o minério calcopirita (CuFeS₂), também podendo ser encontrado em outros minérios como sulfetos e carbonatos. (GOYER e CLARKSON, 2001; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

O cobre, que atua em diversos processos no organismo, é um metal essencial e desempenha papel fundamental na síntese de enzimas e no desenvolvimento dos ossos e tecidos, mas em concentrações atípicas pode causar a disfunção intestinal, seguida de náusea, vômito e dor abdominal (da ordem de 10 mg/kg a depender da espécie em questão) (CAROLIN *et al.* 2017; SAAD *et al.* 2018).

É importante para o metabolismo animal (LEMOS *et al.* 2008), seu consumo diário em adultos varia entre 0,9 e 2,2 mg e a ingestão em crianças tem sido estimada em 0,6-0,8 mg/dia (GOYER e CLARKSON, 2001). A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte; é conhecido por promover desordens nos níveis de ferro e causar danos nas membranas celulares, além de se acumularem no fígado, cérebro e pâncreas de diversos

animais e dos seres humanos (LEMOS *et al.* 2008).

O cobre é um dos metais mais importantes usados nas indústrias de eletrodeposição, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas, tornando essas atividades as principais fontes de contaminação antropogênica por cobre (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU e VELAN, 2006).

De acordo com Melo *et al.* (2013), quando o cobre está presente em sistemas cujo pH é acima do 5,5 este metal começa a precipitar na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. À medida que o pH aumenta, ocorre a formação de ânions solúveis, devido a dissolução dos hidróxidos.

4.4.2 Níquel

Estima-se que, na crosta terrestre, o níquel não exceda a proporção de 0,01 %, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Os seus principais minérios são aqueles que contêm sulfetos e silicatos. Elemento de número 28 e peso atômico 58,7 u.m.a, foi descoberto no ano de 1751 e seu nome tem origem na palavra alemã, *kupfernickel*, que significa falso cobre devido à semelhança com esse outro metal (LEMOS *et al.* 2008).

Em geral, aproximadamente 65% do níquel consumido são empregados na fabricação de aço inoxidável, 12% em superligas de níquel enquanto 23% são repartidos na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição. Como mencionado, além de ser utilizado na fabricação de moedas, também é utilizado na fabricação de bijuterias, joias, tesouras, pregos, canetas, pinças, enfim, uma infinidade de produtos que são utilizados diariamente (LEMOS *et al.* 2008). Por exemplo, ele é uma das camadas-base na galvanoplastia do cromo, além de ser utilizado também como catalisador em reações de hidrogenação para a fabricação de margarina a partir de gorduras vegetais líquidas (RAULINO, 2011).

Aos seres humanos, o níquel, pode provocar problemas graves, tais como a dermatite, a sensibilização alérgica, e os danos nos pulmões e no sistema nervoso. Também é conhecido por seu potencial cancerígeno (SEOLATTO *et al.* 2007).

Melo (2015) afirmou que entre os pHs 1,0 e 6,0 a fração de íons Ni II livre é superior às outras frações, começando a decrescer após o pH 6, formando hidróxidos solúveis.

4.5 Legislação Ambiental

Atualmente a legislação brasileira apresenta algumas normas que tratam sobre os limites máximos permitidos para determinados parâmetros que devem ser obedecidos e são regularmente fiscalizados pelos órgãos ambientais competentes.

Em maio de 2011 foi lançada a Resolução de Nº 430, CONAMA 430/2011, dispondo sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes estabelecendo os limites máximos para os diferentes poluentes nos corpos d'água (BRASIL, 2011), alterando apenas parcialmente e complementando a Resolução de Nº 357 CONAMA 430/2005 a qual “dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes” (BRASIL, 2005). Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nas normas ambientais vigentes.

A Tabela 1 informa as máximas quantidades permitidas por órgãos e agências nacionais e internacionais para o lançamento dos metais pesados cobre e níquel (KURNIAWAN *et al.* 2006).

Tabela 1 - Quantidades máximas permitidas para lançamento de efluente com presença de íons de cobre e níquel no meio ambiente (mg.L^{-1}).

Órgãos/Agências	Cobre (Cu^{2+})	Níquel (Ni^{2+})
EPA ^a (USA)	0,25	0,20
EPD ^b (Hong Kong SAR)	0,05 - 4,0	0,1 - 4,0
PCD ^c (Thailand)	2,00	1,00
CONAMA 430/ 2011 (Brasil)	1,0	2,0
COEMA 02/2017 (Ceará)	1,0	2,0

Fonte: Adaptado de Kurniawan *et al.* (2006).

a *Environmental Protection Agency* (EPA), USA; b *Environmental Protection Department* (EPD), Hong Kong SAR; c *Pollution Control Department* (PCD), *The Ministry of Natural Resources and Environment*, Thailand

4.6 A produção de joias folheadas em Juazeiro do Norte

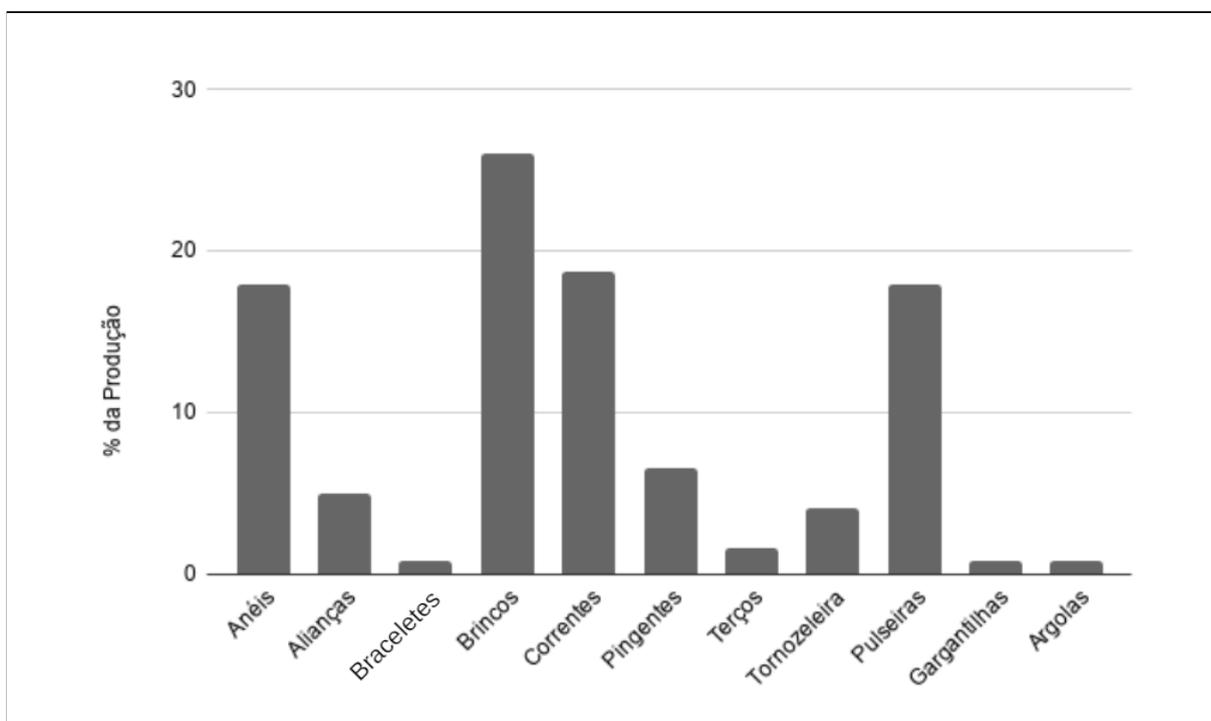
A cidade de Juazeiro do Norte (CE) localizada no semi-árido nordestino, região sul do estado do Ceará, maior cidade da região do Cariri, aparece como o terceiro maior polo produtor de joias e folheados do Brasil. A quantidade de empresas informais supera o número de empresas formais, estimando-se que para cada empresa formal existem quatro informais em Juazeiro do Norte. É atualmente o segundo setor em importância no município, vindo atrás apenas do de couro e calçados (IBGM, 2005).

As atividades de produção de bijuterias e folheados tiveram início em 1893 com incentivos do Padre Cícero que atraía devotos à cidade e estimulava-os a se envolverem com atividades produtivas como confecções e fabricação de peças (correntes, anéis, brincos). A fabricação tomou impulso por volta de 1910 com o aumento das romarias. Porém, o setor de folheados teve seu auge nas décadas de 50 e 60, ainda com a produção de forma artesanal. Nesse período, Juazeiro do Norte era responsável por cerca de 50% da produção nacional de folheados (CRUZ, 2001).

O surgimento de uma nova geração de empresários, nos anos 90 investiram em novas máquinas e em capacitação da mão-de-obra impulsionando esse setor de maneira considerável na região. De acordo com Costa; dos Santos; Tavares (2008), o setor de folheados da Região Metropolitana do Cariri apresenta “[...] 40 empresas formais e cerca de 250 informais, empregando perto de 4.000 pessoas, garantindo um faturamento anual de 60 milhões de reais na venda de 30 toneladas/mês de produtos, desde o produto bruto até folheados de ouro e prata”.

De acordo com Cordeiro (2015) e Fernandes (2005) os principais produtos fabricados na aglomeração de folheados na região de Juazeiro do Norte são brincos, correntes, anéis, pulseiras e pingentes, conforme demonstrado no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Tipos de produtos fabricados na produção de joias e folheados na região de Juazeiro do Norte.



Fonte: Cordeiro (2015).

4.7 Tratamento convencional de efluentes das indústrias de joias folheadas em Juazeiro do Norte

Teixeira (2015) afirma que as indústrias de Juazeiro do Norte, como as demais indústrias de joias folheadas, usam o método de precipitação química com hidróxido de sódio para diminuir a quantidade de íons metálicos nos efluentes gerados. Devido a esse procedimento, as indústrias também têm armazenados em suas instalações uma quantidade muito expressiva de lodo galvânico.

A Figura 3 mostra um sistema implantado em uma indústria de joias folheadas, em Juazeiro do Norte, composto uma cisterna com aproximadamente 5.000 L de capacidade e onde o efluente gerado é armazenado após os processos eletroquímicos, duas bombas destinadas à agitação aeróbia e bombeamento do efluente, uma caixa reatora e um conjunto de torneiras dosadoras e filtros de lona.

Figura 3 - Estação de Tratamento de Efluentes implantada em indústria de joias folheadas na cidade de Juazeiro do Norte.



Fonte: Souza *et al.* (2012).

A empresa visitada por Souza *et al.* (2012) está atualmente abarrotada de borra metálica ocupando espaços que poderiam ser destinados a uma atividade útil e produtiva.

A Figura 4 apresenta uma outra empresa que realiza os procedimentos de tratamento e destinação do resíduo. Tal empresa também utiliza o método de precipitação química com hidróxido de sódio para diminuir a quantidade de íons metálicos nos efluentes gerados e o sólido obtido é enviado para aterro industrial.

Figura 4 - (a) Tratamento de água servida no processo de folheação em uma indústria de Juazeiro do Norte e (b) armazenamento de resíduos.



(a)



(b)

Fonte: Cordeiro (2015).

Mesmo que algumas indústrias atendam às exigências da legislação no que diz respeito ao descarte de seus resíduos, ainda ocorrem problemas ambientais na atividade de folheação na região, principalmente na etapa da galvanoplastia, como citado por Leite *et al.* (2013), que identificaram a presença de metais pesados em trinta e seis amostras analisadas nas águas da bacia do Rio Salgado, Juazeiro do Norte. Os autores identificaram níveis muito elevados de concentração de níquel (Ni), que é um contaminante bastante nocivo ao homem, detectando ainda lançamentos pontuais de contaminantes como cromo e cádmio. Os autores ainda afirmam que a contaminação advém da presença de unidades clandestinas ou informais, visto que a regularização das unidades do segmento requer o acompanhamento da Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos - COGERH, e existência de estação de tratamento de águas. Assim, a contaminação é atribuída ao descarte inadequado de resíduos e/ou de águas utilizadas. Dessa forma, o descarte inadequado dos resíduos gera externalidades negativas à comunidade em geral, podendo prejudicar o meio ambiente e a população.

4.8 Biorremediação de metais

Novas tecnologias são necessárias para reduzir a concentração de metais na natureza, com custos aceitáveis, minimizando o volume químico e com alta eficiência no tratamento dos efluentes diluídos. Um dos processos que se enquadra melhor nesses objetivos é a biossorção. O método em questão é capaz de remover passivamente metais pesados de efluentes contaminados a partir de biomassas abundantes na natureza (MOREIRA, 2008; SEOLATTO *et al.* 2007; DINIZ; VOLESKY, 2005; DUTA, 2001).

Biorremediação é um processo de tratamento no qual a biomassa de organismos vivos como bactérias (GUO *et al.* 2010), fungos (SINGH, 2006), plantas (VIDALI, 2001), algas e microalgas (OLGUÍN, 2003) e até organismos geneticamente modificados (EZEZIKA; SINGER, 2010), são utilizados tecnologicamente para remover (remediar) ou reduzir poluentes no ambiente. Segundo Yakubu (2007), o termo biorremediação pode ser definido como um processo biotecnológico no qual se utiliza o metabolismo de microrganismos para a eliminação rápida de poluentes, com o objetivo de reduzir sua concentração a níveis aceitáveis, transformando-os em compostos de baixa toxicidade. A Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA) define biorremediação como “o processo de tratamento que utiliza a ocorrência natural de microrganismos para degradar substâncias toxicamente perigosas, transformando-as em substâncias inócuas”. Outro órgão, o *American Heritage Dictionary of the American Language*, adota a seguinte definição: o uso de agentes biológicos como bactérias e plantas, para remover ou neutralizar contaminantes do solo e da água (MARTINS; PARDO; BOAVENTURA, 2005).

Os microrganismos são os componentes vivos mais antigos do planeta (JIANG *et al.* 2018). As relações entre microrganismos e metais remontam ao início dos tempos. Na verdade, além do uso de vários metais nas atividades humanas, os microrganismos sempre foram confrontados com a presença de metais na crosta terrestre. Os primeiros organismos vivos, portanto, tiveram que adquirir mecanismos para resistir ao estresse gerado pela presença de vários elementos metálicos potencialmente tóxicos. (BERTIN, 2019).

Kumar *et al.* (2015) explicam que as tecnologias de biorremediação têm um potencial promissor. Em geral, as tecnologias de remediação biológica podem envolver: i) biossorção que compreende um processo metabolicamente passivo (em que a quantidade de contaminantes que um sorvente pode remover depende do equilíbrio cinético e da composição da superfície celular do sorvente); aqui, o poluente pode ser adsorvido na estrutura celular e ii) bioacumulação, que é um processo metabólico ativo impulsionado pela energia de um organismo vivo e requer respiração onde os contaminantes absorventes são transferidos para dentro da superfície celular. Essas tecnologias biológicas compreendem técnicas de baixo custo e alta eficiência para remoção de metais pesados presentes em soluções diluídas, e também podem envolver regeneração; além disso, eles podem fornecer a recuperação de metal.

O acúmulo e concentração de poluentes de soluções aquosas pelo uso de materiais biológicos (como biomassa vegetal, polímeros, por exemplo, quitosana, taninos, ou biomassa microbiana), facilitando a recuperação e / ou descarte ambientalmente aceitável do poluente, é

denominado como “biorremocão” (WILDE; BENEMANN, 1993). No entanto, a capacidade de remoção pode ser afetada por fatores como: i) características do íon metálico (peso atômico e valência), ii) condições ambientais (pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, concentração de biomassa) e iii) a natureza do bioissorvente, que pode determinar diferenças de seletividade e afinidade para íons metálicos; aqui, o tipo e as espécies de organismos, as condições de crescimento, o estado fisiológico e a idade celular podem afetar o mecanismo de ligação do metal (WANG *et al.* 2019; CHEN; WANG, 2008; PERPETUO; SOUZA; NASCIMENTO, 2011).

Kumar *et al.* (2015) afirmaram que várias pesquisas têm enfatizado globalmente as vantagens do uso de microalgas na bioissorção de metais como a rapidez de absorção do metal, economia de tempo e energia, processo ecologicamente correto, amigável ao usuário, possibilidade de produção de biomassa durante todo o ano, facilidade de manuseio, reciclável / reutilizável, baixo custo, taxa de crescimento mais rápida (em comparação com plantas superiores), alta eficiência, grande relação superfície/volume, capacidade de ligar até 10% de sua biomassa, alta seletividade (o que melhora seu desempenho), sem geração de resíduos tóxicos, sem necessidade de síntese, pode ser aplicado em sistemas em batelada ou contínuos e ainda aplicabilidade em águas contendo altas concentrações de metal ou níveis relativamente baixos de contaminantes (MONTEIRO *et al.* 2013).

De acordo com Derner *et al.* (2006), as microalgas são microrganismos classificados como eucarióticos ou procarióticos fotossintetizantes que podem ser encontrados em ambientes marinhos, de água doce e terrestre. Esses microrganismos podem ser também autotróficos, ou seja, a fonte de carbono para que ocorra a fotossíntese é o gás carbônico (CO₂). Já nas espécies que se reproduzem heterotroficamente, as fontes de carbono e nutrientes devem ser introduzidas ao meio (MUTANDA *et al.* 2011).

O uso de microalgas para o tratamento de efluentes ganhou recentemente, interesse mundial, pois além de tratar o efluente, confere a possibilidade de transformar um passivo ambiental em fonte de produtos valorados (PIRES *et al.* 2013).

Monteiro *et al.* (2013) justificam particularmente a valorização das microalgas (biomassa viva e não viva), revelando que elas auxiliam na remoção notável de metais mesmo em baixos níveis de contaminantes. Além de possuir maior eficácia de remediação de metais pesados, as microalgas permitem a fácil recuperação de metais envolvendo alguns produtos químicos de dessorção simples. A biomassa de algas vivas precisa de nutrientes e condições ambientais mínimas, enquanto a biomassa morta não requer nutrientes ou oxigênio específicos; além disso, eles também poderiam remover metais pesados de soluções de metais

múltiplos (FIGUEIRA *et al.* 1999; RAJAMANI *et al.* 2007).

As microalgas têm capacidade de remover da água: compostos orgânicos perigosos, transformando-os em substâncias menos perigosas (LUAN *et al.* 2006; WARSHAWSKY *et al.* 2002); metais pesados, através de bioabsorção (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003); e nutrientes, particularmente nutrientes com azoto e fósforo na sua composição (PARK *et al.* 2010; WILKIE; MULBRY, 2002).

De acordo com de-Bashan; Bashan (2010), as afinidades de microalgas por metais polivalentes ajudam a estabelecer sua aplicação potencial na biorremediação de águas residuais contendo íons metálicos dissolvidos; *Chlorella* é um dos gêneros de microalgas bastante escolhida para remoção de metais. Mennaa; Arbib e Perales, (2019) demonstraram que o tratamento de efluentes por microalgas é tecnicamente possível em escala laboratorial e Arbib *et al.* (2017) em escala piloto.

De acordo com Esteves (2011), as microalgas podem ser encontradas naturalmente em recursos hídricos degradados pelo enriquecimento de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, que produzem profundas modificações qualitativas e quantitativas nas comunidades aquáticas, nas condições físicas e químicas do meio, tornando a água imprópria ao consumo humano, e aumentando a incidência de florações de microalgas e cianobactérias.

A remoção de algas do efluente final de sistemas de tratamento de esgotos é exigência frequente dos órgãos de controle ambiental no Brasil, sobretudo nas regiões propícias à eutrofização e em áreas urbanizadas. Por isso diversas tecnologias de polimento deste tipo de efluente foram desenvolvidas e objetiva principalmente a remoção de algas (OLIVEIRA; GONÇALVES, 1999).

Zeng *et al.* (2015) afirmaram que o tratamento convencional das águas residuais continua lançando no ambiente concentrações elevadas de vários tipos de compostos iônicos, tais como o fósforo, o nitrogênio e os íons metálicos. Estes compostos podem ser absorvidos por células de microalgas provenientes de águas residuais para produzir biomassa. Gêneros como *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Desmodesmus*, *Oscillatoria*, *Arthrospira*, *Spirulina*, *Nannochloris*, *Botryococcus*, *Phormidium* e *Nannochloropsis* demonstraram ter o potencial de remover altas concentrações dessas espécies químicas (KOMOLAFE *et al.* 2014; ZHOU *et al.* 2011; HERMANDEZ *et al.* 2014; JIANG *et al.* 2011; LIN *et al.* 2007). Além disso, as microalgas contêm proteínas, lipídios e ácidos graxos como componentes da membrana; devido à presença desses compostos, possuem nas paredes de suas células grupos funcionais como amino, hidroxila, carboxila e sulfato, que podem atuar como locais de ligação,

principalmente de metais como Hg, Cd, Zn, Au, Ag, Co, Mn, Cs, Ni, Fe, Cu e Cr nas suas células (AKHTAR; IQBAL; IQBAL, 2004; MONTEIRO; CASTRO; MALCATA, 2010; RATH, 2012). E ainda, o uso direto de águas residuais como fonte de água e/ou nutrientes traz uma vantagem econômica adicional por meio de compensações de custos de tratamento de águas residuais.

Antelo *et al.* (2010) realizaram um levantamento sobre a importância econômica, nutricional e ecológica feita acerca das microalgas. O Quadro 2 mostra algumas vantagens e desvantagens do uso das microalgas sob diversos aspectos.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens do uso de microalgas em processos biotecnológicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Tempo de duplicação muito curto; - Meio de cultivo barato (podem ser usadas águas residuais); - Pode ser fornecido como alimento para aquicultura; - Absorve o CO₂ à medida que cresce e ajuda na limpeza do meio ambiente; - Pode ser cultivada em terras não aráveis; - Pode ser cultivada em grande ou em pequena escala; - Nova fonte de combustível pode ser obtida (a capacidade para produzir H₂ a partir de água); - Águas residuais podem ser purificadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elas podem facilmente crescer em qualquer aquário; - Quando as algas estão ligadas a um sistema, produz metano que é misturado com as fontes de água; - Risco de contaminação bacteriana ao cultivar culturas puras de algas; - As altas temperaturas são uma séria ameaça ao sistema de cultivo de lagoas abertas; - Devido ao grande crescimento de algas na superfície dos lagos, a obstrução da luz faz esta não atingir plantas aquáticas e outras espécies que estão sob a água.

Fonte: Enamala *et al.* (2018).

4.8.1 Uso de Microalgas na biorremediação de efluentes com presença de metais pesados

Conforme Leong; Chang (2020), há uma tendência emergente de emprego de microalgas na biorremediação de metais pesados devido a vários benefícios, incluindo disponibilidade abundante, baixo custo, excelente eficiência de remoção de metal e natureza ecológica. As microalgas apresentam características biológicas notáveis, como alta eficiência fotossintética e estrutura simples, têm a capacidade de crescer bem em condições ambientais

extremas, como presença de metais pesados, alta salinidade, estresse nutricional e temperatura extrema. Cameron; Mata; Riquelme (2018) justificam o emprego emergente de microalgas na biorremediação de metais pesados tóxicos devido à sua alta afinidade de ligação, abundância de sítios de ligação e grande área de superfície. Além disso, tanto as células vivas quanto a biomassa não viva de microalgas podem ser empregadas como bioabsorventes. Além de excelente capacidade de remoção e sendo ecologicamente correta, a biorremediação de metais pesados usando microalgas tem os benefícios de um processo robusto e simples, falta de restrição de toxicidade, taxa de crescimento rápido em comparação com plantas superiores, bem como formação de produtos de valor agregado, como biocombustíveis e fertilizantes (ABINANDAN *et al.* 2019; BALAJI *et al.* 2016). O estresse oxidativo induzido por metais pesados aumenta o conteúdo lipídico das microalgas (UPADHYAY *et al.* 2016). Além disso, microalgas também podem ser empregadas para a recuperação de íons de metais preciosos, como tálio, prata e ouro (BIRUNGI; CHIRWA, 2015; JAAFARI; YAGHMAEIAN, 2019).

4.9 Métodos Eletroquímicos

O processo eletroquímico em sistemas aquosos foi explicado por Lin; Shyu e Sun (1998); Kobya *et al.* (2006) e Ghernaout (2020) como sendo a coexistência de três processos principais: eletrocoagulação, eletroflotação e eletrooxidação. Em Maia (2014) é explicado que quando é passada uma corrente elétrica direta por uma solução, diversos processos ocorrem no interior da célula eletrolítica tais como, floculação, flotação, oxidação, cloração, precipitação, eletrólise, clarificação, separação iônica, ozonização, desinfecção dentre outros.

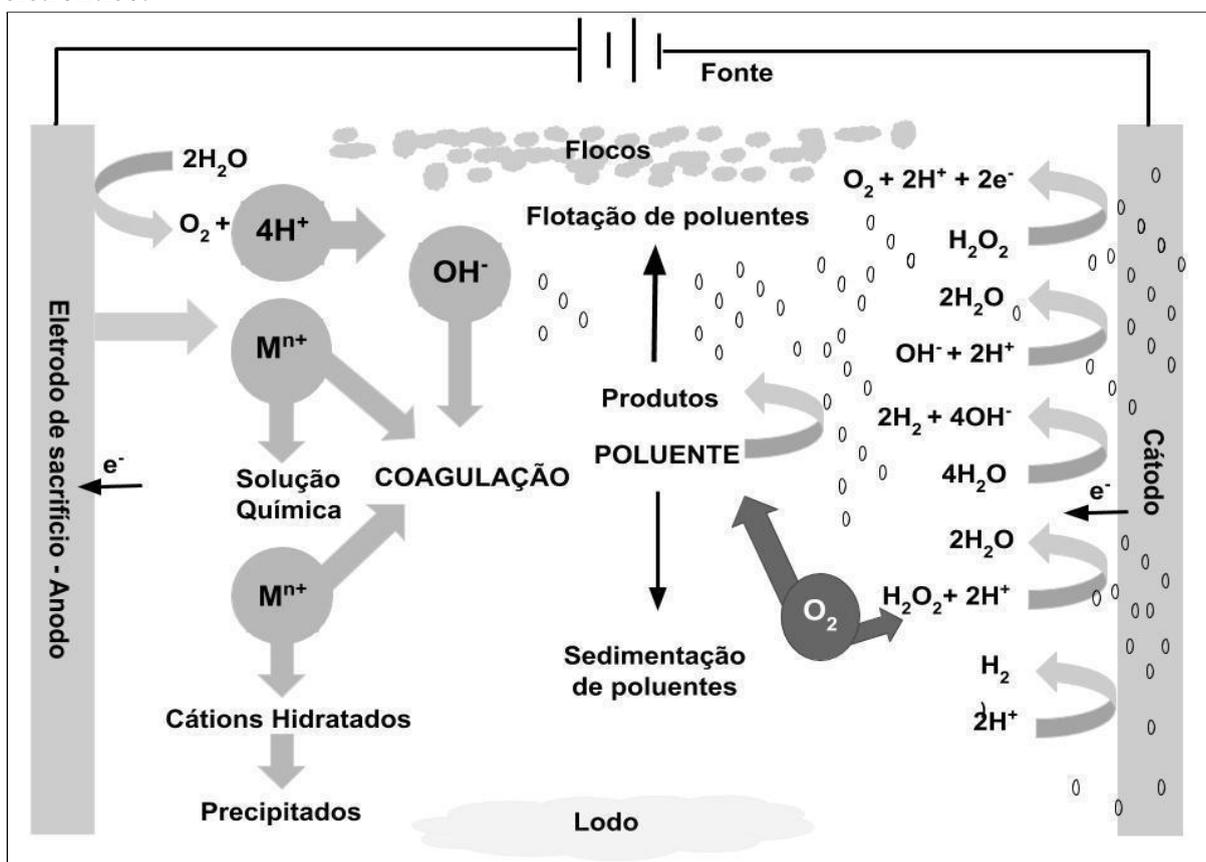
A eletrocoagulação (EC) consiste em um processo de desestabilização das moléculas presentes no líquido a ser tratado, através da diferença de potencial elétrico aplicado aos eletrodos, como consequência, espécies catiônicas são geradas pelo ânodo, reagindo com os colóides da solução a ser tratada, flotando em forma de hidróxidos (TAUCHERT, 2012).

Nesse processo, o coagulante é gerado *in situ* por oxidação de um ânodo de metal, através da aplicação de uma corrente elétrica em meio aquoso (PULKKA *et al.* 2014).

O processo de eletrocoagulação pode ser dividido em três etapas (SILVA, 2002), a primeira delas é a formação do agente coagulante pela eletrodissolução do metal dissolvido (M^+) no ânodo de sacrifício e a hidroxila (OH^-) proveniente da eletrólise da molécula de água (H_2O), onde ocorre a neutralização das cargas superficiais que ocasiona a desestabilização das partículas e a quebra de emulsões (eletrocoagulação) dos poluentes. Os flocos de hidróxido

gerados eletroquimicamente desestabilizam e agregam os poluentes presentes nas águas residuais e então flutuam com o auxílio de bolhas de gás hidrogênio produzidas no cátodo (EL-ASHTOUKHY *et al.* 2020) ou sedimentam na forma de precipitados de hidróxido de metal amorfo (CAÑIZARES *et al.* 2006). Na segunda etapa ocorre a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos formados que dão origem aos flocos (eletrofloculação). Simultaneamente ocorre a geração de micro-bolhas de gás oxigênio (O_2) no ânodo e de gás hidrogênio (H_2) no cátodo, que sobem à superfície colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carreando por arraste as partículas e impurezas em suspensão no meio promovendo dessa forma a clarificação do efluente. A Figura 5 mostra de forma esquemática os principais fenômenos ocorridos durante o processo eletrolítico.

Figura 5 - Ilustração esquemática das principais reações ocorridas durante o processo eletrolítico.



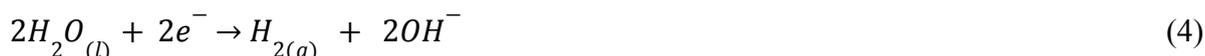
Fonte: Adaptado de Ghernaout (2020); Holt *et al.* (2002).

O processo eletrolítico aplica a teoria da separação de fases para eliminar os contaminantes e tratar a água (BOCOS *et al.* 2016). As principais reações com o metal M estão descritas nas equações (1) a (5) (MOLLAH *et al.* 2004):

No ânodo, o metal é oxidado em cátions:



No cátodo:



Nas equações (1) e (3), n é o número de elétrons transferidos no processo de dissolução anódica por mol de metal.

No cátodo: a água é reduzida a gás hidrogênio e ânions hidroxila.



A tecnologia eletroquímica tem mais de 100 anos e foi apenas nas últimas duas décadas que sua aplicação atraiu importante atenção da academia e da indústria (GHERNAOUT, 2020).

4.10 Vantagens e desvantagens dos processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada estão surgindo como uma opção viável para o tratamento de água e esgoto. As principais vantagens no uso da eletrocoagulação são listadas a seguir (CHAPLIN, 2018; CRIADO *et al.* 2020; SYAM BABU *et al.* 2020; ZALESCHI *et al.* 2012; KIM *et al.* 2002; JUTTNER; GALLA; SCHMIEDER, 2000; HAKIZIMANA *et al.* 2017):

- a) o principal apelo dessa tecnologia é que as células eletroquímicas não precisam da adição de reagentes químicos e, em vez disso, produzem espécies oxidantes pelas reações que ocorrem na superfície do ânodo, o principal reagente utilizado é o elétron, que é um reagente limpo;
- b) numerosos estudos validaram a eficácia do uso do processo eletrolítico para uma ampla gama de fluxos de resíduos, como águas residuais de tintas automotivas, águas residuais de lavanderia, efluentes contendo metais pesados, água salina e efluentes têxteis;

- c) o tratamento de águas residuais pelo processo eletrolítico é 10 a 15% mais eficiente, o lodo gerado no processo é menor em comparação com a coagulação química;
- d) pode ser usado para recuperação de produtos valiosos de águas residuais;
- e) o processo pode ser ampliado para escalas piloto bem como à escala industrial;
- f) facilidade de controle e operação;
- g) os sistemas são compactos;
- h) sua eficiência não depende da temperatura do efluente;
- i) tempo de detenção do tratamento eletroquímico é bastante inferior em relação a vários outros tipos de tratamento biológico, que variam desde algumas horas, até vários dias, conforme o processo utilizado, lodos ativados, decantadores, filtros, digestores ou lagoas de estabilização;
- j) combina oxidação, coagulação, floculação e precipitação em um mesmo processo; e
- k) a energia solar pode ser usada como alternativa de alimentação do sistema.

No entanto essa técnica também apresenta algumas desvantagens como (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; HAKIZIMANA *et al.* 2017; SYAM BABU *et al.* 2020):

- a) necessidade de troca periódica de eletrodos;
- b) exigência de uma condutividade elétrica mínima do meio;
- c) se houverem compostos orgânicos presentes em solução, há a possibilidade de formação de compostos orgânicos clorados tóxicos;
- d) necessidade de manutenção;
- e) a substância gelatinosa pode se dissolver se mantivermos por muito tempo sem separação;
- f) passivação do eletrodo ao longo do tempo; e
- g) o uso da eletricidade pode ter um custo elevado em algumas localidades.

4.11 Parâmetros de operação do processo eletrolítico

A eficácia do processo eletrolítico depende de vários parâmetros, incluindo tempo de operação, pH, densidade de corrente, material do eletrodo, dentre outros (DARBAN *et al.* 2020).

4.11.1 Tempo de processo

De acordo com Darban *et al.* (2020), ao aumentar o tempo de processo a eficiência de remoção é aumentada ao máximo e, em seguida, conduzida a uma taxa constante. O número de hidróxido de metal gerado aumenta com o aumento do tempo de eletrólise.

Embora o aumento adicional do tempo resulte em um aumento na eficiência de remoção dos poluentes, isso não seria aplicado devido ao alto consumo de energia e eletrodo. Considerando o custo e a eficiência do tratamento, o tempo de reação ideal é citado nas literaturas como sendo de 20 a 30 minutos normalmente (KOBAYA *et al.* 2006; MALAKOOTIAN; MANSOORIAN; MOOSAZADEH, 2010; XU; ZHU, 2004).

4.11.2 pH inicial do efluente

Darban *et al.* (2020) afirmam que um dos principais parâmetros para a remoção de contaminantes no processo eletrolítico é o pH. Ao criar condições alcalinas e alterar o pH, são produzidos hidróxidos de metal, o que aumenta a eficiência de remoção de contaminantes. O desempenho do processo é afetado pelo pH da água ou de águas residuais na eletrocoagulação (AVSAR; KURT; GONULLU, 2007), bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos.

Cada processo eletrolítico deve ser estudado de maneira isolada pois, para cada tipo de água residual, o processo varia em termos de um pH inicial ótimo, alguns tipos de águas residuais alcançam eficiência no processo eletrolítico ideal em pH inicial ácido, como citado nos trabalhos de Bashir *et al.* (2019) e Dimoglo *et al.* (2019) sobre águas residuais de lavanderia, Changmai; Pasawan; Purkait (2019) sobre águas residuais oleosas e Reilly *et al.* (2019) em águas residuais de processamento de laticínios. Por outro lado, alguns processos eletrolíticos são mais eficientes em ambientes de pH relativamente mais alcalinos, como evidenciado nos estudos de Deveci *et al.* (2019) sobre águas residuais de curtumes, em Nawarkar; Salkar (2019) sobre águas residuais municipais e em Verma (2017) sobre águas residuais têxteis. Além disso, também existem alguns estudos que mostram uma remoção ótima de poluentes com um pH inicial neutro, como os estudos realizados por Elazzouzi *et al.* (2017) e Khemila *et al.* (2018). Portanto, o processo eletrolítico pode ser considerado um processo de tratamento versátil que pode obter ótimas eficiências de remoção de poluentes em uma ampla faixa de pH, ácido, básico ou neutro, em grande parte dependendo do tipo de

eletrodos usados e sua interação com o efluente a ser tratado.

An *et al.* (2017) afirmaram que o processo de eletrocoagulação exibe capacidade tampão de pH, principalmente em ambiente alcalino.

4.11.3 Densidade de corrente

A densidade de corrente determina a taxa de dosagem de coagulante, a taxa de produção de bolhas e o tamanho e crescimento dos flocos, o que pode afetar a eficiência do processo eletrolítico. À medida que a densidade de corrente aumenta, a dissolução do ânodo, juntamente com os flocos de hidróxido de metal, aumenta, resultando em maior eficiência na remoção de contaminantes do efluente (DARBAN *et al.* 2020). Por outro lado, maior quantidade de gás hidrogênio (H₂) seria gerada a partir do cátodo devido à maior corrente. Chen (2004) relatou que o tamanho da bolha de gás gerado diminui com o aumento da densidade de corrente, resultando no intenso fluxo ascendente. Bolhas menores também proporcionaram maior área de superfície para fixação de partículas, garantindo alta eficiência de separação (CHEN; CHEN; YUE, 2002). Crespilho; Rezende (2004) advertem que a utilização de uma elevada densidade de corrente pode significar perda de potência; pois parte dela se dissipará pelo efeito Joule e também será necessária maior frequência de manutenção dos eletrodos.

Segundo Parsa *et al.* (2011), a densidade da corrente pode ser expressa na equação (6) como:

$$CD = \frac{i}{S} \quad (6)$$

Em que:

CD = Densidade da corrente (A/m²);

i = Corrente elétrica (A); e

S = Área superficial do ânodo (m²).

Quanto maior a corrente aplicada no sistema, maior a geração de microbolhas (GAO *et al.* 2010).

4.11.4 Agitação mecânica

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

eletrodos.

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

An *et al.* (2017) afirmaram que a agitação pode transferir com eficiência a matéria coagulante que se formou a partir da dissolução do eletrodo, contribuindo também para a homogeneização de variáveis do sistema como temperatura e pH. No entanto, a agitação em alta velocidade pode destruir os flocos formados no reator formando assim pequenos flocos mais difíceis de serem removidos.

4.11.5 Eletrólito suporte e condutividade

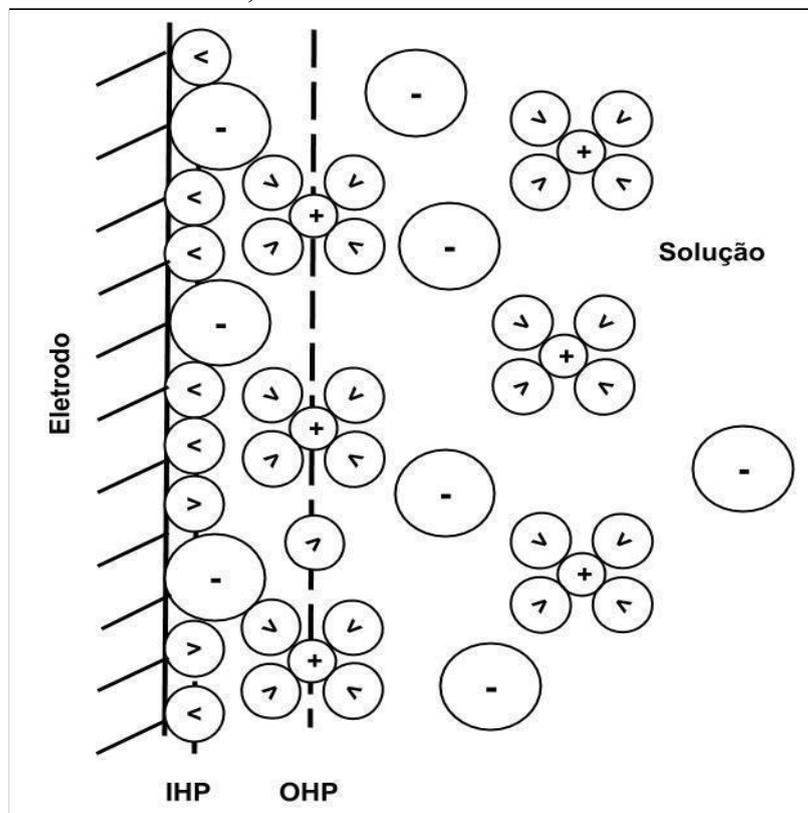
A condutividade elétrica afeta a eficiência da corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006). A condutividade elétrica pode ser aumentada, adicionando ao sistema de tratamento compostos de sais. Chen (2004) afirmou que o sal cloreto de sódio (NaCl) é normalmente utilizado para aumentar a condutividade da água residuária a ser tratada, por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico, Otenio *et al.* (2008) afirmaram que a ação da eletrólise tem uma estreita relação com a condutividade, pois quanto maior a condutividade maior será a transmissão de corrente.

A adição de NaCl conduz à queda no consumo de energia por causa do aumento da condutividade (CHEN, 2004; DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH 2006; FOCO; TERÁN, 2007). Além disso, o cloro gerado pela oxidação eletroquímica dos íons cloreto (Cl⁻) pode ser eficaz na desinfecção das águas porém, em altas concentrações, este sal ocasiona a liberação de grande quantidade dos íons Cl⁻, podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados tóxicos (CRESPILO; REZENDE, 2004).

De acordo com Sinoti (2004), para que ocorra a passagem de elétrons de um eletrodo para o outro é necessário que existam eletrólitos (íons) dentro da célula eletroquímica. Os diferentes tipos de íons, quando em solução, caminham para locais opostos, os cátions caminham, preferencialmente, para os pólos negativos, os cátodos, enquanto os ânions caminham, preferencialmente, para os ânodos, os pólos positivos. O modelo mais simples que representa a interface entre íons e eletrodo é o da “dupla camada elétrica”, que consiste de uma película de carga positiva na superfície do eletrodo e uma película de cargas

negativas próximas na solução (ou vice-versa) como representado na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Bockris, Devanathan e Mulle.



Fonte: Bockris; Reddy (2012).

<: molécula de água; -: ânion; +: cátion; IHP: plano de Helmholtz interno; OHP: plano de Helmholtz externo.

4.11.6 Material dos eletrodos

Existem dois tipos de eletrodos que podem participar dos processos eletroquímicos, os reativos e os inertes. Os primeiros participam do processo sofrendo desgaste, por oxidação ou redução, sendo os mais simples os formados por alguns metais tais como ferro, alumínio ou cobre, que podem contribuir com a formação de íons metálicos na solução, ou seja, a produção do coagulante se dá *in situ* (MOLLAH *et al.* 2004). O material do eletrodo usado determina o tipo de coagulante gerado (HOLT, 2002). O eletrodo de sacrifício e o cátodo podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais (MOLLAH *et al.* 2004). Os eletrodos inertes não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica, sendo formados por materiais como titânio, platina, grafite, óxido de rutênio, dentre outros. De acordo com Moura (2014) a platina é um material com características excelentes, mas é muito caro para ser utilizado como ânodo. Entretanto, uma placa de titânio revestido de platina

(Ti/Pt) pode diminuir os custos desse material podendo ser usado com eficácia e estabilidade similar. Eletrodos de Platina (Pt) vêm sendo aplicados para remoção de compostos orgânicos devido à sua boa condutividade e estabilidade química, mesmo em potenciais mais altos.

De acordo com Panizza *et al.* (2001), alguns materiais apresentam rápida perda de atividade devido à obstrução da superfície, outros liberam íons tóxicos, como dióxido de chumbo (PbO₂) e alguns mostram ter vida útil ilimitada como dióxido de titânio (SnO₂).

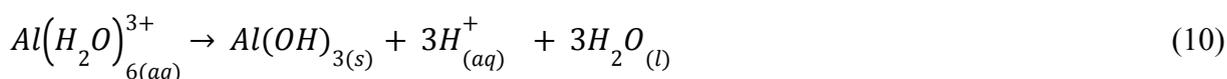
Os eletrodos geralmente usados no processo eletrolítico são de ferro, alumínio, aço carbono e aço inoxidável (SYAM BABU *et al.* 2020).

4.11.7 Espécies químicas em solução

As principais etapas envolvidas no processo de eletrocoagulação com ânodos de alumínio foram identificadas previamente (CAN *et al.* 2006; HOLT *et al.* 2002). No caso de eletrodos construídos em alumínio, o processo anódico envolve a dissolução oxidativa do alumínio em solução aquosa como a reação (7) indica, bem como a dissociação redutiva da água como a reação (8) mostra:



Uma vez que o alumínio foi dissolvido, ele atua como um reagente coagulante. Íons de alumínio hidrolisam e complexos mononucleares são formados conforme indicado nas reações (10 e 11):



À medida que a concentração de Alumínio aumenta, complexos polinucleares de alumínio são formados e o hidróxido de alumínio precipita como mostrado na equação (12):



A presença de íons de alumínio e complexos de alumínio desestabilizam as partículas coloidais quebrando a emulsão. Esse processo leva à floculação que gera partículas maiores. Em seguida, os flocos assentam e formam lodo no fundo do reator.

Em pH ácido, o alumínio está praticamente no estado iônico Al³⁺, como mostrado

na Equação (7). Elevando o pH, o cátion Al^{3+} combina com íons OH^- formando espécies iônicas de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A solubilidade do alumínio trivalente é praticamente zero em pH entre 6 e 7. Além disso, a solubilidade aumenta com a formação de íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (MOLLAH *et al.* 2001).

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

De acordo com Avsar; Kurt; Gonullu (2007), o pH do meio tende a aumentar durante o processo eletroquímico devido à evolução de hidrogênio no cátodo (KOBAYA *et al.* 2006), de acordo com a equação 9.

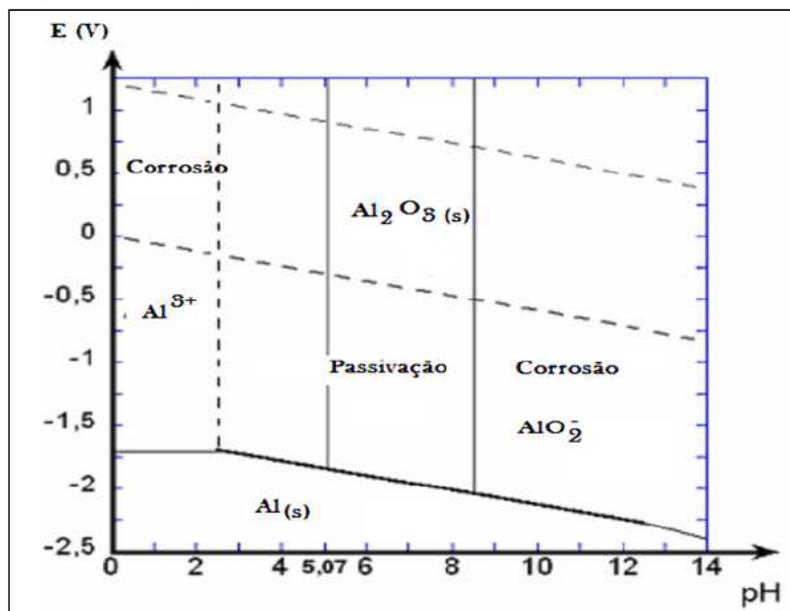
O pH do efluente, após o processo, pode aumentar para efluentes ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. A formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ próximo ao ânodo pode liberar íons H^+ levando à diminuição do pH. Em adição, há também a evolução de oxigênio no cátodo levando a uma diminuição do pH.

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

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

Bennajah (2007) mostrou o diagrama de Pourbaix, Figura 7, onde se pode visualizar as regiões de estabilidade de $\text{Al}_{(s)}$, Al^{3+} , Al_2O_3 e AlO_2^- .

Figura 7 - Diagrama de Pourbaix do sistema Al-H₂O a 25°C.



Fonte: adaptado de Bennajah (2007).

Para valores de pH entre 5 e 9, nota-se a existência do fenômeno de passivação, onde a alumina (Al₂O₃) forma uma camada protetora, evitando a oxidação dos eletrodos. Regiões de Al³⁺ (pH < 5) e de AlO₂⁻ (pH > 8,3) correspondem a oxidação do metal na forma de espécies solúveis. A região de Al_(s) corresponde à imunidade do metal à oxidação (BENNAJAH, 2007).

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

No caso de ânodos de ferro ou aço, dois mecanismos para a produção do hidróxido de metal foram propostos (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). No mecanismo 1, a oxidação do ferro e formação do hidróxido ferroso no anodo (SINGH; SZAFRAN; IBANEZ, 1998):



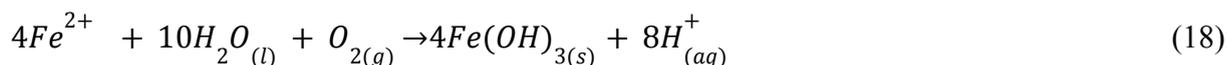
No cátodo há a redução da água e formação de gás hidrogênio:



Tendo como reação global:



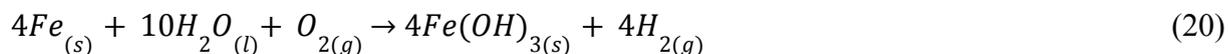
No Mecanismo 2, há a oxidação do ferro e formação do hidróxido férrico (SINGH; SZAFRAN; IBANEZ, 1998):



No cátodo há formação de gás hidrogênio:



Tendo como reação global:



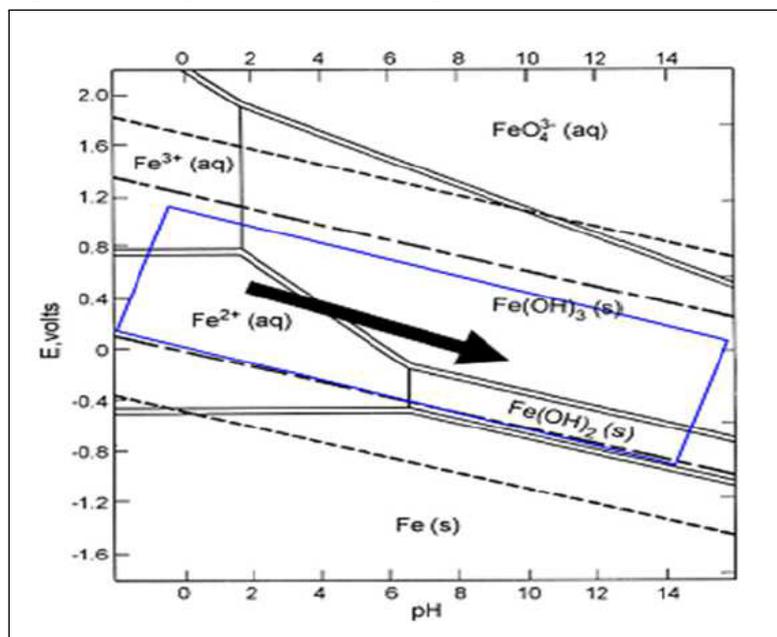
De acordo com Rodrigues (2008), o $Fe(OH)_{3(s)}$ formado permanece na solução aquosa como uma suspensão gelatinosa, que pode remover os poluentes das águas residuais por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação.

De maneira similar aos eletrodos de alumínio, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos, $Fe(OH)_3$, e complexos hidroxipoliméricos, tais como: $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ e $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Esses compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm uma forte afinidade por partículas dispersas, assim como contra-íons ocasionando a coagulação (MOLLAH *et al.* 2004). A Figura 8 apresenta as condições do pH que favorecem a formação dos complexos de ferro ($n = 3$). A linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de $Fe(OH)_{3(s)}$ e a linha pontilhada representa os limites de predominância entre espécies químicas solúveis. Na Figura 8, a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de $Fe(OH)_{2(s)}$.

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

Casillas *et al.* (2007) mostraram o diagrama de Pourbaix, Figura 8, para o ferro onde várias espécies químicas podem existir em equilíbrio de acordo com o pH do meio.

Figura 8 - Diagrama de Pourbaix para o ferro.



Fonte: Casillas *et al.* (2007).

4.11.8 Passivação dos eletrodos

Passivação é a formação de uma camada de óxido inibidora da progressão das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo (YANG *et al.* 2015a; IBRAHIM *et al.* 2020). Essa camada passiva pode inibir a dissolução do metal do ânodo e a transferência de elétrons do cátodo, reduzindo seu contato direto com o eletrólito. Em última análise, isso aumentará a resistência do sistema e levará a um maior consumo de energia.

Quando a superfície do eletrodo metálico está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Essa camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Durante a eletrólise, na região próxima ao cátodo há excesso de OH⁻, fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions e promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletro-floculação pode ser comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Segundo MOLLAH *et al.* (2010) a vida útil de um eletrodo pode ser aumentada

em até duas vezes e a resistividade diminuída pela inversão de polaridade. Com esse procedimento o eletrodo que se comporta como um cátodo por certo tempo passa a se comportar como um ânodo.

Para aumentar a vida útil do eletrodo Zheng (2017) utilizou corrente alternada e Ibrahim *et al.* (2020) adicionaram íons de cloreto à solução eletrolítica para mitigar os problemas devido à passivação. Yavuz e Ogütveren (2018) utilizaram a troca da polaridade do eletrodo para reduzir os problemas de passivação.

4.11.9 Desgaste dos eletrodos

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução passam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Essas reações são governadas por fenômenos inerentes à eletrólise que, por sua vez, dependem da ddp aplicada. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Esse fato está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante, na eletrocoagulação. Isso significa que a geração de metal em solução está diretamente relacionada à carga que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em um processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional à quantidade de metal carregado gerado em solução. É possível quantificar a massa do eletrodo (mel) consumida durante a eletrólise, pela equação (21).

$$mel = \frac{i.t.M}{F.n} \quad (21)$$

Em que i é a corrente em amperes (A); t , o tempo de aplicação da corrente em segundos (s); M , a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1}); n , o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo ($n = +3$ para Al ou $+2$ para Fe); e F , a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) (BARRERA-DÍAZ *et al.* 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2004; BUSO *et al.* 2000).

4.11.10 Distância entre eletrodos

Darban *et al.* 2020 afirmaram que a distância entre os eletrodos e sua área superficial são parâmetros importantes, cuja otimização afeta diretamente os custos operacionais.

Segundo Crespilho e Rezende (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos,

maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Dependendo da natureza do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser usadas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial.

4.11.11 Corrente Direta Pulsada (CDP)

Regone (2014) explica que a técnica de corrente pulsada tem por base a relação tempo “on” (t_{on}) e tempo “off” (t_{off}). O tempo “on” ocorre quando a corrente está ligada gerando o pulso de corrente; no tempo “off” a corrente do retificador está desligada fazendo com que o pulso de corrente vá a zero (Gráfico 2). No processo de eletrocoagulação usando corrente pulsada três parâmetros passam a ser controlados: altura do pulso (amplitude da corrente); tempo do pulso (t_{on}); e tempo de relaxação (t_{off}) (DA CUNHA, 2014).

Rocha (2018) explica que a corrente pulsada é o fluxo uni ou bidirecional de partículas carregadas que cessam por um período de tempo finito. A corrente pulsada é caracterizada pelo aspecto de uma unidade elementar desse tipo de corrente chamado pulso. Se uma voltagem fixa for aplicada a um circuito elétrico de resistência simples, uma corrente unidirecional será induzida no condutor. Se o circuito for periodicamente interrompido abrindo e fechando um interruptor do circuito, o movimento de elétrons produzido irá começar e parar em sincronia com o fechamento e a abertura do interruptor.

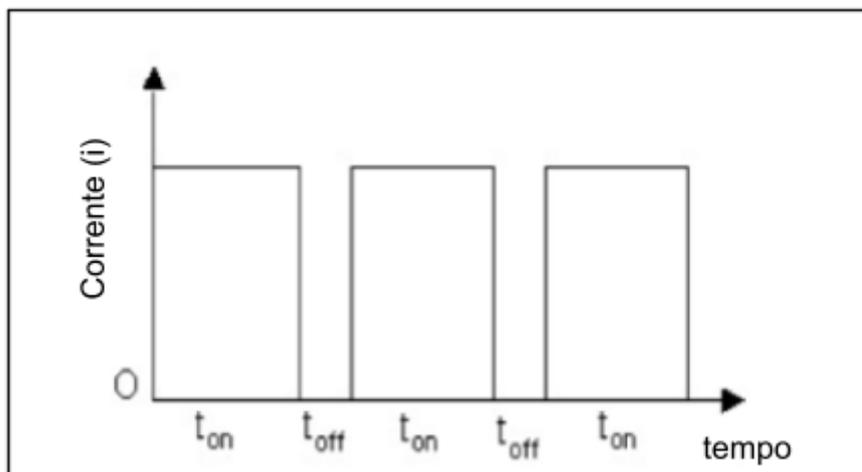
Nesse processo, define-se o ciclo de trabalho (CT) como a razão mostrada na Equação 22 e a corrente média (i_m), Equação 23.

$$CT = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (22)$$

$$i_m = i_{pico} \times CT \quad (23)$$

Com o aumento, a possibilidade de rompimento de ligações químicas e, conseqüente diminuição da neutralidade elétrica do meio, as moléculas polares de água são submetidas a um campo elétrico atrativo entre as placas polarizadas, interagindo construtivamente com o padrão de onda natural da molécula, sendo os grandes responsáveis pela formação de íons moleculares, denominados de radicais (ABDALA NETO, 2012). Os princípios citados acima proporcionaram a formação da onda de corrente direta pulsada.

Gráfico 2 - Variação da corrente com o tempo no processo por corrente direta pulsada.



Fonte: Adaptado de Regone (2014).

A corrente contínua pulsada envolve a variação repetitiva da corrente do arco entre um valor mínimo (“*background*”) e um valor máximo, controlando-se o tempo do pulso, o tempo no valor mínimo, os níveis de correntes máximo e mínimo. Feynman, Leighton; Sands (2008), afirmaram que cada vez que duas placas metálicas paralelas são submetidas a uma corrente contínua pulsada de baixa frequência, à medida que a tensão se alterna, a carga positiva atribuída a uma das placas é levada a zero, e a carga negativa surge. Enquanto isso acontece, o campo elétrico desaparece e reaparece posteriormente na direção oposta. À medida que a carga escorre lentamente de um lado para o outro, o campo elétrico segue o mesmo movimento. Em cada instante o campo elétrico é uniforme.

De acordo com Shaaban (1994), o uso de corrente direta pulsada em reações eletroquímicas não é uma técnica nova. Usando um interruptor mecânico e uma fonte de corrente contínua, John Bockris, professor de química da Universidade do Texas A&M (*Texas A&M University*), reportou dois fenômenos em 1952. Imediatamente após aplicar uma voltagem em um sistema eletroquímico, uma alta, porém não duradoura corrente era observada. Além disso, quando a voltagem aplicada era desconectada do sistema, uma quantidade de corrente significativa continuava a fluir durante um curto período de tempo.

Dentre as vantagens em usar corrente pulsada frente à corrente contínua podemos citar menor custo energético e diminuição da passivação e polarização dos eletrodos (LU *et al.* 2015).

4.11.12 Lodo gerado no processo eletrolítico

O lodo galvânico é constituído por uma quantidade de metais pesados, hidróxido de alumínio coloidal, sulfato de alumínio (agente floculante), água e íons gerados em soluções neutralizantes de sódio e cálcio, considerados resíduos eco-tóxicos (PÉREZ-VILLAREJO *et al.* 2015).

De acordo com a Norma 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (BRASIL, 2004), o lodo galvânico é classificado em resíduo classe 1 - Perigosos, constando no anexo A código F006, devido às suas propriedades físicas, químicas que pode acarretar, risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

O lodo galvânico, como resíduo sólido, não pode ser disposto na natureza de qualquer forma. Antes, precisa passar por um tratamento para ser disposto em sua destinação final. Assim, o lodo galvânico deve ser destinado a aterros industriais de classe 1.

Na indústria galvânica são utilizados métodos de secagem e desidratação dos lodos, como centrifugação, filtro prensa, leitos de secagem e filtração a vácuo. Pois os lodos devem ser tratados e armazenados em instalações dentro ou fora da mesma, independente do material que o constitui, mesmo existindo aterros indústrias que aceitem resíduos com teor de umidade superior a 85%; a maioria dos aterros só aceitam resíduos com baixo teor de umidade e com uma determinada capacidade de suporte (SIMAS, 2007).

Corpas Iglesias *et al.* (2011) incorporaram a matriz argilosa o lodo galvânico em taxas entre 1 e 5% em peso. Os resultados do estudo mostraram que a incorporação do resíduo na matriz cerâmica, possibilitou uma melhoria nas propriedades mecânicas e que o produto resultante atendeu às normas de saúde e segurança referentes à reciclagem dos resíduos perigosos.

Bocanegra; Mora; González (2017) verificaram três diferentes composições do lodo (1%, 5% e 10%), em massa. Obtiveram resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas, técnicas e estéticas do produto cerâmico com a incorporação até 10% de lodo galvânico.

Santana (2020) confirmou que o lodo galvânico pode ser incorporado à massa cerâmica para a produção de tijolos maciços para vedação e furados horizontalmente utilizando o máximo de resíduo de 20%; para a fabricação de telhas também é possível incorporar 20% de resíduo, concluindo que o lodo galvânico estudado, apresentou potencial

de aplicação na indústria de cerâmica vermelha, assim como a sua aplicação minimizaria impactos do setor galvanico, podendo trazer benefícios para a qualidade do produto com sua incorporação na matriz cerâmica, para a questão ambiental e para a saúde humana, além de promover economia de matérias primas e energia.

Da Silva Rodrigues *et al.* (2020) em seu estudo concluíram que a utilização do lodo galvanico é viável na incorporação do processo produtivo das cerâmicas. É um processo simples que inertiza os metais tóxicos, não havendo custos a mais no processo, além de ser benéfico ao meio ambiente, pois se dá um destino correto ao lodo, reciclando-o, e não se corre o risco de contaminação.

4.12 Planejamento e Análise de experimentos

O planejamento e a escolha do delineamento experimental a serem utilizados são etapas importantes no processo de realização de pesquisa científica. Com esta técnica é possível que todas as variáveis sejam observadas ao mesmo tempo, de forma planejada. Esta técnica é interessante, pois as variáveis podem influenciar-se mutuamente, alternando a resposta uma da outra e o valor ideal pode depender destas interações (NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Para reduzir o número de ensaios experimentais sem prejuízo da qualidade da informação e determinação da confiabilidade dos resultados, o Planejamento Fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

O planejamento experimental é uma técnica estatística amplamente usada por pesquisadores para determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um processo, tendo como resultado: redução do tempo do processo, redução do custo operacional e melhoria do rendimento do processo (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

De acordo com Montgomery (2017) a abordagem estatística do planejamento de experimentos é necessária se se deseja obter conclusões significativas dos dados. Também, quando o problema envolve dados sujeitos a erros experimentais, esta é a única abordagem para uma análise objetiva do problema. Assim, dois aspectos devem ser considerados em qualquer problema experimental: o planejamento do experimento e a análise estatística dos dados, os quais estão diretamente relacionados pois o método de análises depende diretamente

do planejamento empregado.

Experimentos de seleção ou screening são experimentos nos quais muitos fatores são considerados e o objetivo é identificar aqueles fatores (se houver) que têm maiores efeitos (MONTGOMERY, 2017). Em particular, reduzindo o número de fatores reduz a dimensão do espaço de busca para os métodos de busca do ótimo (LAW; KELTON, 2000).

Normalmente, experimentos de seleção usam planejamentos fatoriais fracionados e são realizados nas etapas iniciais do planejamento quando é mais provável que muitos fatores inicialmente considerados tenham pouco ou nenhum efeito na resposta (MONTGOMERY, 2017). De acordo com Godolphin (2019) os projetos fatoriais fracionários são amplamente usados para identificar efeitos significativos em processos industriais.

Os procedimentos experimentais foram realizados de acordo com a matriz experimental gerada pelo programa *Python Copyright © 2001-2020 Python Software Foundation*, que está sendo usado cada vez mais em aplicações científicas, além disso, o *matplotlib* integrado com *IPython* fornece um ambiente de pesquisa e desenvolvimento interativo com visualização de dados adequada para a maioria dos usuários (MCKINNEY *et al.* 2010; PEREZ; GRANGER, 2007).

De acordo com Seabold; Perktold (2010) há uma crescente demanda pelo uso de *software* de código aberto em pesquisa acadêmica devido, em grande parte, à sua confiabilidade, transparência e ao paradigma que ele oferece para fluxo de trabalho e inovação (YALTA; YALTA, 2010; YALTA; LUCCHETTI, 2008).

Python é um sistema de linguagem de programação simples com amplo suporte de biblioteca para programação em geral (SNYDER, 2007), dando respostas como matriz e gráficos de correlação entre variáveis, histogramas, regressão linear entre outros.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Levantamento bibliométrico

Devido ao grande volume de produção e à natureza complexa, o tratamento de águas residuais industriais é uma tarefa realmente difícil.

O emprego do processo eletrolítico como o único processo de tratamento pode enfrentar sérias limitações práticas, especialmente se as águas residuais forem altamente poluídas; portanto, há uma necessidade de processos de tratamento eficientes e relativamente baratos. Alguns estudos são realizados para o tratamento de efluentes industriais pelo processo eletrolítico acoplado a outro processo, para melhorar o desempenho e reduzir o tempo de eletrólise (ANANTHA SINGH; RAMESH, 2013).

A eletrocoagulação sozinha pode não remover os poluentes até o limite exigido para descarte pela legislação. A eletrocoagulação acoplada a outro processo pode aumentar a eficiência de remoção com menos geração de lodo (MAVROV *et al.* 2006; BELLEBIA *et al.* 2012), bem como redução no tempo de processo e custo de tratamento.

Devido à dificuldade em verificar quais pesquisas a comunidade acadêmica está realizando referente ao tipo de tratamento onde alia-se a eletrocoagulação com a biossorção resolveu-se realizar um levantamento bibliométrico utilizando essas duas palavras-chave para inteirar-se dos trabalhos que foram e estão sendo desenvolvidos.

Realizou-se uma pesquisa bibliométrica de caráter exploratório e descritivo, definida como uma técnica quantitativa e estatística com objetivo de busca de indicadores efetivos de atividade acadêmica, decorrentes de publicações e citações acerca de determinado assunto podendo ser usada em pesquisas da área. A sua aplicabilidade dá-se como relevante técnica de coleta e análise de dados, sendo uma importante fonte argumentativa na busca por recursos e investimentos em pesquisa nos *rankings* acadêmicos, bem como instrumento eficaz para escolha de referências importantes ao assunto pesquisado.

Primeiramente, foi realizada uma busca geral em diferentes bases de dados, como *Scopus* e *Web of Science* que possui reconhecimento acadêmico, e são consideradas como abrangentes bases de periódicos de diversas áreas do conhecimento científico, além de serem importantes e pioneiras na reunião de periódicos das mais variadas áreas do conhecimento.

Para a coleta de dados, foi usado o período de busca disponível na base de dados, *Web of Science*TM *Core Collection* (*WoSCC*) e *SCOPUS* para todos os anos completos disponíveis para pesquisa até 2019, com o primeiro registro de artigo em 1999, a fim de

permitir a replicação ou atualização deste estudo sem a necessidade de realizá-lo novamente desde o seu princípio. Dessa forma, em ordem, foram definidos os seguintes termos de busca: “*electrocoagulation*, e (and) “*biosorption*”. As aspas indicam a representação exata dos termos com mais de uma palavra. Esses termos representam a associação intencionada em atendimento ao objetivo do estudo. A coleta foi realizada a partir da busca desses termos no “tópico”, que representa o título dos artigos, resumos, palavras-chave do autor e palavras-chave criadas (*keywords plus*).

Após a busca, não foi realizado nenhum tipo de refinamento dos trabalhos encontrados por meio da aplicação de filtros oferecidos pelo mecanismo de busca da coleção principal da *Web of Science*TM e SCOPUS, abrangendo todos os registros de publicações que tivessem os dois termos em associação. Foram excluídos da pesquisa inicial artigos provenientes de eventos ou considerados ainda em edição (*Conference Proceedings*) e registros oriundos de *proceedings papers*, “editorial material” e *letter*, resultando apenas trabalhos finais e completos *article* e *review* (artigos e revisões). Dessa forma, os estudos foram identificados e utilizados como conjunto de artigos para a análise bibliométrica proposta.

Os metadados coletados na literatura publicada foram analisados no *software R* versão 4.0.1 junto com *R studio* versão 1.3.959 usando um pacote especial, *bibliometrix R-package* (<http://www.bibliometrix.org>) (ARIA; CUCCURULLO, 2017), mostrado detalhadamente no APÊNDICE C, a fim de organizar as informações e facilitar a análise; a ferramenta *biblioshiny* baseada no pacote *R studio* do *bibliometrix* também foi usada na análise. A análise dos artigos selecionados seguiu a metodologia sugerida por Aria; Cuccurullo (2017):

- a) desenho do estudo;
- b) coleta de dados;
- c) análise de dados;
- d) visualização de dados; e
- e) interpretação dos resultados.

Foram analisadas a trajetória de evolução anual das publicações, os autores com maior quantidade de publicações, a quantidade de artigos distribuídos por país de origem dos autores e as palavras-chaves mais utilizadas pelos autores. Além desses dados gerados pelo *software*, foram elucidados aspectos dos textos dos 9 artigos mais citados globalmente no intuito de identificar suas principais contribuições para a temática.

5.2 Sistema Experimental

5.2.1 Escolha da cultura de biomassa microalgal

Depois de efetuada a pesquisa bibliográfica preliminar, decidiu-se escolher como microrganismo-modelo a *Chlorella vulgaris*, devido, sobretudo, à abundância de dados publicados e à sua facilidade de obtenção.

A *Chlorella vulgaris* é uma espécie de microalga com afinidade por metais polivalentes (DE-BASHAN; BASHAN, 2010). Seu uso está potencialmente relacionado ao seu alto valor nutricional, rápido crescimento, resistência às contaminações em cultivos maiores, bem como a uma produção de biomassa constante e com ótima composição bioquímica (JANCZYK; FRANKE; SOUFFRANT, 2007).

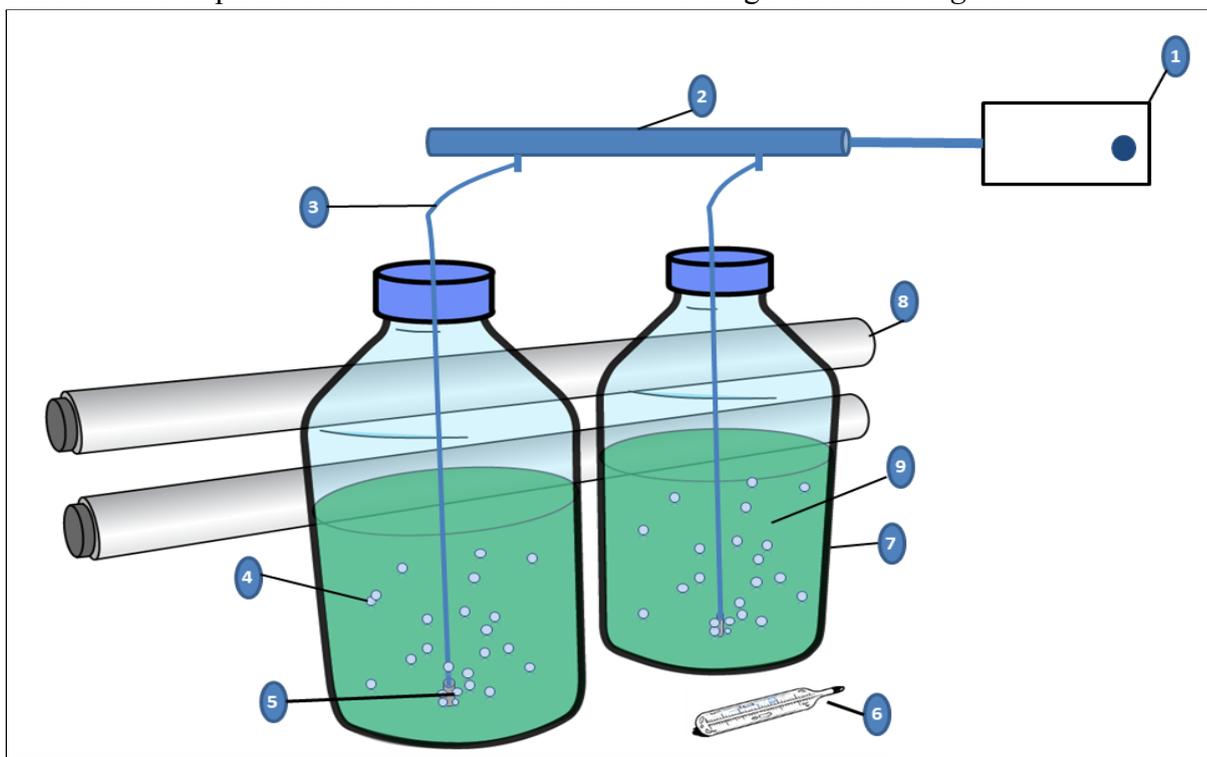
A biomassa de *Chlorella vulgaris* foi cultivada e fornecida pelo Centro de Biotecnologia em Aquicultura - CEBIAQUA do Departamento de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará, aclimatada no meio de cultura uréia e superfosfato triplo (SPT), corresponde a um meio sintético alternativo de baixo custo contendo todos os nutrientes necessários ao crescimento da microalga.

A esterilização do meio de cultura foi realizada em autoclave a 121°C por 30 a 50 minutos, conforme Lourenço (2006). O primeiro inóculo foi realizado em tubos de ensaio no volume de 15 mL e posteriormente foram transferidos para frascos erlenmeyer de 25 mL, 50 mL, 125 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L e por último, um biorreator de 10 L, sendo que a concentração de inóculo corresponde a 10% (m/v) do volume final da cultura.

Os biorreatores foram mantidos com fotoperíodo 24h de luz, promovida por duas lâmpadas fluorescentes, Figura 9, do tipo “luz do dia” da marca Taschibra com 20 watts de potência cada, o que corresponde a uma intensidade luminosa igual a 56 μmol de fótons. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, medidos pelo equipamento Luxímetro da marca Minipa modelo MLM 1010 (precisão de $\pm 4\%$), temperatura controlada $24 \pm 2^\circ\text{C}$, pH do meio entre 6 e 8 e aerados por borbulhamento de ar filtrado (filtro de fibra de vidro de 0,22 μm).

O crescimento microalgal foi acompanhado por espectroscopia (UV-Vis, 535 nm - Shimadzu) e a cultura era utilizada quando a absorbância estava por volta de 1200 nm, início da fase estacionária.

Figura 9 - Esquema ilustrativo da disposição das lâmpadas fluorescentes e seus componentes dos biorreatores para crescimento da biomassa de microalga *Chlorella vulgaris*.



Fonte: A autora (2020).

1 - Bomba de O₂ (vazão 100L.min⁻¹); 2 - Filtro de ar; 3 - Mangueira; 4 - Bolhas de ar; 5 - Pedra porosa de cerâmica; 6 - Termômetro; 7 - Biorreator em vidro (10L); 8 - Lâmpada Fluorescente; 9 - Cultivo de *Chlorella vulgaris*.

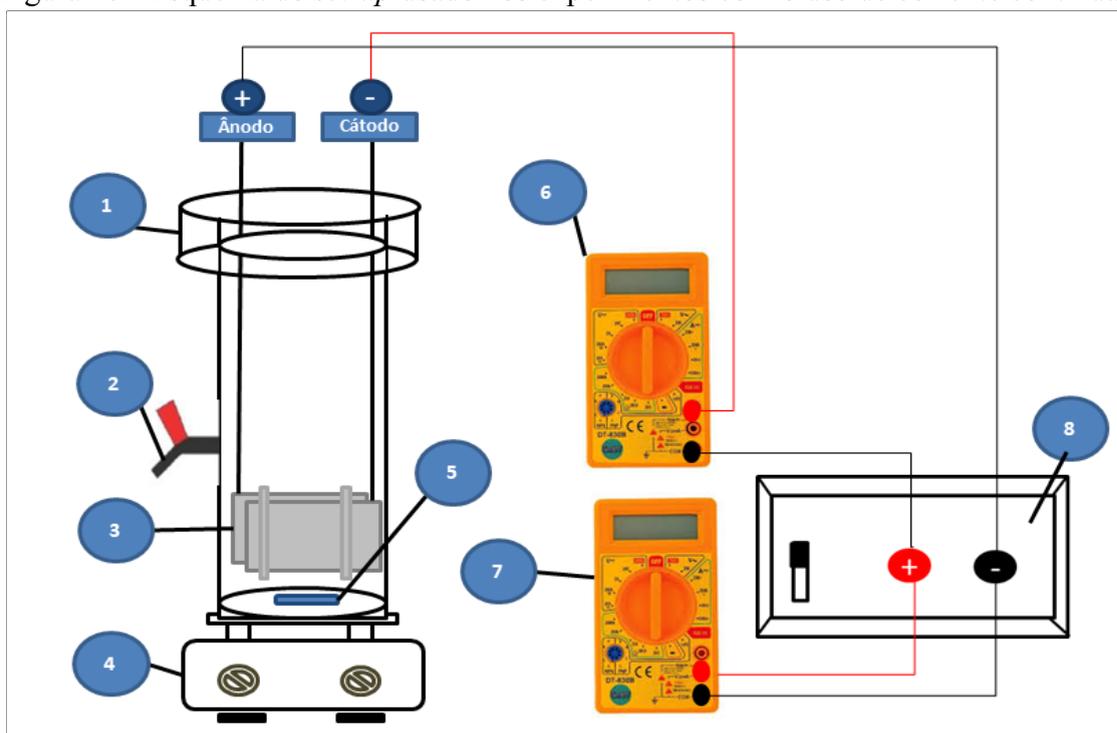
5.2.2 Reator de eletrocoagulação

O reator eletrolítico foi montado e operado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA), Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará - UFC, através de protótipo de bancada.

As Figuras 10 e 11 mostram os *set-ups* utilizados nos experimentos de acordo com o tipo de corrente aplicada (corrente contínua ou corrente direta pulsada, respectivamente). As coletas das alíquotas do líquido tratado foram realizadas de acordo com o tempo de detenção de cada experimento em tubos de *falcon* de 50 mL e as amostras foram retiradas na torneira localizada na parte mediana do reator para evitar a coleta do material flotado e/ou sedimentado.

A diferença entre os dois *set-ups* apresentados está na presença de um circuito elétrico conversor de corrente.

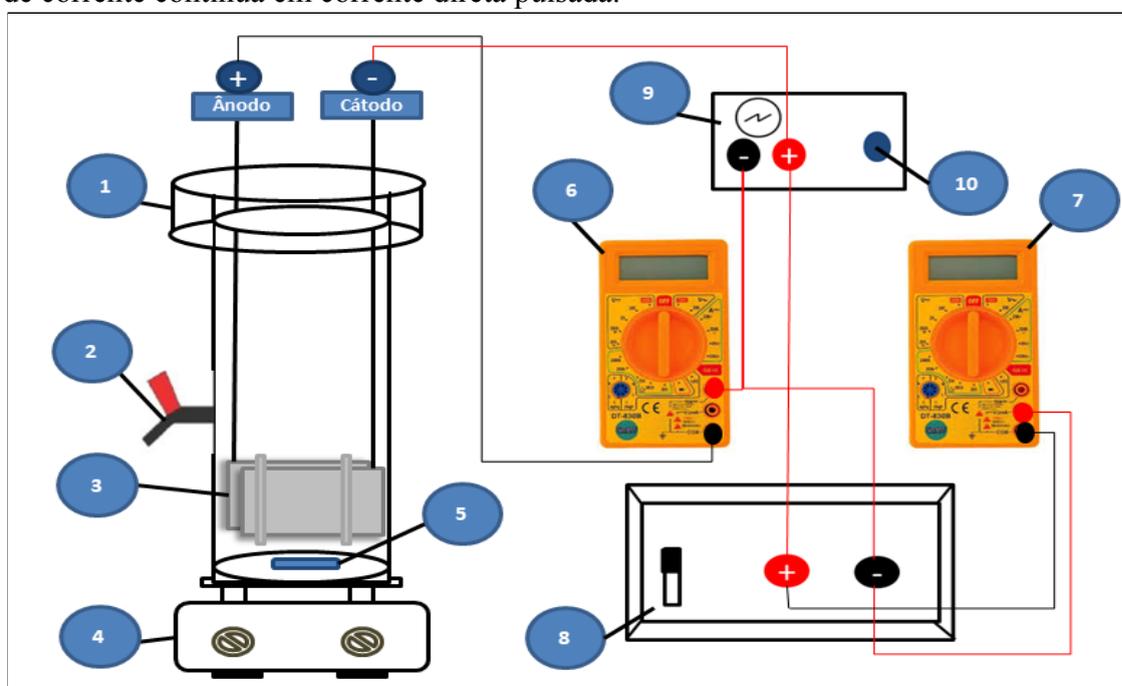
Figura 10 - Esquema do *set-up* usado nos experimentos com o uso de corrente contínua.



Fonte: A autora (2020)

1 - Reator Eletrolítico; 2 - Ponto de coleta de amostra; 3 - Conjunto de eletrodos; 4 - Mesa agitadora (KASVI); 5 - Barra magnética; 6 - Amperímetro; 7 - Voltímetro; 8 - Fonte CA/CC.

Figura 11 - Esquema do *set-up* usado nos experimentos com o uso do circuito conversor de corrente contínua em corrente direta pulsada.



Fonte: A autora (2020)

1 - Reator Eletrolítico; 2 - Ponto de coleta de amostra; 3 - Conjunto de eletrodos; 4 - Mesa agitadora (KASVI); 5 - Barra magnética; 6 - Amperímetro; 7 - Voltímetro; 8 - Fonte CA/CC; 9 - Circuito eletrônico conversor; 10 - Regulador de frequência de pulsos.

O reator de bancada mostrado na Figura 12, em escala de laboratório, utilizado para a realização dos experimentos eletroquímicos possui um formato cilíndrico, confeccionado em acrílico para melhor acompanhamento da evolução dos processos eletroquímicos envolvidos, com dimensões de 31,5 cm de altura e 9,0 cm de diâmetro, resultando em um volume total de 2.002,92 cm³. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e utilizou-se o cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte do sistema.

Figura 12 - Reator de bancada utilizado na pesquisa.



Fonte: A autora (2020).

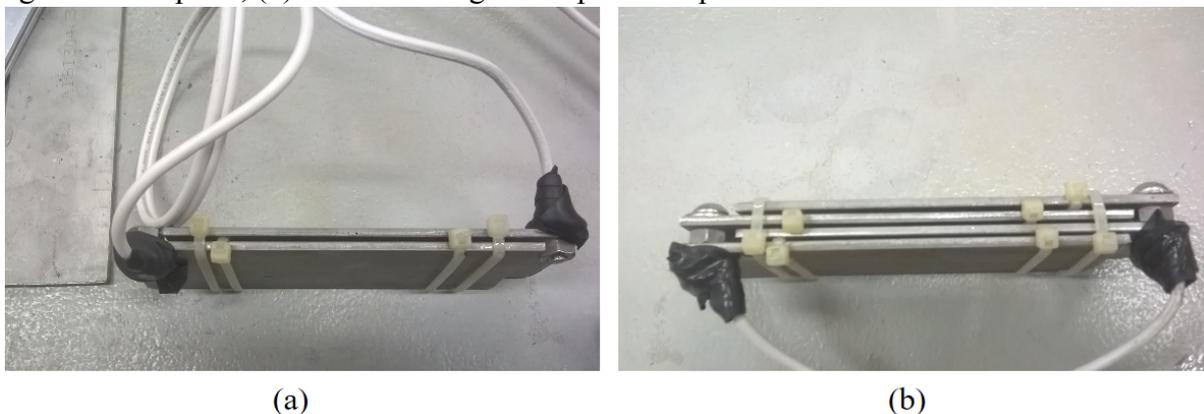
5.2.3 Eletrodos

Utilizaram-se placas de liga de alumínio, aço inox 304 e titânio revestido de platina, conforme Figura 13, que funcionaram como eletrodos ligados em paralelo, onde cada placa possuía 5,0 cm de altura, 14,0 cm de base e 0,2 cm de espessura, separadas por uma distância de 5,0 mm por braçadeiras de PVC², material inerte, para minimizar a perda *ôhmica* e promover a eletrólise por campo elétrico uniformemente variado. A configuração dos

² PVC - Policloreto de vinila

eletrodos em modo monopolar ou bipolar em paralelo foi fixados com parafusos, que foram responsáveis pela sustentação e rigidez mecânica entre as placas.

Figura 13 - Placas metálicas utilizadas como eletrodos nos experimentos (a) 2 eletrodos ligados monopolar, (b) 4 eletrodos ligados bipolar em paralelo.



Fonte: A autora (2020).

Crespilho e Rezende (2004) recomendam a utilização de maior espaçamento entre os eletrodos, quando a condutividade do efluente for relativamente alta, porém, em situações de valor de condutividade moderada, recomenda-se usar um menor afastamento entre os eletrodos, pois isso reduzirá o consumo de energia sem alterar a eficiência do processo eletrolítico.

A limpeza dos eletrodos foi realizada por meio de uma solução detergente com auxílio de esponja e jato de água ao final de cada ensaio para extração de possíveis materiais aderidos à superfície das placas durante o tratamento. Evitou-se o uso de material mais abrasivo como palhas de aço, assim como meios ácidos, pois segundo Sinoti e Souza (2005) o uso desses materiais poderia retirar massa do eletrodo, desgastando assim sua superfície.

5.2.4 Fonte de alimentação elétrica

A alimentação elétrica foi obtida por uma fonte de tensão elétrica, marca *Hayama* modelo *HY 1320 PLUS* mostrada na Figura 14, com tensão de 13,8V e uma corrente de saída de 20A. O equipamento fornece a tensão elétrica em corrente contínua que, por sua vez, alimenta o circuito eletrônico conversor, mostrado na Figura 15, e a transforma em corrente direta pulsada (CDP), necessária para alimentar eletricamente os eletrodos.

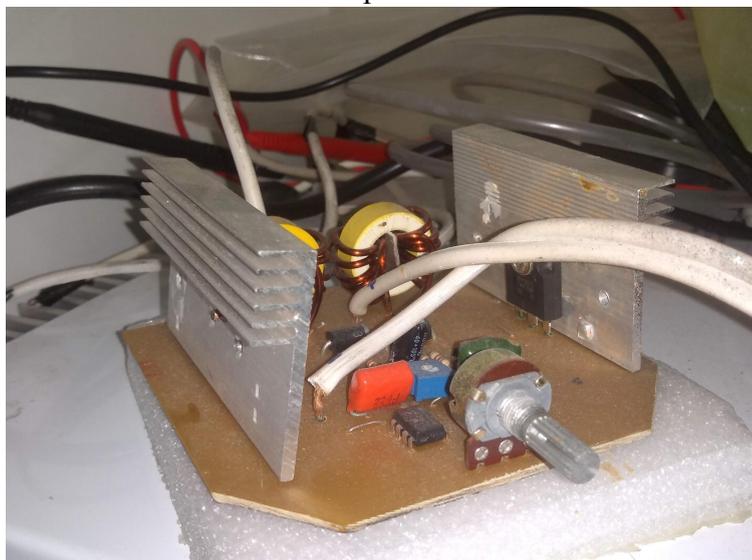
Figura 14 - Fonte de alimentação de corrente contínua, *Hayama* modelo *HY 1320 PLUS*.



Fonte: A autora (2020).

O sistema de circuito elétrico com corrente contínua pulsada foi configurado para emitir elétrons em uma faixa de frequência regulável de 17 a 240 Hz, aos eletrodos submersos no meio líquido, com *duty cycle* (fração de tempo ao qual o sistema passa ativo) de 50%.

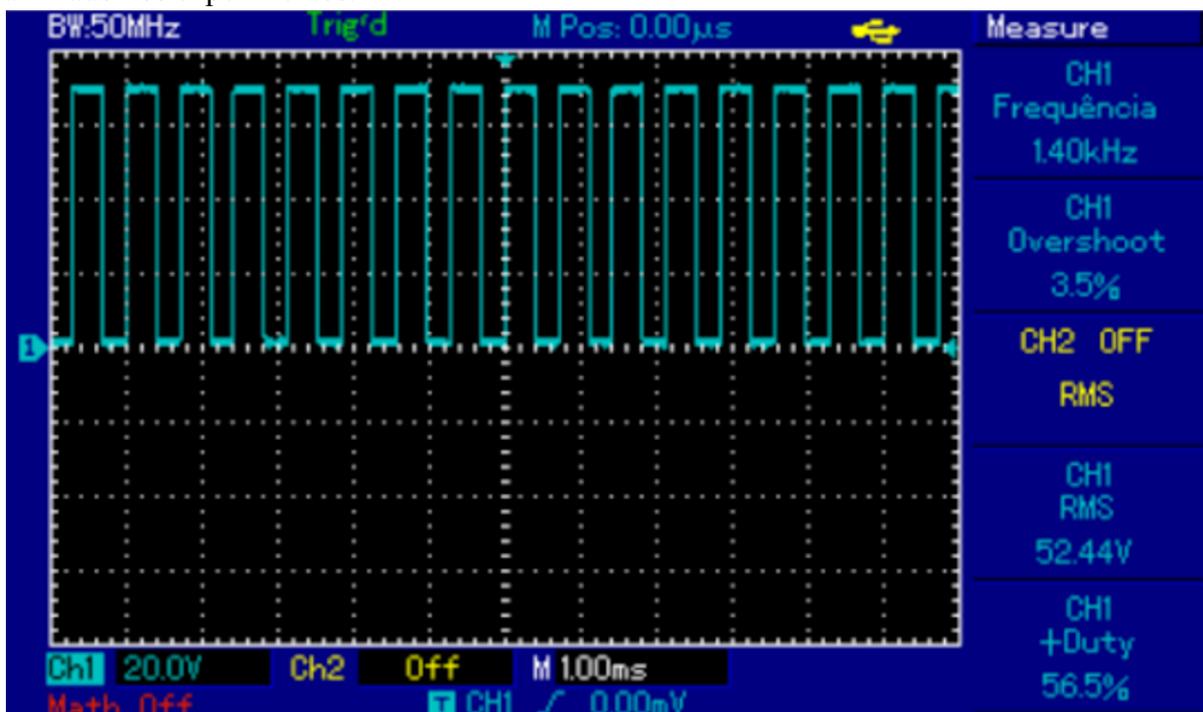
Figura 15 - Circuito elétrico conversor de corrente contínua em corrente direta pulsada.



Fonte: A autora (2020).

Na Figura 16 está representado o comportamento da onda utilizada nas experimentações.

Figura 16 - Comportamento da onda de corrente direta pulsada a partir do circuito conversor utilizado nos experimentos.



Fonte: Ribeiro (2017).

5.2.5 Sistema de agitação

Para os experimentos em que a agitação foi requerida, utilizou-se um agitador magnético fabricado pela Tecnal® TE-0851™. Essa agitação promoveu a homogeneização do meio dentro do reator durante o processo eletrolítico, que contribuiu para a formação de flocos através do contato da biomassa em suspensão com o agente coagulante formado no processo.

5.2.6 Efluente sintético

Foram realizadas três coletas de efluente de lavagem das peças, em uma indústria de revestimento de bijuterias com ouro localizada na cidade de Juazeiro do Norte, estado do Ceará em maio/2017, março/ 2018 e maio/2018.

Após caracterização por meio de análises físico-químicas de pH, condutividade elétrica, turbidez, Carbono Orgânico Total, concentração de cobre, níquel e ferro, elaborou-se um efluente sintético em laboratório cujas concentrações de metais são semelhantes às concentrações do primeiro efluente coletado (maio/2017).

Foram preparadas soluções contendo nitrato de cobre, nitrato de níquel e cloreto de ferro utilizando-se $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e (FeCl_2) , respectivamente, e água

da torneira, para simular o processo utilizado pela empresa em estudo, a uma concentração de 55 mg/L de Cu e 7 mg/L de Ni; os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) e ácido nítrico (HNO₃) (VETEC) foram utilizados para ajuste de pH e o cloreto de sódio (NaCl) para ajuste da condutividade do meio.

5.3 Etapas de desenvolvimento do trabalho

Após uma revisão na literatura científica e técnica sobre os temas abordados anteriormente, decidiu-se pela construção de um experimento em que fosse simulado, em escala laboratorial, um sistema de tratamento de efluentes a ser utilizado em indústrias de galvanoplastia. Esse sistema teria como foco a remoção de cobre e níquel dos efluentes de lavagem das peças expostas ao processo de galvanização nas indústrias de joias folheadas.

A investigação experimental foi conduzida dividindo-se em duas etapas, a primeira onde foi realizado um estudo da microalga a ser utilizada e a segunda onde foi feito o estudo da combinação da microalga com o processo eletrolítico, conforme descrito no roteiro a seguir:

- a) estudo da microalga:
 - caracterização da biomassa microalgal seca pela técnica de infravermelho (FTIR); seleção do material do material eletródicos que apresenta melhor eficiência de remoção da biomassa de microalgas;
 - investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico, tais como tempo de detenção hidráulica (TDH), tipo de corrente (contínua ou direta pulsada), tipo de fluxo (contínuo ou batelada), pH inicial, adição de eletrólito suporte e aplicação de agitação mecânica na eficiência de remoção da biomassa microalgal; e
 - avaliação do percentual de remoção de biomassa microalgal e consumo energético do processo eletrolítico em escala laboratorial.
- b) estudo da combinação microalga - processo eletrolítico:
 - caracterização da superfície das placas metálicas utilizadas como eletrodos;
 - concepção e construção do sistema experimental;
 - caracterização do efluente de uma indústria de galvanoplastia com base nos parâmetros concentração de íons cobre e níquel, condutividade e pH;
 - preparação de um efluente de sintético contendo íons metálicos Cu²⁺ e

Ni²⁺;

- seleção do tipo de biomassa (*in natura* ou desidratada) considerando a eficiência de remoção dos íons metálicos Cu²⁺ e Ni²⁺ de um efluente sintético utilizando o sistema de eletrocoagulação/flotação em modo batelada; e
- avaliação da relação volume efluente/volume de biomassa na remoção dos íons metálicos Cu²⁺ e Ni²⁺.

5.4 Parâmetros Físico-Químicos

5.4.1 Turbidez

A turbidez na água é causada pela presença de sólidos suspensos e matéria coloidal tais como silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos.

A análise de turbidez utilizou o método nefelométrico, utilizando um Turbidímetro Hanna® HI98703™.

A avaliação da claridade da água é muito importante na produção de produtos destinados ao consumo humano e em muitas operações de manufaturamentos (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

5.4.2 pH

A medida de pH é uma das mais importantes e frequentemente utilizada nos testes químicos da água. Praticamente em todas as fases de fornecimento de água e tratamento de águas residuárias como, por exemplo, neutralização, abrandamento, precipitação, coagulação, desinfecção e controle de corrosão dependem do pH da água (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

As restrições relativas de faixas de pH são estabelecidas de acordo com a legislação federal, Resolução CONAMA N° 357/2005 (BRASIL, 2005), que relata que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que o pH esteja entre 5 e 9.

O pH foi mensurado pelo método eletrométrico utilizando pHmetro Hanna®, HI 2221. Para o ajuste do pH inicial da solução sintética, foram utilizadas soluções de ácido nítrico, HNO₃ P.A. 10% (v/v), e hidróxido de sódio, NaOH P.A. 10% (p/v).

5.4.3 Condutividade Elétrica

A condutividade está relacionada com a capacidade da água em conduzir a corrente elétrica. Essa habilidade depende da presença de íons, da sua concentração total, mobilidade e valência e da temperatura de medição. Soluções da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos são boas condutoras, mas moléculas de compostos orgânicos que não estão dissociadas em solução aquosa são más condutoras de corrente elétrica. À medida que mais sólidos dissolvidos estão em solução, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

Alíquotas das amostras foram caracterizadas e monitoradas a partir do método eletrométrico utilizando condutivímetro Hanna®, HI4321™.

5.4.4 Cobre, Níquel e Ferro

As análises foram realizadas em duplicata e determinadas segundo metodologias recomendadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

A determinação da concentração dos íons metálicos para o estudo foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) Varian modelo AA240FS. A faixa de trabalho utilizada nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como a faixa típica linear utilizada são mostrados na Tabela 2. A chama utilizada foi do tipo ar/acetileno.

Tabela 2 - Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg L ⁻¹)
Cu ²⁺	327,4	0,5-24,0
Ni ²⁺	232,0	0,5-20,0
Fe	248,3	0,06 - 15

Fonte: A autora (2020).

5.4.5 Alumínio

Segundo a Portaria N° 518/2004 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido para o Alumínio é de 0,2 mg L⁻¹, para padrões de consumo humano (BRASIL, 2004).

De acordo com a Resolução CONAMA N° 357/2005 os padrões de descarte em corpos de água dependem da classe a que pertence o corpo receptor. A Tabela 3 apresenta os valores máximos de alumínio para cada classe de água, segundo o CONAMA (BRASIL, 2005). Segundo o Conselho Estadual de Meio Ambiente - COEMA, o máximo permitido de alumínio solúvel em efluentes para descarte precisa ser 10 mg . L⁻¹ devido à sua toxicidade: dessa forma, é extremamente importante mensurar a concentração deste ao final do processo (CEARÁ, 2017).

Tabela 3 - Valores máximo permitidos de alumínio em corpos receptores.

Nível de Qualidade	Classe	VMP (mg L ⁻¹) de Al dissolvido
Águas doces	Classe I	0,1
Águas doces	Classe III	0,2
Águas salinas	Classe I	1,5
Águas salobras	Classe I	0,1

Fonte: BRASIL (2005).

VPM - valor máximo permitido

A concentração de alumínio foi determinada por espectrofotometria usando o método da Eriocromo cianina R (SIRIANGKHAWUT; TONTRONG; CHANTIRATIKUL, 2013) em UV-Vis, 535 nm - Shimadzu.

O estudo sobre a liberação dos íons alumínio durante a eletrólise merece destaque já que a dosagem de coagulante é um parâmetro chave para o processo eletrolítico. Uma vez que a coagulação é conseguida por neutralização de cargas e desestabilização de colóides carregados negativamente por produtos de hidrólise catiônicos de íons Al³⁺, o excesso de dose de coagulante pode ocasionar a reversão de carga e a restabilização dos colóides (CRESPILHO, SANTANA; REZENDE, 2004; MOUEDHEN *et al.* 2008).

5.4.6 Caracterização da superfície das placas metálicas utilizadas como eletrodos

A morfologia das ligas metálicas de alumínio, aço inox 304 e titânio revestido de

platina (Ti/Pt) utilizadas como eletrodos no processo eletrolítico para separação da biomassa microalgal foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEI, *Inspec S50*) e as análises de espectrometria por energia dispersiva (*Energy Dispersive System - FEI, Inspec S50*) foram realizadas para a determinação semiquantitativa da composição química elementar das placas; apesar de ser uma técnica semi-quantitativa, é capaz de fornecer a composição química superficial dos eletrodos. As análises foram realizadas no laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará - UFC, as análises foram realizadas com placas de dimensões 20,0 x 50,0 x 2,0 mm.

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) funciona com os mesmos princípios do microscópio óptico, exceto que utiliza elétrons ao invés de luz para produzir uma imagem, e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20 nm.

O EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por EDX podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que mineral está sendo observado.

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

As placas de alumínio e de Aço Inox 304 foram adquiridos no comércio da cidade de Fortaleza/Ceará e as placas de titânio revestido com platina (eletrodo inerte) foram obtidas na empresa BAOJI QIXIN TITANIUM CO., LTD., localizada na China.

5.4.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) provou

ser uma técnica fundamental que pode fornecer uma visão única e precisa das mudanças *in situ* e *in vivo* no caráter químico das células humanas e microbianas em alta resolução espacial (NAUMANN, 1997).

A espectroscopia FTIR tem sido amplamente utilizada para fornecer informações sobre uma gama de grupos funcionais vibracionalmente ativos, incluindo O – H, N – H, C = O, = C – H, –CH₂, –CH₃, C – O – C e P = O em espécimes biológicos (DEAN; SIGEE, 2006).

A absorção do espectro infravermelho permite a impressão bioquímica de microrganismos, fornecendo informações sobre o conteúdo interno das células (AMI et al. 2014), identificando possíveis alterações na composição bioquímica da microalga decorrente do processo eletrolítico. Espectros de infravermelho forneceram informações importantes sobre possíveis alterações na química dos grupos funcionais presentes no resíduo gerado pelo processo eletrolítico.

A biomassa microalgal obtida antes e após de aplicado o processo eletrolítico utilizando corrente contínua, fluxo contínuo, pH inicial 4,99, adição de 1,00 g . L⁻¹ e 400 rpm de agitação mecânica foram separados e acondicionados em estufa para secagem em temperatura de 60°C até a obtenção do peso constante. A massa seca foi submetida à análise de infravermelho que fornece informações qualitativas importantes sobre a química da superfície de um material, principalmente em relação aos grupos funcionais presentes no material obtido pelo processo de eletrocoagulação. Para os estudos envolvendo o processo de eletrocoagulação, essa análise evidencia interações eletrolíticas entre flocos e cátions (GARG; WANG; SCHENK *et al.* 2015).

As amostras secas em estufa foram misturadas com brometo de potássio (KBr) na proporção de 1:10 e moídas até um pó fino usando um almofariz e pilão. O pó foi carregado em recipientes de amostra de uma placa de carrossel, com porções de pó KBr sozinho para medições de fundo.

5.4.8 Análise Espectrofotométrica

A densidade óptica é um método indireto para estimar a concentração celular de uma amostra do meio de cultura, de tal modo que, quanto maior o número de células na amostra, maior o espalhamento da luz (LOURENÇO, 2006).

Quando uma solução de um dado composto é submetida a leituras de absorvância ao longo de uma faixa de comprimentos de onda eletromagnética, passamos a ter informações referentes à capacidade do composto em absorver luz. A representação gráfica dos valores de

comprimento de onda (λ) versus absorvância é denominada espectro de absorção.

Para a realização do ensaio de identificação do comprimento de onda de máxima absorção da microalga *Chlorella vulgaris* utilizou-se uma amostra da biomassa no meio de cultivo e mediu-se a absorvância desta solução de 200 a 800 nm, de 5 em 5 nm para seleção do comprimento de onda de maior absorção.

Para os testes onde foi necessário estimar a remoção de biomassa microalgal, esta foi avaliada através do valor da absorvância no comprimento de onda que se apresentou dominante na caracterização da amostra (680 nm). A eficiência de remoção da biomassa foi estimada a partir das absorvâncias máximas medidas para cada amostra estudada conforme sugerido em Luo *et al.* (2017), pela Equação (24).

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{DO_f}{DO_i}\right) \times 100 \quad (24)$$

Em que:

Eficiência (%): percentual de eficiência de remoção de biomassa do meio;

DO_i : Densidade óptica no comprimento de onda 680 nm no tempo inicial, antes da aplicação do processo eletrolítico; e

DO_f : Densidade óptica no comprimento de onda 680 nm no tempo final, após a aplicação do processo eletrolítico.

Como não havia a possibilidade de se fazer contagem celular dos resultados gerados em cada experimento, devido ao exíguo volume de amostras, a rapidez de algumas das separações e do tempo necessário à realização de cada contagem, as respostas (resultados) de cada teste foram obtidas através das medidas de absorvância (espectrofotômetro *Shimadzu UV-1800*) no líquido sobrenadante da amostra, medidas essas feitas antes e depois da aplicação do processo.

As amostras foram recolhidas abaixo da camada de microalgas floculadas à superfície do reator eletrolítico, após 10 minutos da parada do processo eletrolítico para favorecer a estabilização do sistema. Cada uma dessas amostras foi analisada no espectrofotômetro (espectrofotômetro *Shimadzu UV-1800*) a 680 nm, de modo a determinar a densidade óptica (DO) final para comparação com a DO da cultura antes do processo eletrolítico e aplicação da Equação (24) para cálculo da eficiência de remoção da biomassa.

5.4.9 Estimativa do custo operacional

Segundo Kobya *et al.* (2017), o custo de operação inclui material, principalmente

do eletrodo, custo da energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação e disposição do lodo, além dos custos fixos. Entretanto, a soma dos custos da energia e do material do eletrodo representa a maior parte dos custos de operação e podem chegar a representar 80% do total. Portanto, considerando apenas estes dois fatores conforme Kobya *et al.* (2017) e Gonzales; Torem (2010), o cálculo do custo operacional pode ser realizado de acordo com a Equação (25):

$$Custo_{operacional} = a.C_{energia} + b.C_{eletrodo} \quad (25)$$

Em que:

$Custo_{operacional}$: Custo de operação em R\$. m⁻³;

a : custo da energia elétrica em R\$. kWh⁻¹ ;

b : custo do eletrodo em R\$. kg⁻¹ ;

$C_{energia}$: consumo de energia elétrica em kWh . m⁻³ ; e

$C_{eletrodo}$: consumo de eletrodo em massa em kg . m⁻³).

Para cálculo do consumo energético de um processo eletrolítico em reator batelada, o valor foi calculado de acordo com Kobya *et al.* (2017) e expresso pela Equação (26) e, em seguida, dividido o resultado por 1000 para obter o valor expresso na unidade de trabalho kW . h . m⁻³ :

$$C_{energia} = \left(\frac{U.i.t}{V} \right) \quad (26)$$

Em que:

$C_{energia}$: consumo de energia elétrica em kWh . m⁻³;

U: tensão elétrica aplicada no sistema (V);

i: corrente elétrica aplicada (A);

t: tempo de aplicação da corrente, em horas (h); e

V: volume de efluente tratado (m³).

O processo de geração do agente coagulante *in situ* está relacionado com o desgaste do eletrodo (oxidação). Por sua vez, esse desgaste está relacionado com a quantidade total de substâncias reagentes e é estabelecido pelas leis de Faraday (CERQUEIRA, 2006; HALLIDAY *et al.* 2004).

De acordo com Crespilho; Santana; Rezende (2004), a massa do eletrodo que é consumida durante o processo eletrolítico e pode ser definida matematicamente pela Equação (27):

$$m_{consumida} = \frac{i \cdot t_{EC} \cdot M}{Z \cdot F} \quad (27)$$

Em que:

$m_{consumida}$: massa em gramas (g) de metal oxidado ou reduzido;

i: corrente elétrica aplicada (A);

t_{EC} : tempo de aplicação da corrente, em segundos (s);

M: massa molar do elemento predominante no eletrodo, em g . mol⁻¹ (Al = 26,9815, Fe = 55,845); e

Z: número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo (Al = 3; Fe = 2); e

F: constante de Faraday (9,65 . 10⁴ C. mol⁻¹).

5.5 Avaliação do material eletródico

A avaliação do material eletródico, liga metálica que atua como eletrodo, foi realizada quanto à remoção de biomassa microalgal do meio, lançamento de metal no meio e estimativa do custo operacional.

Os parâmetros, pH inicial (10,22), condutividade (654 μS . cm⁻²), agitação mecânica (200 rpm), espaçamento entre placas (5,0 mm), número de placas eletródicas (2 placas), tipo de corrente aplicada (corrente direta pulsada), frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L) foi fixado.

Para avaliar a eficiência de remoção da biomassa de microalgas, foram colhidas amostras de 10 mL em diferentes períodos (t) durante o processo eletrolítico, na região abaixo da camada de espuma enriquecida com flocos inorgânicos e microalgas. Essas amostras continham a biomassa de microalgas que poderiam se instalar no fundo ou flutuar até a superfície do tubo de amostra. A eficiência da recuperação de microalgas foi determinada com base na redução da densidade óptica (OD 680) da suspensão de microalgas medida a 680 nm em espectrofotômetro (*Shimadzu UV-1800*).

Para avaliar a extensão da poluição da água por cátions de alumínio ou ferro liberados do ânodo sacrificial, dependendo do tipo de placa utilizada no experimento, o teor de ferro foi medido por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS - ar/acetileno - SpectrAA Varian*) (BAIRD; EATON; RICE, 2017) e alumínio solúvel na solução colhida após o processo eletrolítico foi determinado por análise espectrofotométrica baseada no complexo de alumínio (III) - eriocromo cianina R

(SIRIANGKHAWUT; TONTRONG, 2013).

Para estimar o custo do processo foi realizada a sequência de cálculos mostrada no item 5.4.9 da metodologia experimental.

Utilizaram-se combinações de ligas metálicas como descrito no Quadro 3, utilizando a configuração (anodo/catodo).

Quadro 3 - Combinações das ligas metálicas utilizadas para escolha do conjunto de eletrodos que promovia melhor a remoção da biomassa do meio.

Conjuntos	Anodo	Catodo	Denominação
1	Alumínio	Alumínio	Al-Al
2	Alumínio	Inerte	Al-I
3	Inerte	Alumínio	I-Al
4	Aço Inox 304	Aço Inox 304	A-A
5	Aço Inox 304	Inerte	A-I
6	Inerte	Aço Inox 304	I-A
7	Inerte	Inerte	I-I

Fonte: A autora (2020).

Os materiais de eletrodo mais comuns usados para a técnica de eletrocoagulação são alumínio e ferro por serem baratos, prontamente disponíveis e comprovadamente eficazes, pois sua dissolução em meio aerado gera espécies trivalentes. No entanto, o uso de cátodo estável em titânio platinizado (Ti/Pt) também foi investigado para fins de comparação.

5.6 Estudo do estado da biomassa

A análise do estado da biomassa (*in natura* ou desidratada) da *Chlorella vulgaris* foi determinada através da análise da concentração dos metais no meio antes e após a aplicação do processo eletrolítico com base na eficiência de remoção de Cobre e Níquel da solução. Realizou-se um experimento intitulado de branco onde não se adicionou biomassa de microalga para analisar a influência da biomassa no processo eletrolítico.

Esses testes foram realizados fixando-se os parâmetros de 2 placas de alumínio como eletrodos, modo batelada, volume tratado de 2,0 L, corrente direta pulsada, tempo de tratamento de 60 minutos, frequência de pulso de 240 Hz e quantidade de biomassa microalgal em solução.

5.7 Investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico na remoção das microalgas

Com o objetivo de verificar a influência de um maior número de fatores na eficiência do processo de separação da biomassa microalgal por meio do processo eletrolítico realizou-se um delineamento experimental do tipo fracionário.

Neto; Scarminio; Bruns (2003) afirmaram que o número de interações de ordem alta aumenta drasticamente com o número de fatores, sendo na maioria das vezes insignificante. Portanto, nos estudos utilizando muitos fatores, os efeitos principais são mais relevantes para a análise estatística.

Foram selecionados seis fatores em dois níveis para o presente delineamento, conforme mostrado na Tabela 4, e sem repetições no ponto central pois dentre as variáveis de estudo existiam duas variáveis qualitativas, inviabilizando o uso dessa ferramenta, resultando um número total de 16 experimentos.

A Tabela 4 apresenta os valores de nível inferior (-) e superior (+) aplicados nos experimentos. As variáveis tipo de corrente (TC), tipo de fluxo (TF), pH inicial (pHi), adição de eletrólito suporte (AE), velocidade de agitação (VA) e TDH foram estudadas. Os níveis foram escolhidos a fim de alcançar a maior abrangência possível dentro das limitações experimentais.

Tabela 4 - Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para triagem das variáveis responsáveis pela remoção de biomassa microalgal do meio de cultura.

Símbolo	Fatores	Níveis	
		-1	+1
TC	Tipo de Corrente	Contínua	Direta Pulsada
TF	Tipo de Fluxo	Contínuo	Batelada
pH	pH inicial	5	8
AE	Adição de Eletrólito (g.L ⁻¹)	1	2
VA	Velocidade de Agitação (rpm)	0	400
TDH	TDH (minutos)	5	15

Fonte: A autora (2020).

5.8 Investigação dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição das microalgas para remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}

Dejaegher *et al.* (2007) observaram que o delineamento Plackett-Burman (PLACKETT; BURMAN, 1946) é normalmente aplicado em experimentos para selecionar os fatores importantes durante um teste de aperfeiçoamento. Montgomery (2017) aborda que este delineamento é um delineamento fatorial fracionário de dois níveis para estudar $k = (N - 1)$ variáveis em N ensaios, onde N é um múltiplo do número quatro.

Os sete fatores selecionados em dois níveis para os presentes delineamentos, estão mostrados na Tabela 5, sem repetições no ponto central pois, dentre as variáveis de estudo, existia uma variável qualitativa, material do eletrodo, inviabilizando o uso dessa ferramenta, resultando um número total de 16 experimentos para cada tipo de corrente aplicada (contínua e pulsada), totalizando 32 experimentos.

Tabela 5 - Níveis dos fatores estudados no planejamento experimental para triagem das variáveis para remoção de íons cobre e níquel de um efluente sintético.

Símbolo	Fatores	Níveis	
		-1	+1
X1	TDH (minutos)	10	20
X2	Nº de placas	2	4
X3	Concentração de microalgas	10% v/v	50% v/v
X4	Frequência (Hertz)	17	240
X5	Presença de Fe (mg.L^{-1})	0,0	85,0
X6	pH inicial	1	5
X7	Material da placa	Al	Aço

Fonte: A autora (2020).

5.9 Avaliação da relação volume efluente/volume de biomassa na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}

Foram realizados 9 ensaios em batelada com efluente sintético, em duplicata, a fim de observar o percentual de remoção de uma solução a pH 1 contendo os íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} a partir da bioadsorção combinada com o processo eletrolítico utilizando biomassa *in natura* da microalga *Chlorella vulgaris* cultivada em meio de cultura uréia e superfostato

triplo (SPT), 2 placas de alumínio como eletrodos, modo batelada, volume tratado de 2,0 L, corrente direta pulsada, tempo de tratamento de 60 minutos e frequência de pulso de 240 Hz.

A partir de uma solução-mãe contendo 55 g.L⁻¹ de Cu²⁺ e 6,7 g.L⁻¹ de Ni²⁺ preparou-se as misturas com a biomassa *in natura* nas proporções 5, 10, 25, 50, 75, 90 e 95% v/v. Para avaliar a eficiência de remoção dos íons metálicos foram coletadas alíquotas de 30 mL nos tempos 15, 30 e 60 minutos na região abaixo da camada de espuma enriquecida com flocos inorgânicos e microalgas para análise da concentração de íons metálicos.

5.10 Avaliação da remoção dos íons metálicos Ni²⁺ do efluente real

Foram realizados 6 ensaios em batelada com efluente real, em duplicata, a fim de observar a variação na concentração de íons metálicos Ni²⁺ a partir da biossorção combinada com o processo eletrolítico utilizando biomassa *in natura* da microalga *Chlorella vulgaris* cultivada em meio de cultura uréia e superfostato triplo (SPT), utilizando 2 placas de alumínio como eletrodos, volume tratado de 2,0 L, corrente direta pulsada, tempo de tratamento de 30 minutos e frequência de pulso de 240 Hz.

A concentração de biomassa microalgal adicionada foi variada na relação volume de efluente/volume de biomassa de 5, 10, 20, 30, 40 e 50. Para avaliar a eficiência de remoção do íon metálico foram coletadas alíquotas de 30mL nos tempos 10, 15, 20 e 30 minutos na região abaixo da camada de espuma enriquecida com flocos inorgânicos e microalgas para análise da concentração do íon metálico.

5.11 Análise Estatística

O tratamento de dados foi efetuado utilizando o *software Python 3.7*, desenvolvido sob uma licença de código aberto aprovado pela OSI, tornando-o livremente utilizável e distribuível, mesmo para uso comercial, a licença do *Python* é administrada pela *Python Software Foundation*, o *Jupyter Notebook* (<https://jupyter.org/try>) foi utilizado como plataforma *on-line* interativa ao *Python*.

Utilizou-se o *Pandas*, uma biblioteca para manipulação e análise de dados, escrita em *Python*, que permite ler, manipular, agregar e plotar os dados em poucos passos, o *Matplotlib* (HUNTER, 2007), version 1.5.1., uma biblioteca abrangente para a criação de visualizações estáticas, animadas e interativas em *Python* e o *statsmodels* v0.12.1 (<http://statsmodels.sourceforge.net/>) (Perktold *et al.* 2017) que apresenta modelos lineares

generalizados, análise de séries temporais e uma série de estatísticas descritivas.

Foi utilizado o método dos mínimos quadrados ou OLS (do inglês *Ordinary Least Squares*) com erros distribuídos de forma independente e idêntica e para erros autocorrelacionados (MONTGOMERY e PECK, 1992) e analisada a matriz de correlação entre os fatores.

5.11.1 *Ordinary Least Squares*

Os resultados da regressão OLS informados pela biblioteca *statsmodels* v0.12.1 do *software Python 3.7* são descritas a seguir:

- a) R-quadrado (*R-square*): cujo significado é variação percentual na variável dependente que é explicada pelas variáveis independentes;
- b) Adj. R-quadrado: esta é a versão modificada de R-quadrado que é ajustada para o número de variáveis na regressão. Ele aumenta apenas quando uma variável adicional aumenta o poder explicativo da regressão;
- c) Prob (Estatística F): indica a significância geral da regressão. O objetivo é avaliar o nível de significância de todas as variáveis juntas, ao contrário da estatística t que o mede para variáveis individuais. A hipótese nula sob isso é “todos os coeficientes de regressão são iguais a zero”. Prob (estatística F) representa a probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira. De acordo com os resultados acima, a probabilidade é próxima de zero. Isso implica que, em geral, as regressões são significativas;
- d) AIC / BIC: significa Critérios de Informação de Akaike e é usado para seleção de modelo. Penaliza o modo de erros caso uma nova variável seja adicionada à equação de regressão. É calculado como o número de parâmetros menos a probabilidade do modelo geral. Um AIC mais baixo implica um modelo melhor. Visto que BIC significa critérios de informação Bayesianos e é uma variante do AIC onde as penalidades são feitas mais severas.
- e) Prob (Omnibus): realizado para verificar se os erros são normalmente distribuídos. Aqui, a hipótese nula é que os erros são normalmente distribuídos. Prob (Omnibus) deve estar próximo de 1 para satisfazer a suposição OLS.
- f) Durbin-watson: um valor entre 1 e 2 é preferido. Esse teste verifica se a homocedasticidade dos erros, ou seja, se os erros possuem uma variância

comum. Verifica se os resultados da regressão são confiáveis do lado da interpretação desta métrica.

- g) Prob (Jarque-Bera): complementa o teste Omnibus. Também é realizado para a análise da distribuição dos erros de regressão. É suposto estar de acordo com os resultados do teste Omnibus. Um grande valor de teste Jarque-Bera indica que os erros não são normalmente distribuídos.

5.11.2 Matriz de correlação de Pearson

De acordo com Edelman; Móri; Székely (2021) medir a dependência entre observações aleatórias sem dúvida é um papel central nas estatísticas. Visto que é muito difícil compreender e descrever totalmente as dependências, muitas vezes estamos interessados em condensar a força da dependência em um único número. Esse número, que é normalmente definido em qualquer um dos intervalos $[-1, 1]$, é chamado de coeficiente de correlação. O coeficiente de correlação clássico e provavelmente mais popular é o de *Pearson*, que, para variáveis aleatórias X e Y com variâncias finitas e positivas.

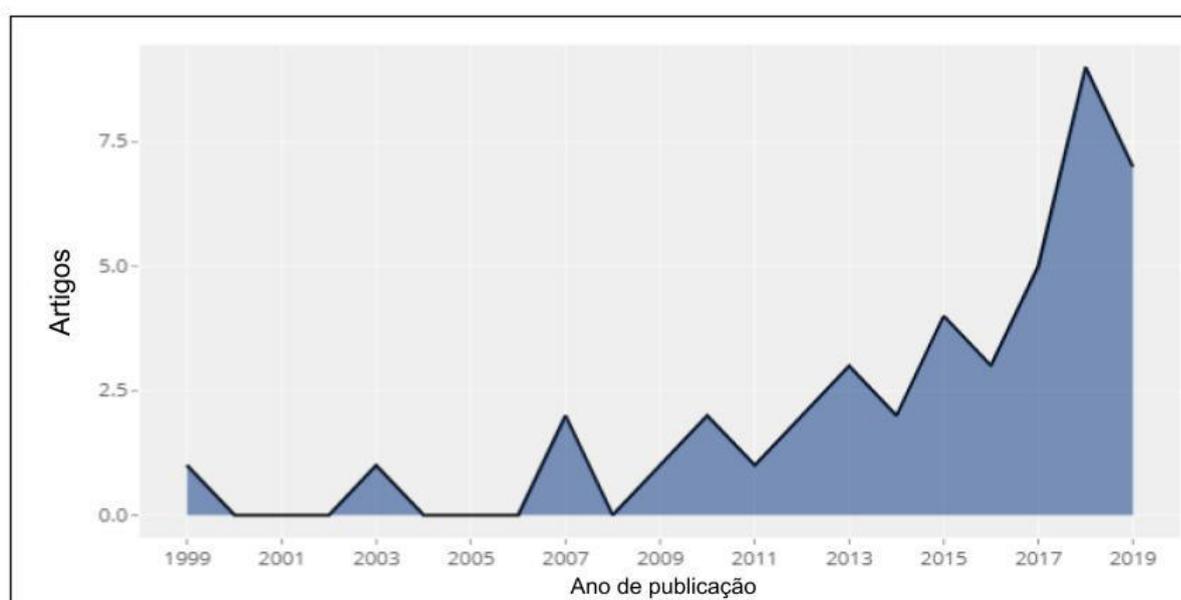
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Levantamento Bibliométrico

Após realizado o levantamento bibliométrico foram identificados 43 artigos relacionados à temática. Estes artigos estão publicados em 25 periódicos distintos indexados às bases de dados em questão e foram escritos por 149 autores. Para a consecução destes artigos foram utilizadas 1.805 referências, com uma média de aproximadamente 42 referências por artigo.

O Gráfico 3 apresenta a trajetória de evolução anual das publicações nessa temática. É possível notar a tendência crescente de estudos na área (*electrocoagulation; biossorption*). Os primeiros registros de artigos indexados na *Web of Science*TM datam do ano de 2003, na SCOPUS datam do ano de 1999, ambos com a publicação de 1 artigo. Após dois anos sem publicação houve novamente uma publicação, dessa vez passaram-se 3 anos para ocorrerem outras publicações e 2008, novamente não houve nenhuma publicação porém a partir daí a quantidade de publicações vem crescendo a cada ano, fechando o ano de 2019 com 7 artigos publicados.

Gráfico 3 - Produção científica dos anos 1999 a 2019 dos artigos indexados nas bases de dados *Web of Science*TM e SCOPUS para os termos: *electrocoagulation e biossorption*.



Fonte: A autora (2020)

Dentre os 149 autores e autoras identificados no estudo, 6 deles são indicados como os mais produtivos, no entanto a maioria das publicações são desenvolvidas por

cooperação entre vários autores. O Quadro 4 apresenta o nome do autor, a instituição a qual está vinculado, o número de artigos publicados e o país de origem da publicação.

Quadro 4 - Autores indicados como os mais produtivos (*Top* autores) nos anos de 1999 a 2019 indexados nas bases de dados *Web of Science*TM e SCOPUS para os termos pesquisados: *electrocoagulation e biossorption*.

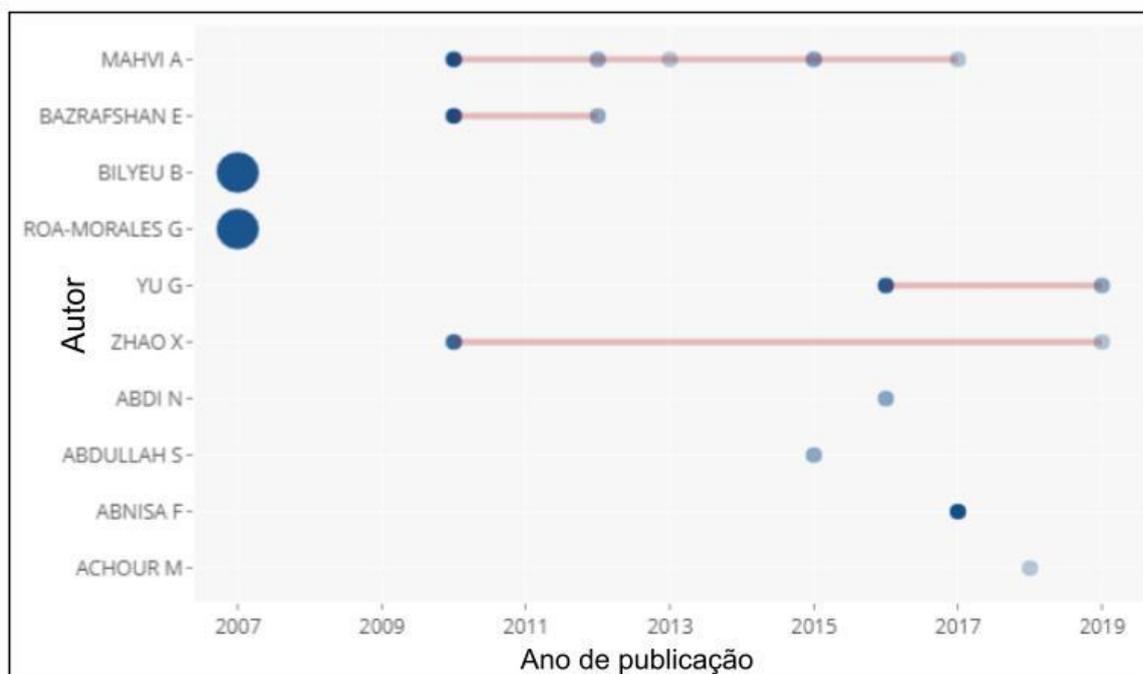
Nome do(a) Autor(a)	Afiliação	Número de artigos	País de Origem
Amir Hossein Mahvi	<i>Tehran University of Medical Sciences</i>	5	Iran
Edris Bazrafshan	<i>Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences</i>	2	Iran
Bryan Bilyeu	<i>Xavier University of Louisiana</i>	2	New Orleans
Gabriela Roa-Morales	<i>Universidad Autónoma del Estado de México</i>	2	México
Gang Yu	<i>School of Environment, Universidade Tsinghua</i>	2	China
X.-L. Zhao	<i>Chinese Academy of Sciences</i>	2	China

Fonte: A autora (2020).

Observou-se que dos autores que realizaram publicações sobre o tema, 95,97% do total publicaram apenas um artigo nas bases de dados pesquisadas. Apenas um autor publicou 5 artigos e o Iran se apresentou como pioneiro no estudo da temática em estudo.

O Gráfico 4 apresenta a distribuição temporal dos trabalhos publicados pelos autores considerados mais produtivos.

Gráfico 4 - Distribuição temporal das publicações dos autores mais produtivos.



Fonte: A autora (2020)

Dentre os 43 artigos analisados, foram listados os dez trabalhos mais citados dentre a amostra dispostos em ordem crescente de ano de publicação, conforme ilustra o Quadro 5.

Quadro 5 - Referências mais citadas (*Top manuscripts*) nos artigos analisados.

Autores	Artigo	Periódico	Quant. de citações	Ano
Freundlich H	<i>Over the adsorption in solution</i>	<i>The Journal of Physical Chemistry</i>	7092	1906
Chen, X., Chen, G., Yue, P. L.	<i>Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation</i>	<i>Separation and purification technology</i>	1016	2000
Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J. E.	<i>Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+}, Zn^{2+} and $Cr(VI)$ by electrocoagulation</i>	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	592	2004
Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga,	<i>Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation</i>	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	1329	2004

J., Cocke, D. L.

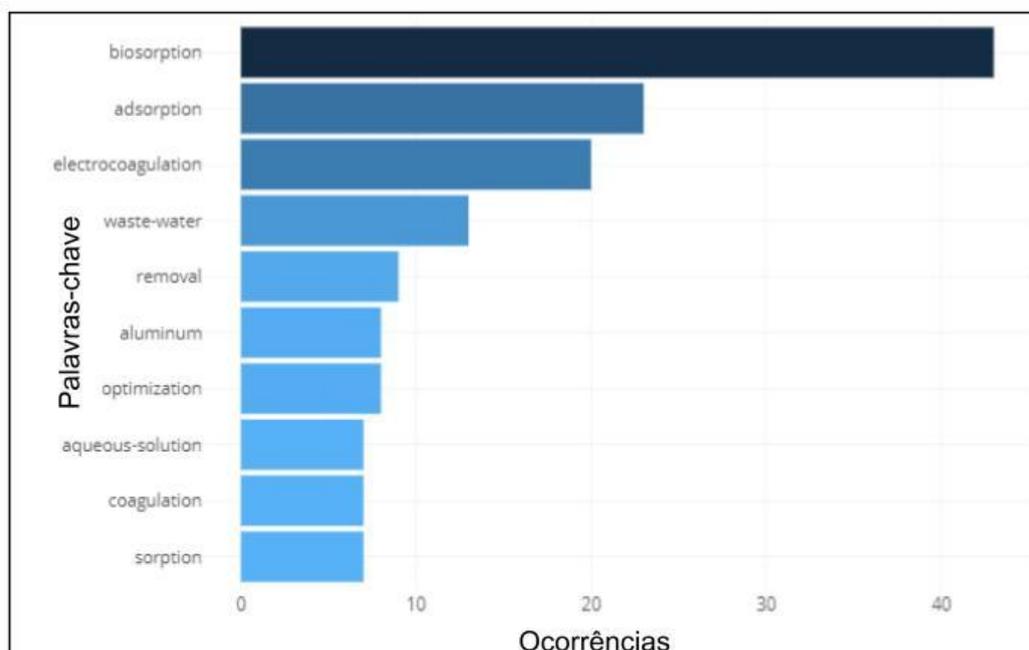
Escobar, C., Soto-Salazar, C., Toral, M. I.	<i>Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater</i>	<i>Journal Environmanage</i>	210	2006
Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N.	<i>Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters</i>	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	687	2006
Bazrafshan, E., Mahvi, A. H., Naseri, S., Mesdaghinia, A. R.	<i>Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes</i>	<i>Journal of Engineering and Environmental Sciences</i>	124	2008
Mahvi, A. H.	<i>Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution</i>	<i>Int. J. Environ. Sci. Tech</i>	168	2008
Heidmann, I., Calmano, W.	<i>Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation</i>	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	403	2008
Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., Alkasrawi, M.	<i>Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance</i>	<i>Chemical Engineering Journal</i>	351	2015

Fonte: A autora (2020).

Quant. - quantidade.

Identificou-se as palavras-chave mais citadas nos artigos, como forma de se inferir sobre os principais assuntos tratados nos artigos selecionados por meio das palavras-chave a eles associadas. Dessa forma, as palavras-chave que possuíam o mesmo significado, mas estavam repetidas no plural e no singular, foram unificadas de modo que não existissem significados repetidos que comprometessem as análises posteriores. A síntese das informações obtidas está mostrada no Gráfico 5, onde a palavra *biosorption* apareceu em todos os artigos (43 artigos) e *electrocoagulation* mostrou-se presente em 20 artigos.

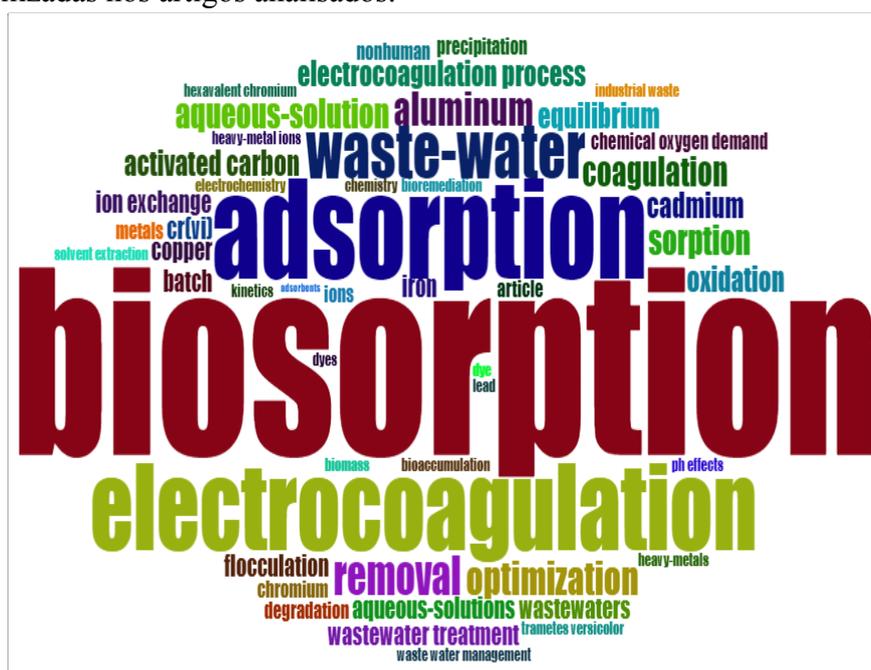
Gráfico 5 - Palavras-chave mais relevantes presentes nos artigos publicados.



Fonte: A autora (2020).

A Figura 17 representa a nuvem de palavras formadas de acordo com a sua aparição nas palavras-chaves dos 43 artigos analisados, observa-se que os artigos analisados utilizaram com muita frequência as palavras-chave: *biosorption*, *adsorption*, *electrocoagulation* e *waste-water*, como mostrado no Gráfico 5.

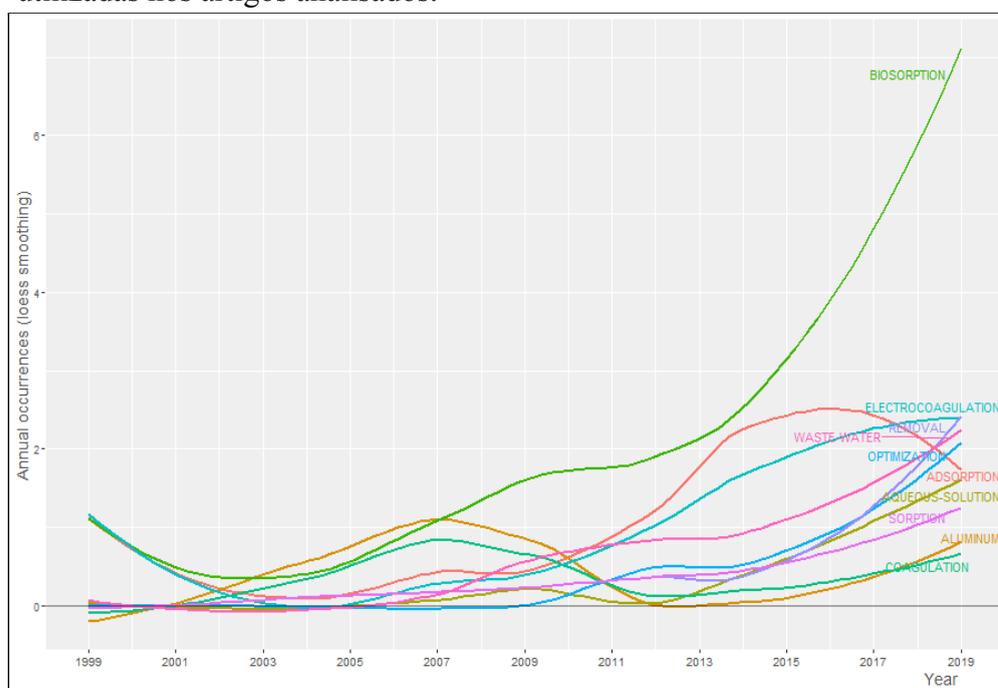
Figura 17 - Nuvem de palavras obtidas a partir das palavras-chave mais utilizadas nos artigos analisados.



Fonte: A autora (2020).

O Gráfico 6 mostra que a maior parte das palavras-chave teve crescimento ascendente com exceção de *adsorption*.

Gráfico 6 - Dinâmica de palavras obtidas a partir das palavras-chave mais utilizadas nos artigos analisados.



Fonte: A autora (2020).

A partir dos textos dos 10 artigos mais citados globalmente foram elucidados aspectos importantes de cada um no intuito de identificar suas principais contribuições para a temática.

Mollah *et al.* (2004) realizaram uma revisão da bibliografia acerca do tema e afirmaram que pouco havia sido estudado sobre a técnica de eletrocoagulação e propuseram aprofundar a discussão relacionada aos fatores que precisam ser abordados para melhor desempenho da tecnologia, como reações químicas que ocorrem nos eletrodos, projetos da célula eletrolítica e tipo de fluxo do efluente. Os autores concluíram que a técnica empregada envolve processos químicos e físicos complexos que ocorrem tanto na superfície como entre as faces. O levantamento da literatura indicou que a configuração de fluxo ascendente do eletrocoagulador é melhor do que a configuração de fluxo horizontal, no entanto, uma escassez de dados que ampliassem a compreensão científica desses fenômenos, limitava o projeto de engenharia do reator de eletrocoagulação para um desempenho ideal e progresso futuro de uma tecnologia considerada nova e inovadora.

Adhoum *et al.* (2004) afirmaram que é possível aplicar o processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de eletrogalvanização contendo cobre, zinco e cromo. A capacidade de remoção mais eficaz foi alcançada na faixa de pH entre 4 e 8. A taxa de tratamento mostrou-se mais eficiente com o aumento da densidade de corrente. De fato, a corrente mais alta produziu o tratamento mais rápido com uma redução efetiva das concentrações de Cu e Zn nas águas residuais industriais abaixo do nível admissível, após apenas 5 minutos. Considerando que, 20 minutos foram necessários para alcançar uma remoção equivalente de Cr (VI). A remoção mais lenta de cromo em comparação com cobre e zinco foi atribuída a uma diferença nos mecanismos de remoção. Além disso, a carga necessária para alcançar um tratamento eficaz aumentou com a concentração inicial. O método foi considerado altamente eficiente e relativamente rápido em comparação com as técnicas convencionais existentes.

Escobar; Soto-Salazar; Toral (2006) otimizaram as variáveis químicas, eletroquímicas e de fluxo para examinar a eficácia do processo de eletrocoagulação para remoção de cobre, chumbo e cádmio. Este estudo contribuiu com informações importantes sobre as condições ideais de várias variáveis que influenciam o processo de eletrocoagulação. Verificou-se que a remoção de cobre foi alcançada principalmente por adsorção no produto coagulado. A eletrodeposição do metal não desempenhou um papel importante na remoção do metal. Em uma área geométrica do eletrodo de 35 cm² e tempo de eletrólise de 6 minutos, uma taxa máxima de remoção de cobre de 80% foi observada. Foram encontradas distâncias ótimas dos eletrodos de 2 cm para chumbo e 2,5 cm para cádmio e cobre. Para ambos os sistemas, a eficiência de remoção do analito aumentou consideravelmente com o pH, atingindo 100% de remoção quando o pH excedeu 7.

Bazrafshan *et al.* (2008) avaliaram o desempenho da eletrocoagulação com ânodo de sacrifício de ferro e alumínio para remoção de Cr (VI). Os autores confirmaram que o método de eletrocoagulação é um método confiável, seguro, eficiente e de baixo custo para a remoção de cromo em efluentes industriais, especialmente projetados para pH = 3 e voltagem = 40 V atingindo uma redução rápida e eficaz do cromo (mais de 98%) presente nos efluentes industriais (tais como águas residuais do banho de lavagem). Na verdade, os resultados relatados mostram que a eletrocoagulação é um processo eficaz para a remoção de cromo de ambientes aquosos, no entanto, sugeriram que novos estudos devem ser realizados para confirmar a viabilidade prática deste método para o tratamento de águas residuais diversas e com diferentes condições.

Mahvi (2008) realizou um levantamento bibliográfico de alguns estudos

conduzidos pelo próprio autor e outros pesquisadores. Alguns autores aplicaram fibras agrícolas como biossorbentes em aplicações de água e esgoto, consideradas como resíduos agrícolas e geradas em grandes quantidades, um destino adequado a este material é necessário. Os resultados de suas investigações mostraram alta eficiência das fibras agrícolas na remoção de metais pesados e fenol demonstrando que o processo de eletrocoagulação atinge uma redução rápida e eficaz do cádmio (mais de 99%) presente nos efluentes industriais (BAZRAFESHAN *et al.* 2006; MAHVI; BAZRAFESHAN, 2007).

Al-Shannag *et al.* (2015) estudaram a remoção de íons de metais pesados, Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , de águas residuais de galvanoplastia usando a técnica de eletrocoagulação. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção de íons de metais pesados aumenta com o aumento do tempo de residência do processo eletrolítico e da densidade de corrente direta. Mais de 97% dos íons de metais pesados foram removidos de forma eficiente conduzindo o processo eletrolítico em densidade de corrente de $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, pH de 9,56 e tempo de eletrocoagulação de 45 minutos. Essas condições de operação levaram a um consumo específico de energia e quantidade específica de eletrodos dissolvidos em torno de $6,25 \text{ kWh} / \text{m}^3$ e $1,31 \text{ kg} / \text{m}^3$.

Chen; Chen; Yue (2002) investigaram as características das águas residuais de restaurantes e detectaram altos teores de óleo e graxa. Os autores utilizam a eletrocoagulação para tratar esse tipo de efluente e observaram que os eletrodos de alumínio foram mais eficientes que os de ferro. A densidade de carga foi considerada a única variável significativa para eficiência do tratamento. A eficiência de remoção de óleo e graxa excedeu 94% para todas as águas residuais testadas. Os resultados experimentais também mostraram que a eletrocoagulação pode neutralizar o pH do efluente.

Daneshvar; Oladegaragoze; Djafarzadeh (2006) estudaram a remoção dos corantes *C. I. Basic Red 46* (BR46) e *C. I. Basic Blue 3* (BB3) por meio do processo eletrolítico. Os autores observaram que um aumento na densidade de corrente de 60 até 80 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ aumentava a eficiência de remoção de cor, o tempo de eletrólise de 5 minutos e a faixa de pH entre 5,5 e 8,5 para as duas soluções de corantes mencionadas. Verificaram que, para a concentração inicial de corante nas soluções não deveria ser superior a $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para atingir uma alta porcentagem de remoção de cor. A condutividade ótima encontrada foi de $8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, a qual foi ajustada com a quantidade adequada de NaCl com concentração de corante de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O consumo de energia elétrica nas condições trabalhadas para a descoloração das soluções de corante contendo BR46 e BB3 foi de $4,70 \text{ kWh} (\text{kg de corante removido})^{-1}$ e $7,57 \text{ kWh} (\text{kg de corante removido})^{-1}$, respectivamente. Além disso, durante o processo eletrolítico

sob as condições otimizadas, a DQO diminuiu em mais de 75% e 99% em soluções de corantes contendo BB3 e BR46, respectivamente.

Heidmann e Calmano (2008) analisaram o desempenho de um sistema de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para a remoção de íons de metais pesados (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , $Cr_2O_7^{2-}$) em escala de laboratório e observaram que o aumento da densidade de corrente acelerou o processo de eletrocoagulação, mas tornou menos eficiente, no entanto, Zn, Cu e Ni apresentaram taxas de remoção semelhantes, indicando um comportamento eletroquímico uniforme. Os autores consideraram seu trabalho como sendo um primeiro passo para entender sistematicamente os processos de remoção de metal por eletrocoagulação. A partir deste estudo, foi possível obter dicas sobre os mecanismos de remoção, Zn, Ni, Cu, Ag e Cr. Zn, Ni, Cu e Ag são removidos por redução direta na superfície do cátodo, como hidróxidos pelos íons hidroxila formados no cátodo via eletrólise de água e por co-precipitação com hidróxidos de alumínio. A quantidade de íons alumínio dissolvidos e íons hidroxila formados, corroborou com a perda de peso dos eletrodos, e a quantidade de íons hidroxila necessária para precipitar os respectivos metais, respectivamente. As taxas de remoção de Zn, Cu, Ni e Ag foram independentes de sua concentração inicial, o que acorda com a hipótese de remoção por precipitação como hidróxidos.

Após o estudo dos artigos mais utilizados como referência pode-se observar que na maioria dos artigos os autores estudaram apenas o processo de eletrocoagulação, com exceção de Mahvi (2008) que aplicou fibras agrícolas como biossorbentes em processos eletrolíticos de água e esgoto e seus resultados mostraram alta eficiência das fibras agrícolas na remoção de metais pesados.

Para uma revisão bibliográfica mais aprofundada optou-se por atualizar o estudo e abranger mais termos de busca para enriquecimento do trabalho.

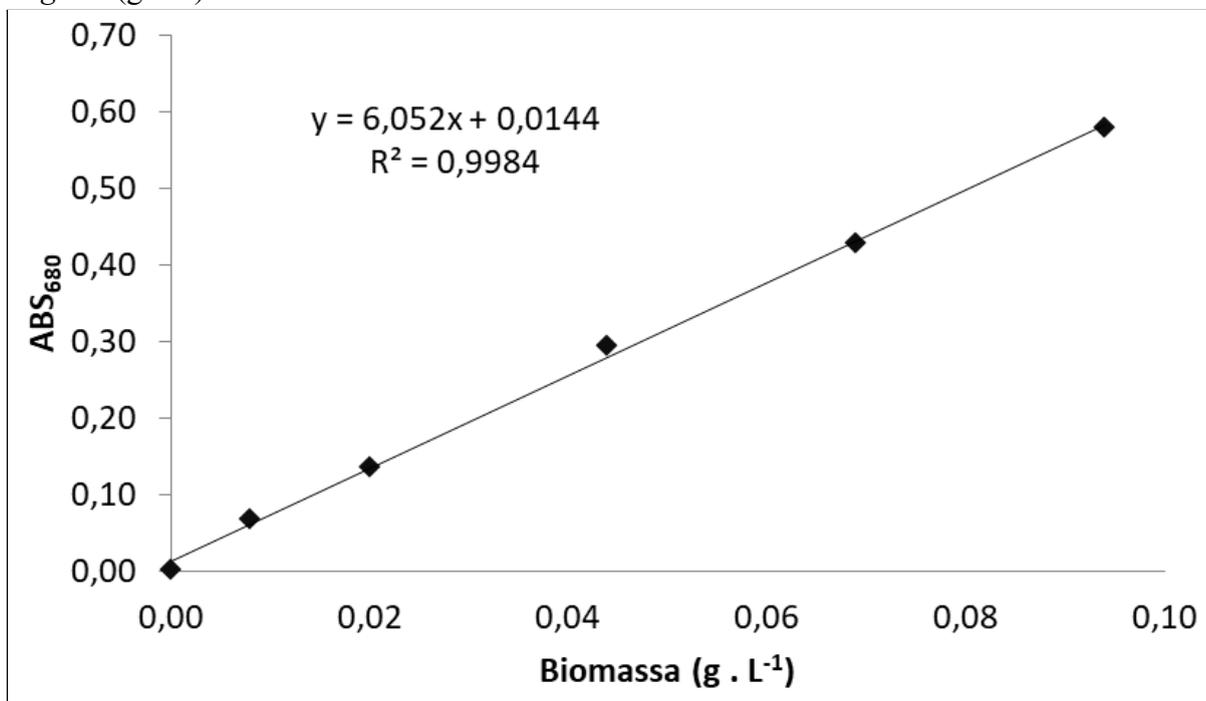
A técnica bibliométrica pode aparecer como uma ferramenta simples de análise de publicações ou produção científica, porém, está muito além disso, considerando a produção qualitativa, quantitativa e visual disponível após análise de dados volumosos.

6.2 Determinação da concentração de biomassa de *Chlorella vulgaris*

Realizou-se a curva de correlação entre absorbância em 680 nm espectrofotômetro UV/Visível (BJERK, 2012) \times biomassa seca ($g \cdot L^{-1}$) como mostra o Gráfico 7, conforme sugerido por Gunerken *et al.* (2017) e Lourenço (2006) para estimar a densidade de células em um sistema de cultivo, apesar de ser um método menos preciso para estimar a quantidade

de biomassa de algas presente no sistema, contudo desprende menos tempo do analista.

Gráfico 7 - Curva de calibração, absorbância em 680 nm x biomassa de microalga *Chlorella vulgaris* (g. L⁻¹).



Fonte: A autora (2020)

Observou-se uma excelente linearidade da curva absorbância em 680 nm x biomassa seca (g. L⁻¹) (coeficiente de determinação 0,9984).

Bjerk (2012) afirmou que não há perda expressiva na capacidade de predição da metodologia para estimar a concentração das células de microalgas uma vez que obteve um valor de correlação muito próxima a 1,0. O método de densidade óptica torna possível prever de forma bastante eficiente a densidade celular, estabelecendo uma relação com os resultados de biomassa seca (CHIU *et al.* 2008).

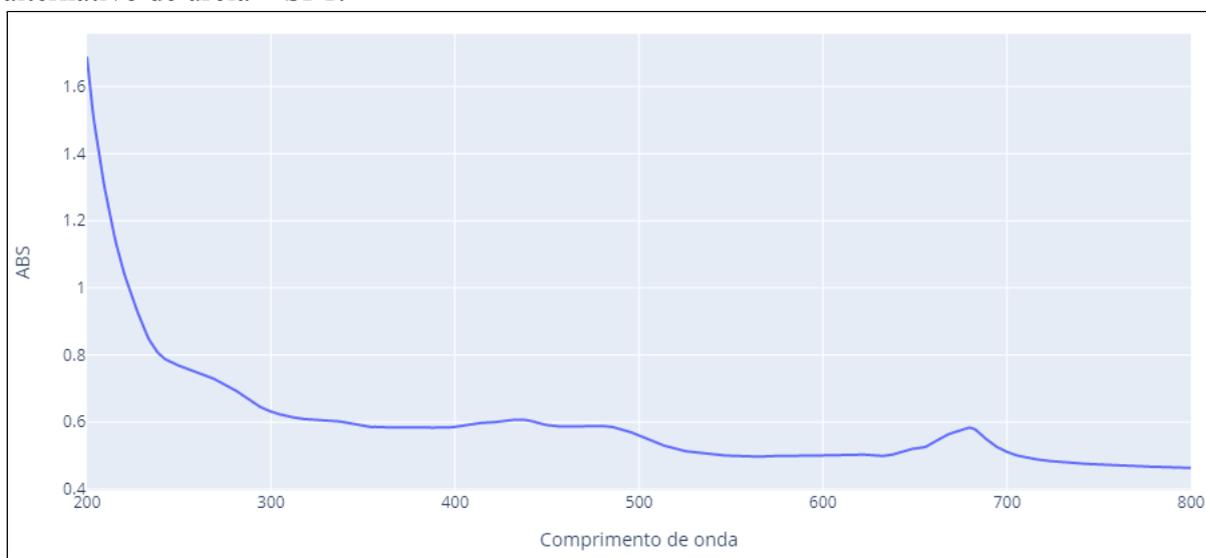
O crescimento de uma cultura celular pode ser determinado através da sua curva de crescimento. Uma vez identificada a curva de crescimento para uma dada estirpe considerando suas condições, é possível estimar a densidade que uma cultura deve estar em um determinado período de tempo.

6.3 Identificação do comprimento de onda de máxima absorção da microalga *Chlorella vulgaris*

Partindo de uma suspensão concentrada de *Chlorella vulgaris*, foi determinado os espectros de absorção molecular para identificar o comprimento de onda de maior absorção.

O Gráfico 8 mostra o espectro de absorção UV-VIS da solução microalgal de *Chlorella vulgaris* em meio de cultivo alternativo de ureia + SPT, onde observamos a presença de um pico em 680 nm, sendo este o comprimento de onda no qual foi alcançada a absorbância máxima. Logo, este comprimento dominante foi utilizado como base para o cálculo da presença de microalgas nas amostras, assim como recomendado por Sim; An; Kim, (2001) e An *et al.* (2017).

Gráfico 8 - Espectro UV-VIS da solução microalgal de *Chlorella vulgaris* em meio de cultivo alternativo de ureia + SPT.



Fonte: A autora (2020).

De acordo com Lourenço (2006) esse comprimento situa-se numa faixa distante da absorção máxima de luz pelas clorofilas e carotenóides (entre 400 e 500 nm) sendo a absorbância registrada pouco ou nada influenciada pelos pigmentos fotossintéticos.

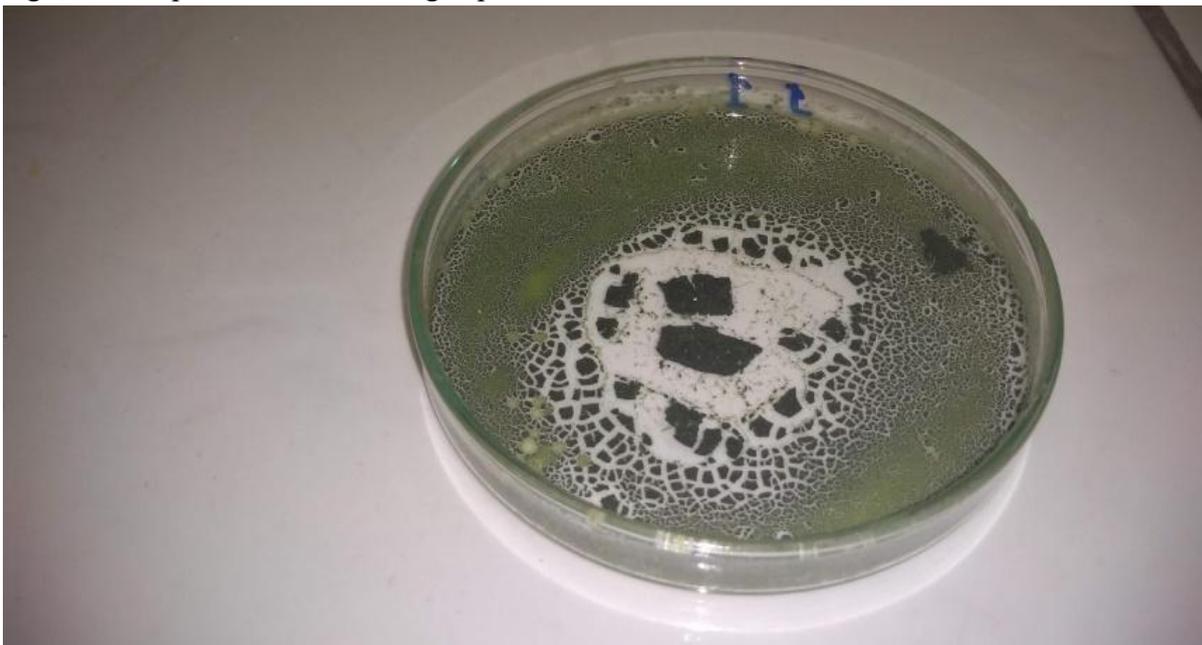
Apesar da praticidade, sensibilidade e precisão da técnica, ela não tem a capacidade de distinguir microalgas de contaminantes biológicos, e é necessário correlacionar os valores de absorbância com outras técnicas de quantificação, tais como contagem de células ou gravimetria. (GÜNERKEN *et al.* 2017; LOURENÇO, 2006).

O pH inicial das culturas apresentou valor médio de 9,0. As medidas do pH apresentaram tendência de variações discretas com elevação do valor de pH, ao longo do desenvolvimento das culturas, o pH do meio de cultura se manteve em torno de 9,5. Segundo Raven (1990), o pH do meio varia de neutro a alcalino para a maioria das espécies de microalgas e o aumento do pH pode controlar o risco de contaminação por outros organismos.

6.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

O resíduo obtido após a aplicação do processo eletrolítico foi recolhido em placas de vidro e desidratado em estufa (TECNAL TE – 393/2) à temperatura de 60°C até a obtenção do peso constante. Após seco, o material obteve a aparência mostrada na Figura 18.

Figura 18 - Aparência da microalga após desidratada a 60°C em estufa.

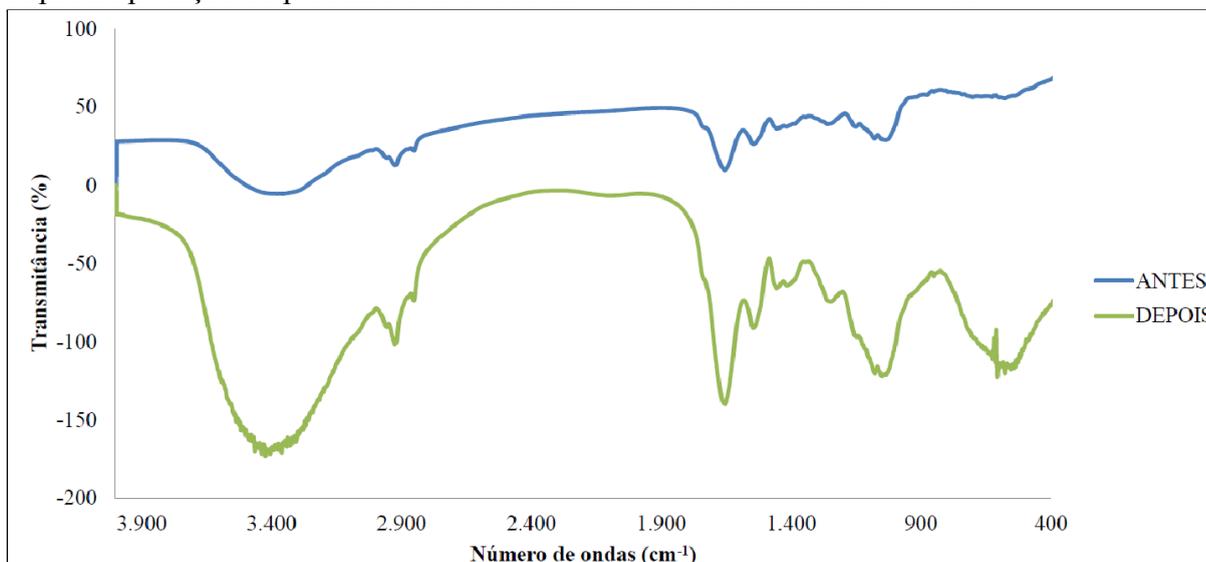


Fonte: A autora (2020)

Os espectros FTIR foram obtidos (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). Os resultados de FTIR são apresentados no Gráfico 9, obtidos no programa *Spectragryph Software for optical spectroscopy Version 1.2.8* (MENGES, 2018) que contém espectros na região do infravermelho da biomassa microalgal antes e após o processo eletrolítico utilizando eletrodos de alumínio.

A biomassa de *Chlorella vulgaris* possui absorção nas faixas de comprimento de onda analisadas. A imagem mostra que as bandas de absorção para ambas amostras são semelhantes, apresentando pequenos deslocamentos e regiões com algumas bandas bem definidas entre 1400 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , e na região do espectro, acima de 2900 cm^{-1} , apresenta uma banda larga.

Gráfico 9 - Espectro de Infravermelho da biomassa microalgal obtida por centrifugação antes e após a aplicação do processo eletrolítico utilizando eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros aplicados ao processo eletrolítico: corrente contínua, fluxo contínuo, pH inicial 4,99, adição de 1,00 g.L⁻¹ de NaCl como eletrólito suporte e 400 rpm de agitação mecânica.

As bandas de absorção espectral foram identificadas em relação às informações publicadas. Informações de apoio sobre as atribuições de bandas também foram obtidas analisando uma gama de padrões bioquímicos puros (proteína, ácido nucléico, ácido graxo e carboidrato solúvel) conforme detalhado em Sigee *et al.* (2002) sendo mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Atribuição de bandas encontradas em espectros FTIR de *Chlorella vulgaris* antes e após o tratamento eletrolítico.

Pico principal (cm ⁻¹)		Atribuição banda típica da literatura e fonte	Número de onda Gama (cm ⁻¹)
Antes	Após		
-	3338,9	Hidroxila (O-H)	3029-3639
2864,2	2863,5	Lipídios - carboidrato	2809-3012
1484,3	1485,5	Proteína - amida II	1481-1585
1585,1	1582,4		
1429,1	1430,9	Proteínas	1425-1477
1193,8	1352,4	Ácido Nucleico	1191-1356
1137,3	1145,00	Carboidrato	1134-1174
-	366,79 568,98	Metais	410 e 610

Fonte: Adaptado de Sun, *et al.* (2015); Mayers *et al.* (2013); Ardelean; Cora; Rusu, (2008).

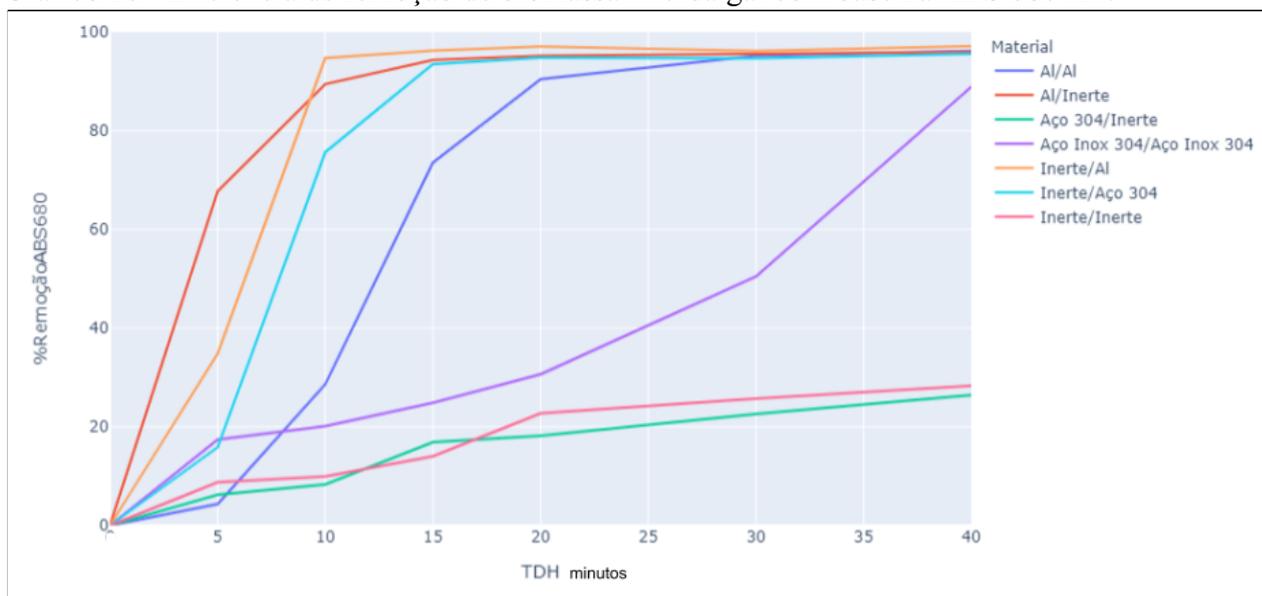
A forte absorção em 3300 e 3370 cm^{-1} atribuída à hidroxila associada (- OH) pode estar relacionada com a água ainda presente no resíduo, os lipídios da biomassa são identificados por três posições de absorção, sendo a primeira pelo alongamento simétrico do grupo C=O, característica da presença de éster de lipídeos e ácidos graxos. O segundo refere-se aos grupos metil e metileno que também possuem um estiramento simétrico em 2.854 cm^{-1} e por último em 2.920 cm^{-1} com alongamento assimétrico do grupo do metileno.

Segundo Nakamoto (1986), metais ligados à moléculas orgânicas provocam um deslocamento no número de onda das vibrações em relação ao valor onde naturalmente ocorre a absorção. Já Silverstein *et al.* (2005); Shirai *et al.* (2010) afirmam que bandas de absorção na região entre 3600 - 3650 cm^{-1} são devidas ao estiramento de O-H ligado a átomos de Alumínio. Quando esta banda de absorção se encontra entre 3200 - 3400 cm^{-1} a ligação da hidroxila ocorre através de ponte de hidrogênio, não sendo encontrado nenhum pico nessas regiões observamos que o Alumínio liberado pelo anodo durante o processo eletroquímico não foi incorporado a microalga, continuando em solução. Pode ser observada no espectro da amostra após o tratamento eletrolítico a aparição de três novos picos (366,79, 568,98 e 584,64) em relação ao espectro da amostra antes do processo, que indica a presença de metais, conforme Pertile (2014), possivelmente cobre e níquel.

6.5 Estudo do material eletródico

O material de eletrodo desempenha um papel significativo na eficiência do processo eletrolítico, por isso foram realizados sete experimentos em duplicata, para verificar qual material de eletrodo proporcionava um melhor percentual de remoção da biomassa do meio de cultivo para que o material escolhido pudesse ser utilizado nos demais experimentos. O Gráfico 10 mostra a eficiência de remoção de biomassa com base na ABS 680 nm para os sete conjuntos de eletrodos descritos no Quadro 3.

Gráfico 10 - Eficiência de remoção de biomassa microalgal com base na ABS 680 nm.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

O conjunto Inerte/Inerte apresentou uma remoção máxima na ABS 680 nm de 28,30 % após 40 minutos de processo indicando que o processo de coagulação é o responsável pela remoção das microalgas da solução.

Os conjuntos alumínio/alumínio, alumínio/inerte e inerte/alumínio apresentam remoção de biomassa, em torno de 90%, a partir de 20 minutos de processo, estabilizando em seguida. Os conjuntos, aço 304/aço 304, e aço 304/inerte e inerte/inerte apresentaram as menores eficiências de remoção durante os 40 minutos de processo. De acordo com Emamjomeh; Sivakumar (2009) os hidróxidos de ferro são relatados como coagulantes relativamente pobres em comparação com os hidróxidos de alumínio assim como Baieler *et al.* (2015), Maleki *et al.* (2014), e Gao *et al.* (2010) que afirmaram, que o alumínio é mais eficiente que o ferro como material de eletrodo para a recuperação de microalgas, fator que pode ser explicado pela maior carga que flui pelos eletrodos de alumínio.

Os conjuntos de eletrodos que aliam menor tempo de processo e maior eficiência de remoção são os conjuntos que possuem o alumínio como constituinte, para Tegladza *et al.* (2020) os eletrodos de Alumínio destacam-se sobre os eletrodos de Ferro devido principalmente, aos flocos de Alumínio terem algumas vantagens sobre os flocos de Ferro. A solubilidade dos flocos de Alumínio é mínima em pH 6 e 7, o que indica que o tratamento de águas residuais pode ser executado com eficiência em condições neutras. Além de, os flocos de Alumínio gerarem complexos hidrolíticos polinucleares que garantem melhor adsorção de

espécies solúveis e coloidais de águas residuais (MOLLAH *et al.* 2010).

A presença de cátions Al^{3+} leva à neutralização e desestabilização dos poluentes, que finalmente se convertem em compostos insolúveis e precipitam no fundo do tanque ou flutam até a superfície, dependendo do tamanho dos flocos. Este fato resulta no aumento da área superficial dos complexos de poluentes aglomerados, $Al_x(OH)_y^{n+}$, então, tais aglomerados formados são facilmente removidos por filtração, por causa da densidade relativamente grande de flocos gerados *in situ* (ISLAM, 2019; MOUEDHEN *et al.* 2008).

Lu *et al.* (2015) afirmam que nem todo Al^{3+} eletrogerado é hidrolisado em flocos de hidróxido de alumínio, parte dos quais estão solúveis no meio. Em outras palavras, nem todos os íons eletrogerados participam do processo de adsorção. Pertile (2014) afirma que a quantidade de íons alumínio produzida eletroliticamente no ânodo é praticamente igual à teórica.

A eletrocoagulação mostrou-se eficiente como método de colheita de biomassa microalgal de um meio líquido. No entanto é fundamental avaliar a qualidade do meio líquido visando quantificar a liberação de metais desprendidos das placas dos eletrodos, para avaliar a aplicabilidade do processo no que diz respeito ao descarte na rede coletora de efluentes.

Dessa forma, é importante avaliar se ocorreu contaminação do meio de cultura por cátions de alumínio que foram desprendidos do ânodo de sacrifício, o teor do metal que permaneceu solúvel ao final do processo eletrolítico encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração de alumínio ($mg \cdot L^{-1}$) em solução de acordo com o tempo de aplicação do processo eletrolítico.

TDH (min)	Material		
	Al/Al	Al/I	I/Al
5	0,0245	0,0428	0,0020
10	0,0269	0,0502	0,0424
15	0,0522	0,1002	0,0219
20	0,0365	0,0478	0,0273
30	0,1197	0,0526	0,0201
40	0,0546	0,0430	0,0128

Fonte: A autora (2020).

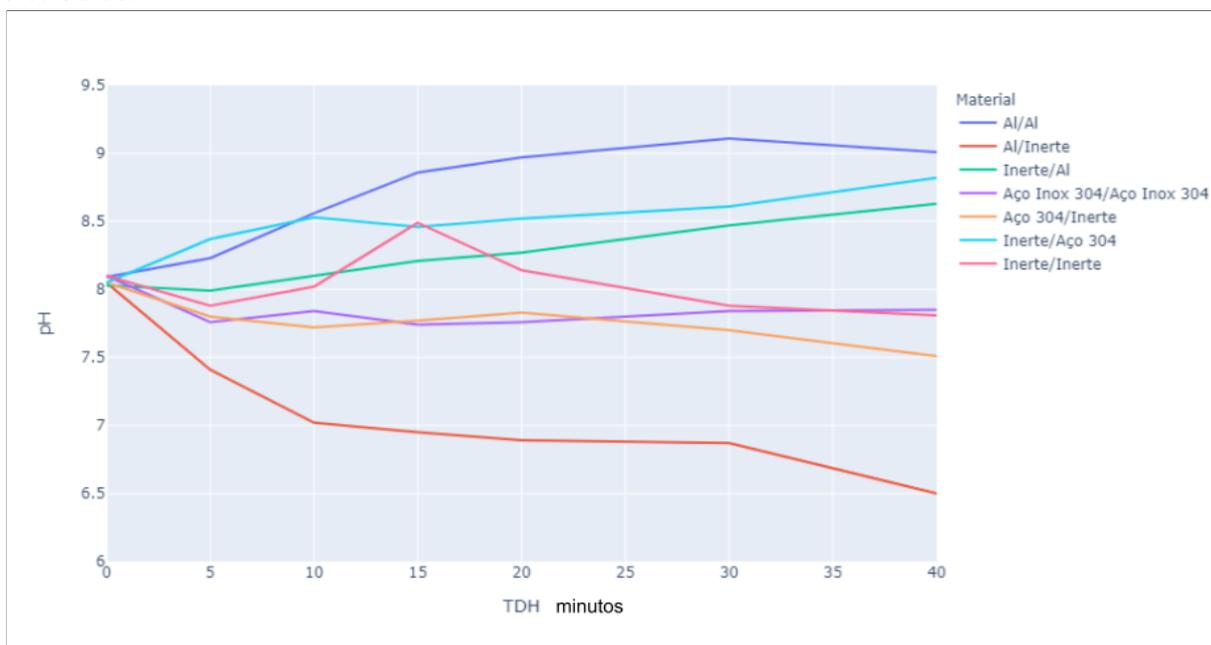
Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu S \cdot cm^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7 o conjunto de eletrodos que possui a placa inerte (Ti/Pt) como anodo apresentou a menor liberação de Alumínio tendo em vista que no processo de eletrocoagulação, o coagulante é gerado *in situ* pela oxidação do ânodo.

Notou-se uma pequena elevação de pH durante o processo eletrolítico nos experimentos que possuem o ânodo de sacrifício como está mostrado no Gráfico 11 isso pode ser explicado pela formação de íons (OH^-) no cátodo e de maneira análoga ao consumo de prótons (H^+) no meio decorrente da formação de hidrogênio no cátodo, os conjuntos em que a placa inerte atuava como ânodo apresentou um decaimento do pH. A diminuição do pH em condições alcalinas, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxidos com outros cátions (CHEN, 2004).

Can *et al.* (2006) relataram que mudanças no valor de pH dependem do material do eletrodo e do pH inicial.

Gráfico 11 - Variação do pH ao longo do tempo nos experimentos variando o material eletródico.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

Bensadok; El Hanafi; Lapique (2011) afirmaram que quanto menor o pH inicial, maior o aumento do pH nas execuções de eletrocoagulação, isso é atribuído à evolução do hidrogênio no cátodo, envolvendo consumo de próton ou formação de íon hidróxido. Em

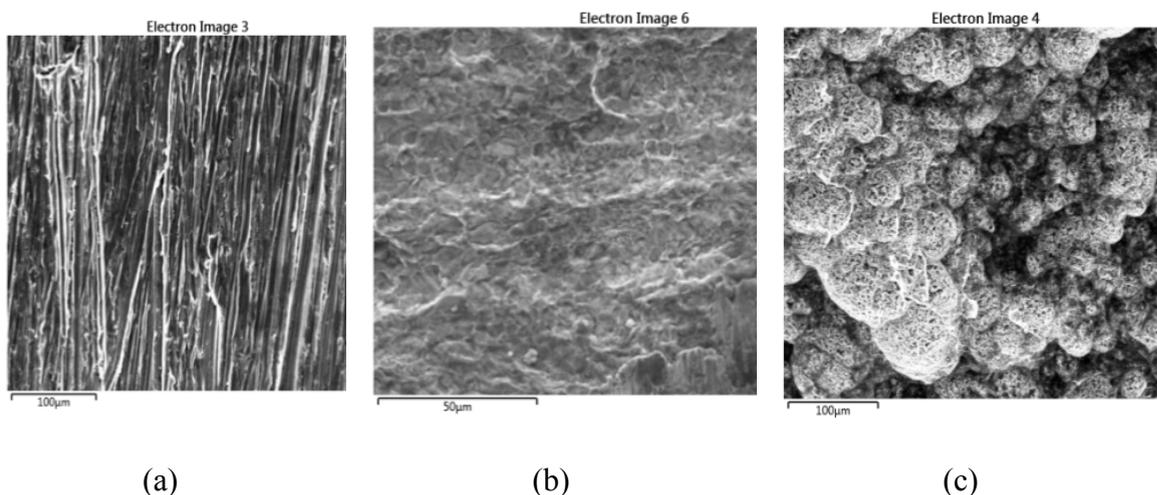
meios alcalinos com pH inicial ≥ 9 , o pH final não varia muito e uma leve queda pode ser registrada. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a eletrocoagulação permite um amortecimento apreciável do meio, em particular pela presença dos hidróxidos de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

O resultado obtido nesta seção está consistente com os de Baierle *et al.* (2015), Maleki *et al.* (2014) e Gao *et al.* (2010) que também defenderam que o alumínio é mais eficiente do que o ferro como material de eletrodo para a recuperação de microalgas. Com base nesses resultados, os eletrodos de alumínio serão utilizados nas experiências subsequentes.

6.6 Caracterização das placas metálicas utilizadas como eletrodos

As informações obtidas acerca da morfologia e da composição qualitativa dos eletrodos são relacionadas às placas antes de serem submetidas ao processo eletrolítico, a Figura 19 mostra o Microscopia eletrônica de varredura com ampliação 600x de uma determinada região das placas, utilizadas como eletrodo.

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação 600x (a) placa de alumínio; (b) placa de aço inox 304 e (c) placa de Ti/Pt.



Fonte: A autora (2020).

Os resultados obtidos pela análise de EDS, apresentados na Tabela 8, permitem avaliar qualitativamente os componentes presentes na superfície das placas utilizadas como eletrodos.

Tabela 8 - Composição qualitativa das placas utilizadas como eletrodos a partir da análise de EDS.

Material	Composição qualitativa das placas (%)
Liga Al	Al – 90,20 C – 7,70 O – 2,10
Liga Aço inox 304	Fe – 72,6 Cr – 19,9 Ni – 7,4 K – 0,1
Ti/Pt	Pt – 44,1 Ti – 42,2 O – 9,5 C – 4,3

Fonte: A autora (2020)

6.7 Caracterização do efluente de galvanoplastia

O efluente real foi coletado numa indústria de revestimento de joias localizada no município de Juazeiro do Norte/CE cujo nome não será divulgado por solicitação do proprietário da empresa. A Figura 20 mostra a origem do efluente e a Figura 21 mostra o local onde foi realizada a coleta.

Figura 20 - Imagem da lavagem das peças após banho galvânico.



(a)

(b)

Fonte: A autora (2020).

Figura 21 - (a) Imagem da cisterna para equalização dos efluentes; (b) tanque de aplicação do coagulante para tratamento do efluente.



Fonte: A autora (2020).

O efluente foi coletado antes da entrada no sistema de tratamento por coagulação.

A caracterização do efluente foi realizada a partir de análises químicas e físico-químicas apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização do efluente bruto.

Parâmetros	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
	Maió/2017	Março/2018	Maió/2018
pH	1,17	2,47	0,45
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	17,57	3,37	12,23
Cu (mg . L ⁻¹)	55	591,20	758,20
Ni (mg . L ⁻¹)	7	8,36	232,67
Fe (mg . L ⁻¹)	85	0,18	3,13

Fonte: A autora (2020)

As resoluções COEMA N° 02/2017 (Estadual) e CONAMA N° 430/2011 (Nacional) estabelecem os valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes.

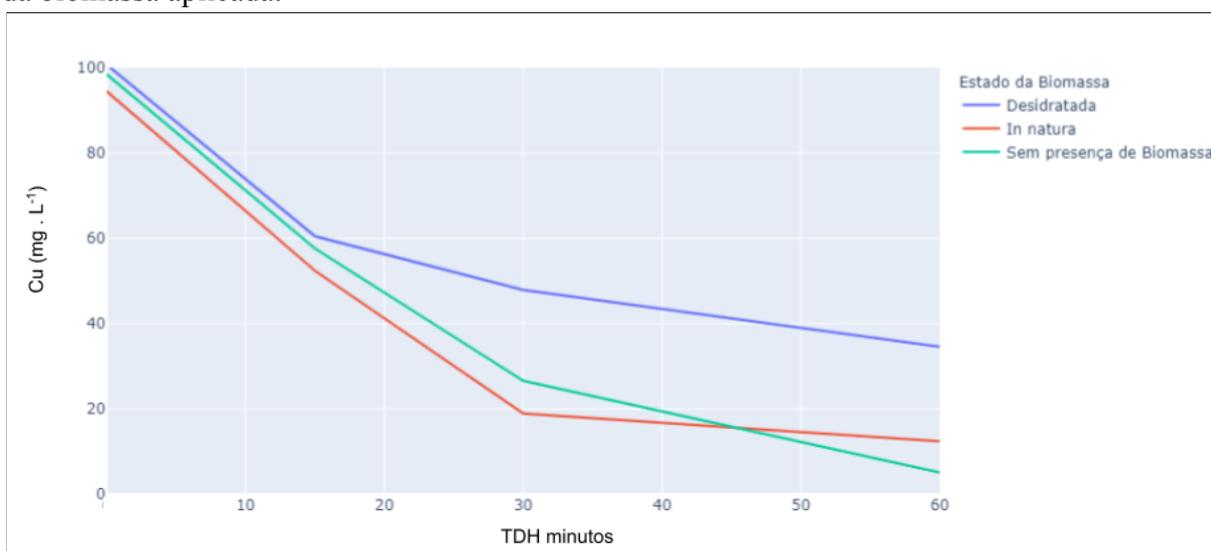
Conforme caracterização realizada, o efluente coletado não pode ser descartado no meio ambiente uma vez que possui concentração de Cu e Ni acima do valor permitido por lei para descarte, sendo estes $1,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Os valores de concentração dos contaminantes obtidos na solução sintética são valores aproximados aos obtidos na caracterização da amostra real referente ao mês de maio de 2017. Neste trabalho utilizou-se a solução sintética como efluente a ser tratado e uma amostra do efluente real.

6.8 Estudo do estado da biomassa

Os Gráficos 12 e 13 mostram a variação da concentração de íons de cobre e níquel, respectivamente, quando utilizamos biomassa *in natura*, desidratada e com ausência de biomassa (branco).

Gráfico 12 - Concentração do íon cobre (Cu^{2+}) no efluente sintético de acordo com a natureza da biomassa aplicada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Frequência: 240 Hz; Fluxo: Batelada; Corrente: Direta Pulsada; 2 Placas de Alumínio; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte; 2,0L de volume de tratamento; pH neutro a básico (7 - 7,5); estimativa de biomassa de $5,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para os ensaios *in natura* e desidratada.

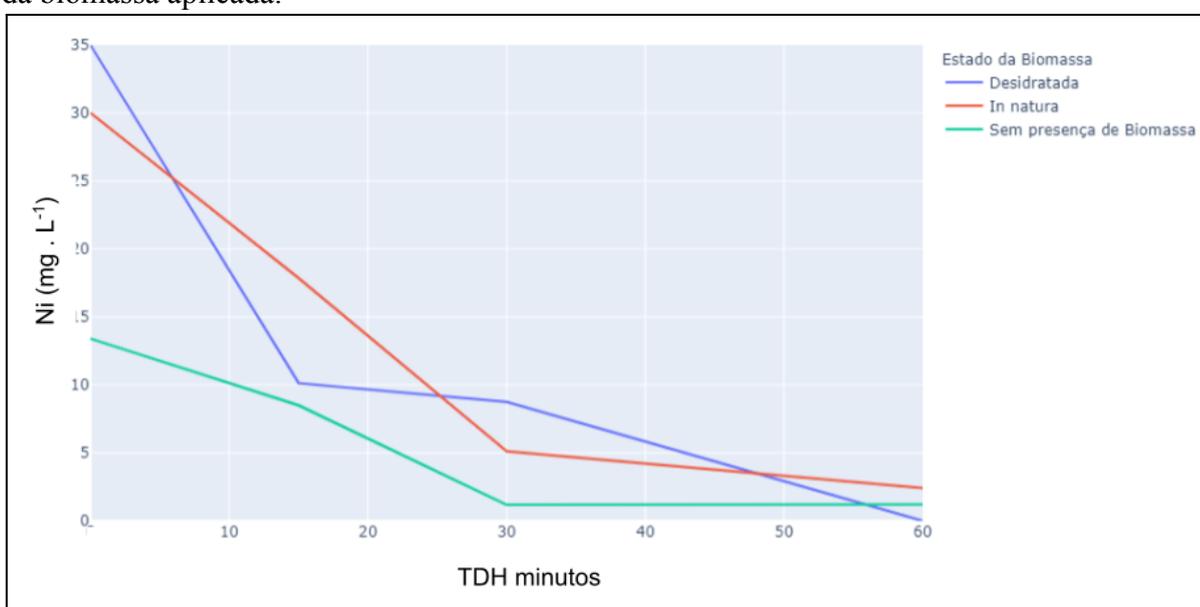
Em 30 minutos de processo, o experimento com presença de biomassa *in natura* mostrou-se mais eficiente na remoção de íons de cobre da solução.

Salamana *et al.* (2019) afirmaram que a bioissorção de Cu^{2+} é fortemente governada pelo pH da solução. Os autores observaram uma menor bioissorção de Cu^{2+} em pH ácido (aproximadamente 2), e um aumento gradual em pH mais alto. O aumento mais acentuado foi observado entre pH 3 e 4 (YU e KAEWSARN, 1999). A bioissorção de Cu^{2+} ,

também apresentou aumento usando células de microalgas vivas, devido ao consequente aumento no pH da suspensão ocasionada pela atividade de fotossíntese (RAEESOSSADATI *et al.* 2014).

De acordo com Chang (2019) e Gupta *et al.* (2017) a bioissorção de íons metálicos é altamente dependente do tempo de contato, pois a bioissorção ocorre em duas fases. Primeiramente, os íons metálicos são adsorvidos passivamente às membranas celulares das microalgas, e a bioissorção dos íons ocorre rapidamente no primeiro minuto. Em segundo lugar, para as microalgas *in natura* a bioissorção ativa ocorre à medida que a célula absorve lentamente os íons metálicos.

Gráfico 13 - Concentração do íon níquel (Ni^{2+}) no efluente sintético de acordo com a natureza da biomassa aplicada.



Fonte: A autora (2020).

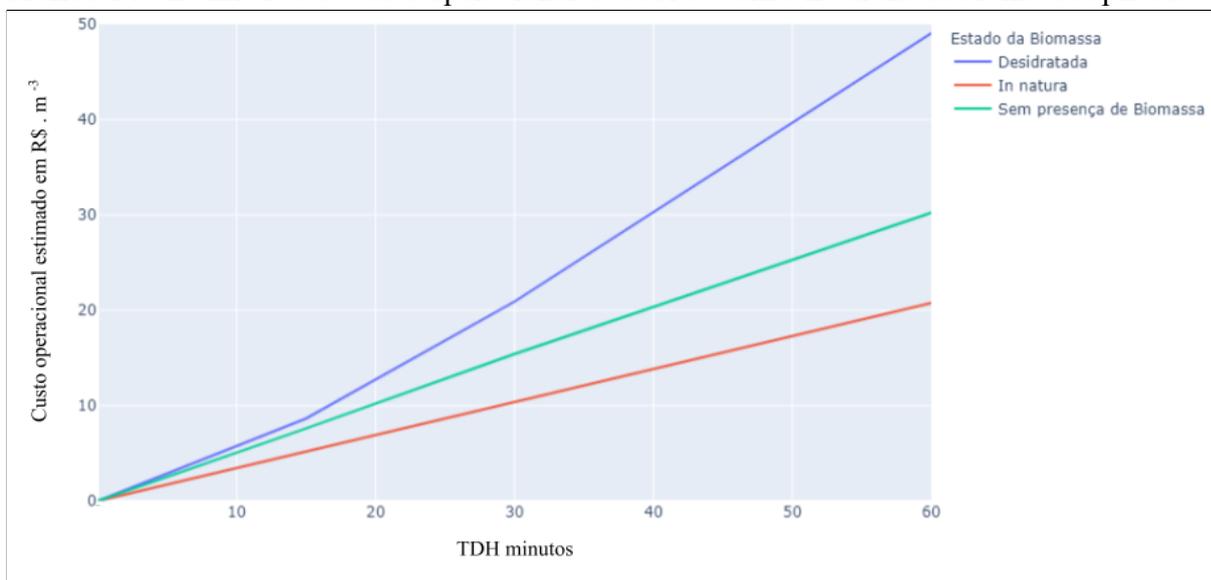
Parâmetros fixos do processo: Frequência: 240 Hz; Fluxo: Batelada; Corrente: Direta Pulsada; 2 Placas de Alumínio; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte; 2,0L de volume de tratamento; pH neutro a básico (7 - 7,5); estimativa de biomassa de 5,3 mg.L⁻¹, para os ensaios *in natura* e desidratada.

A biomassa *in natura* apresentou melhores resultados de remoção de íons de cobre e níquel a partir de 30 minutos do processo eletrolítico. Monteiro *et al.* (2012) observaram que a quantidade de metais removidos de soluções por microalgas foi aparentemente melhorada pelo aumento da concentração de biomassa, e isso pode ser atribuído meramente a um maior número de locais de ligação a metal disponíveis.

Considerando o curto tempo de contato da biomassa de *Chlorella vulgaris* com a solução de íons metálicos concluímos que a maior remoção de cobre e níquel durante os primeiros 30 minutos do processo se dá pela adsorção passiva.

O Gráfico 14 apresenta uma análise gráfica comparativa da estimativa do custo operacional do sistema ao usar biomassa *in natura*, desidratada e com ausência de biomassa (branco) para remoção de íons de cobre e níquel da solução.

Gráfico 14 - Estimativa do custo operacional de acordo com a natureza da biomassa aplicada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Frequência: 240 Hz; Fluxo: Batelada; Corrente: Direta Pulsada; 2 Placas de Alumínio; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte; 2,0L de volume de tratamento; pH neutro a básico (7 - 7,5); estimativa de biomassa de 5,3 mg.L⁻¹, para os ensaios *in natura* e desidratada.

Considerando apenas os custos de energia e eletrodos, os experimentos que apresentaram menores custos operacionais foram os que utilizaram a biomassa de *Chlorella vulgaris* viva. A partir dessa observação podemos supor que a biomassa de microalgas atua como um redutor do tempo de tratamento para remoção de Níquel e Cobre além de reduzir o custo operacional do sistema eletrolítico.

6.9 Estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga *Chlorella vulgaris*

A Tabela 10 apresenta a matriz codificada do planejamento fracionário com os dois níveis (-1 e +1), utilizados para as seguintes variáveis independentes: tipo de corrente (TC), tipo de fluxo (TF), pH inicial (pHi), adição de eletrólito (AE), velocidade de agitação (VA) e TDH, codificadas respectivamente de X1, X2, X3, X4, X5 e X6. De acordo com o planejamento experimental foram realizados 16 experimentos.

As respostas ou variáveis dependentes, Y1, Y2, Y3, Y4 e Y5 foram expressas como a média simples dos valores do percentual de remoção de biomassa microalgal obtidos

a partir da análise da absorbância no comprimento de onda 680 nm (ABS 680) de cada experimento antes e após o tempo de 10 minutos de repouso, pH final, consumo de energia e consumo de eletrodo, respectivamente.

Tabela 10 - Matriz codificada do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga *Chlorella vulgaris*.

Fatores							Respostas				
Exp	X1	X2	X3	X4	X5	X6	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	Y1,i	Y2,i	Y3,i	Y4,i	Y5,i
2	-1	-1	-1	+1	-1	+1					
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1					
4	-1	+1	-1	+1	+1	-1					
5	-1	-1	+1	-1	+1	+1					
6	-1	-1	+1	+1	+1	-1					
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1
8	-1	+1	+1	+1	-1	+1
9	+1	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1	+1
11	+1	+1	-1	-1	-1	+1					
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1					
13	+1	+1	+1	-1	+1	-1					
14	+1	+1	+1	+1	+1	+1					
15	+1	-1	+1	-1	-1	+1					
16	+1	-1	+1	+1	-1	-1	Y1,n	Y2,n	Y3,n	Y4,n	Y5,n

Fonte: A autora (2020).

A matriz decodificada do delineamento fatorial fracionário juntamente com os resultados obtidos nos experimentos pode ser observada no APÊNDICE F, onde a eficiência de remoção de biomassa mostrou-se elevada após os 10 minutos de repouso porém os experimentos 10 e 14 apresentaram os menores percentuais de remoção de biomassa após o tempo de repouso e tinham em comum a intensidade de agitação de 400 rpm e o TDH de 15

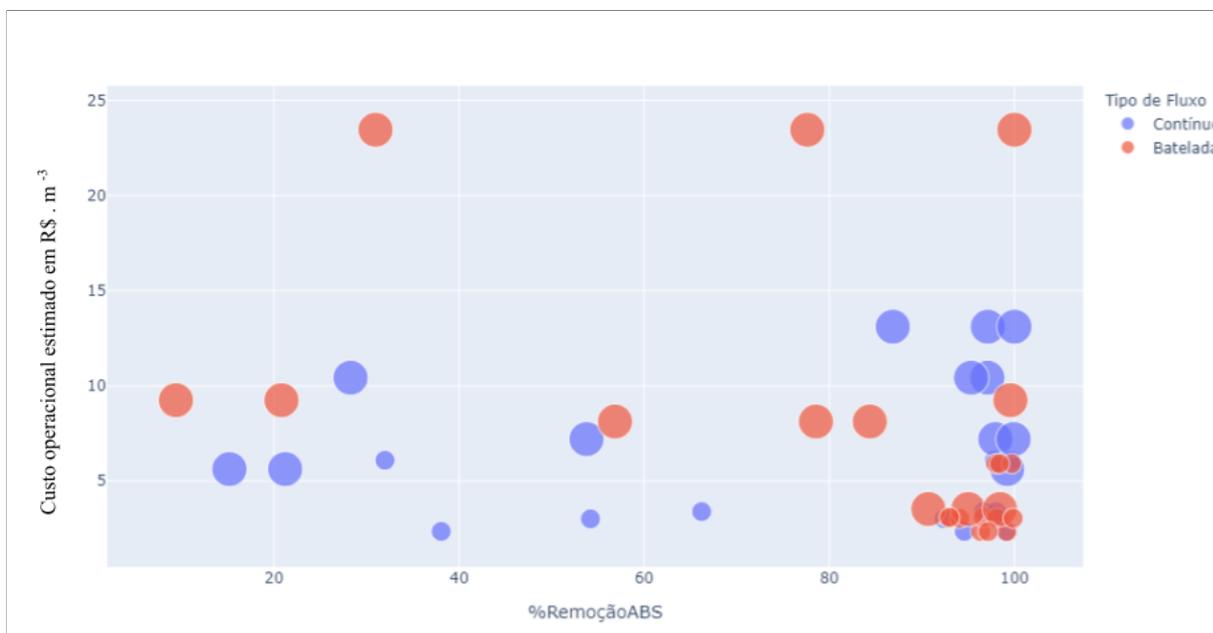
minutos, indicando que nestes experimentos houve uma deficiência no processo de repouso que pode ser explicada pela dificuldade dos flocos em sedimentarem e/ou flotarem.

Assim como apresentado no APÊNDICE F, Tabela 21, o uso do processo eletrolítico para desidratação de microalgas resulta em valores de recuperação eficientes, corroborando com os dados obtidos por Poelman; De Pauw; Jeurissen (1997) de 80 à 95% e até mesmo de 100% em condições ideais, obtida por Gao *et al.* (2010).

Uduman *et al.* (2011) afirmaram que a influência do tempo de aplicação da corrente elétrica foi considerada insignificante assim como observamos que o fator significativo seria o tempo de descanso após a aplicação da corrente, para que o sistema entre em equilíbrio e os flocos formados consigam flotar e/ou sedimentar dependendo de sua densidade.

Os Gráficos 15 e 16 apresentam uma análise gráfica comparativa do tipo de fluxo e do tipo de corrente, respectivamente, empregado nos experimentos com relação a estimativa do custo operacional pelo % de remoção de biomassa.

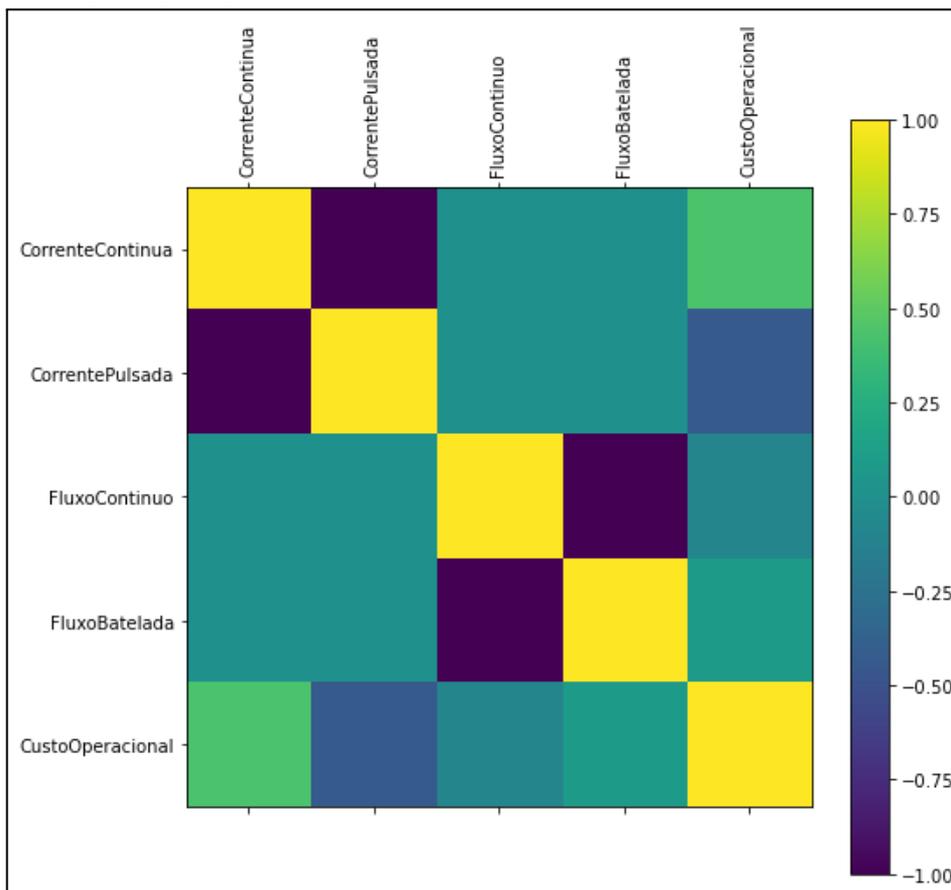
Gráfico 15 - Estimativa do custo operacional pelo % de remoção de biomassa; Fluxo contínuo x Fluxo de Batelada.



Fonte: A autora (2020)

Conforme apresentado no Gráfico 15, os experimentos realizados no fluxo batelada apresentaram uma tendência a ter o menor custo operacional e maior eficiência de remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* quando comparado aos experimentos realizados em fluxo contínuo.

Gráfico 17 - Matriz gráfica de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* pelo processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020).

6.10 Estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição das microalgas para remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}

A Tabela 12 apresenta a matriz codificada do planejamento fracionário com os dois níveis (-1 e +1), utilizados para as seguintes variáveis independentes: TDH (minutos), número de placas, concentração de microalgas, frequência do pulso, presença de Ferro, pH inicial (pHi) e material da placa, codificadas, respectivamente, de X1, X2, X3, X4, X5, X6 e X7.

As respostas ou variáveis dependentes, Y1, Y2, Y3 e Y4 foram expressas como a média simples dos valores do percentual de remoção dos íons de cobre e níquel de cada experimento, pH final e turbidez, respectivamente.

Tabela 12 - Matriz codificada do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico acoplado à adição de microalgas para remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} .

Fatores								Respostas			
Exp	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y1	Y2	Y3	Y4
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	Y1,i	Y2,i	Y3,i	Y4,i
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1				
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1				
4	-1	1	1	-1	-1	1	-1				
5	1	-1	-1	-1	-1	1	1				
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1				
7	1	1	-1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1
10	-1	-1	1	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	-1	1	-1	1				
12	-1	1	1	-1	-1	1	-1				
13	1	-1	-1	-1	-1	1	1				
14	1	-1	1	-1	1	-1	-1				
15	1	1	-1	1	-1	-1	-1				
16	1	1	1	1	1	1	1	Y1,n	Y2,n	Y3,n	Y4,n

Fonte: A autora (2020).

Os valores obtidos para as quatro variáveis resposta após cada experimento estão apresentadas no APÊNDICE G, assim como as condições de cada experimento.

Com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), os efeitos de cada variável de entrada, bem como a interação entre as variáveis de entrada do processo eletrolítico com adição de *Chlorella vulgaris* e as variáveis respostas (% de remoção de cobre e % de remoção de níquel) foram avaliados, utilizando-se a análise da matriz de correlação conforme mostrado nos Quadros 6 e 7.

Quadro 6 - Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de cobre de um efluente sintético por meio do processo eletrolítico adicionado de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

OLS Regression Results						
Dep. Variable:	%RemoçãoCu	R-squared (uncentered):	0.801			
Model:	OLS	Adj. R-squared (uncentered):	0.781			
Method:	Least Squares	F-statistic:	38.99			
Date:	Thu, 19 Nov 2020	Prob (F-statistic):	2.65e-10			
Time:	00:30:57	Log-Likelihood:	-137.37			
No. Observations:	32	AIC:	280.7			
Df Residuals:	29	BIC:	285.1			
Df Model:	3					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t 	[0.025	0.975]
Eletrodo de Aço	-14.2013	5.972	-2.378	0.024	-26.416	-1.987
ConcentraçãoMicroAlgas	52.2123	12.573	4.153	0.000	26.498	77.926
pHi	7.0932	1.308	5.421	0.000	4.417	9.769
Omnibus:	7.200	Durbin-Watson:	1.768			
Prob(Omnibus):	0.027	Jarque-Bera (JB):	8.049			
Skew:	0.473	Prob(JB):	0.0179			
Kurtosis:	5.268	Cond. No.	13.6			
Warnings:						
[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.						

Fonte: A autora (2020).

De acordo com a análise da regressão linear múltipla, as variáveis de entrada e suas interações, que foram significativas na remoção do íon de cobre, através dos resultados das correlações com 95% de significância, são a utilização de eletrodo de alumínio, concentração de microalgas e o pHi do meio. Variáveis dentro de um conjunto de dados podem ser relacionadas por vários motivos. O coeficiente é frequentemente usado para julgar a adequação de um modelo de regressão.

Quadro 7 - Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de níquel de um efluente sintético por meio do processo eletrolítico adicionado de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

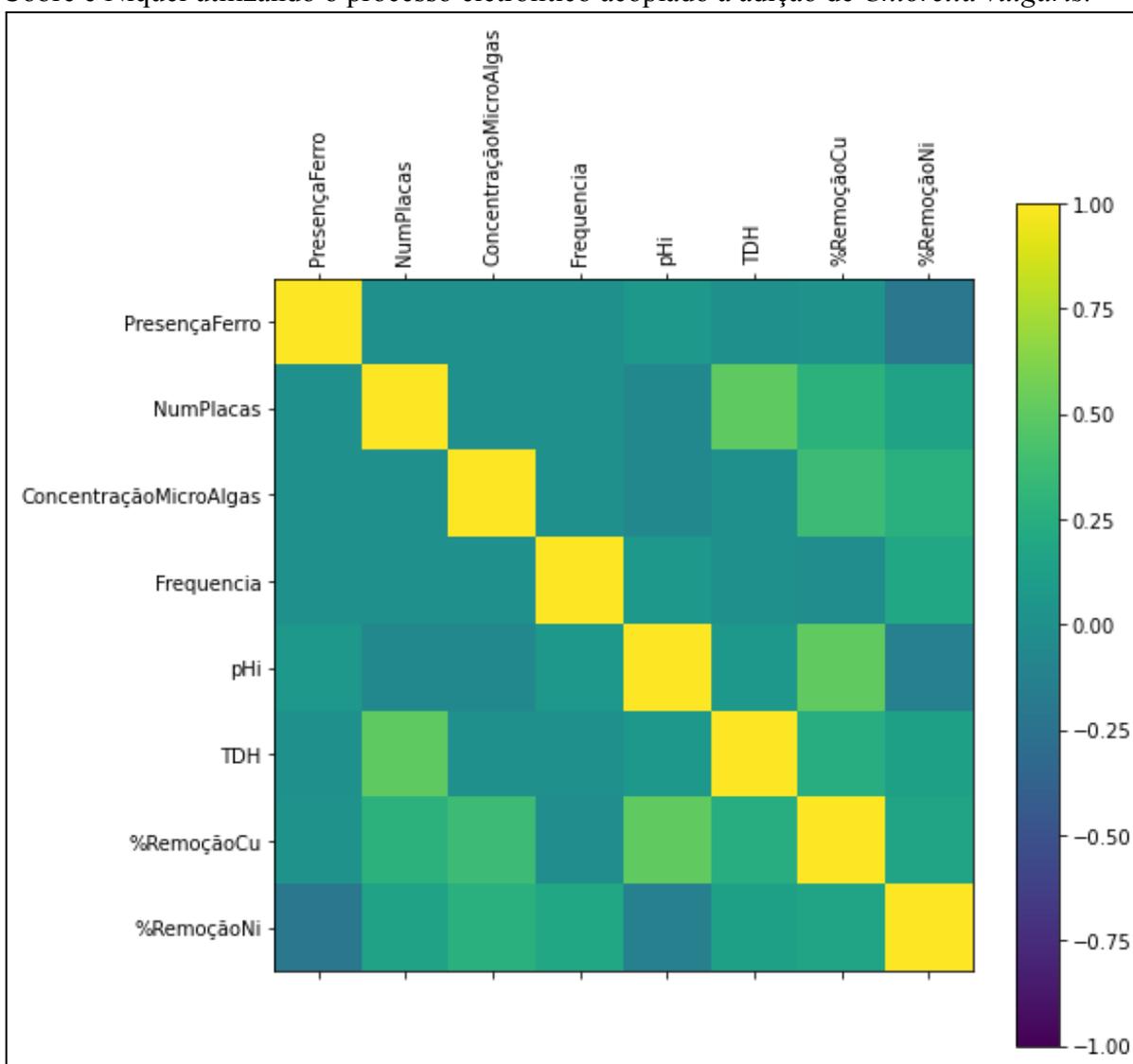
OLS Regression Results						
Dep. Variable:	%RemoçãoNi	R-squared:	0.316			
Model:	OLS	Adj. R-squared:	0.078			
Method:	Least Squares	F-statistic:	1.328			
Date:	Thu, 19 Nov 2020	Prob (F-statistic):	0.279			
Time:	00:30:57	Log-Likelihood:	-187.62			
No. Observations:	32	AIC:	393.2			
Df Residuals:	23	BIC:	406.4			
Df Model:	8					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t 	[0.025	0.975]
Corrente contínua	-18.5172	41.439	-0.447	0.659	-104.240	67.206
Corrente pulsada	-52.0801	42.205	-1.234	0.230	-139.389	35.228
Eletrodo de Aço	-68.1562	38.519	-1.769	0.090	-147.840	11.527
Eletrodo de Alumínio	-2.4411	45.525	-0.054	0.958	-96.617	91.734
ConcentraçãoFe	-0.5883	0.422	-1.394	0.177	-1.461	0.284
NumPlacas	7.1632	20.692	0.346	0.732	-35.641	49.967
ConcentraçãoMicroAlgas	112.3145	89.741	1.252	0.223	-73.330	297.959
Frequencia	0.1538	0.161	0.956	0.349	-0.179	0.486
pHi	-6.3955	9.056	-0.706	0.487	-25.129	12.338
TDH	1.1471	3.180	0.361	0.722	-5.431	7.725
Omnibus:	36.363	Durbin-Watson:	2.071			
Prob(Omnibus):	0.000	Jarque-Bera (JB):	132.002			
Skew:	-2.296	Prob(JB):	2.17e-29			
Kurtosis:	11.827	Cond. No.	2.80e+17			
Warnings:						
[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.						
[2] The smallest eigenvalue is 1.23e-29. This might indicate that there are strong multicollinearity problems or that the design matrix is singular.						

Fonte: A autora (2020).

Conforme a análise da regressão linear múltipla para remoção de níquel, nenhuma das variáveis de entrada foram significativas para sua remoção, através dos resultados das correlações com 95% de significância.

Analisando a matriz de correlação (Tabela 13) entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Cobre e Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris* e o Gráfico 18 observamos uma correlação positiva com a concentração de biomassa adicionada ao meio.

Gráfico 18 - Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Cobre e Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 13 - Matriz de correlação entre variáveis no estudo do % de remoção dos íons de cobre e níquel de um efluente sintético pelo processo eletrolítico adicionado de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

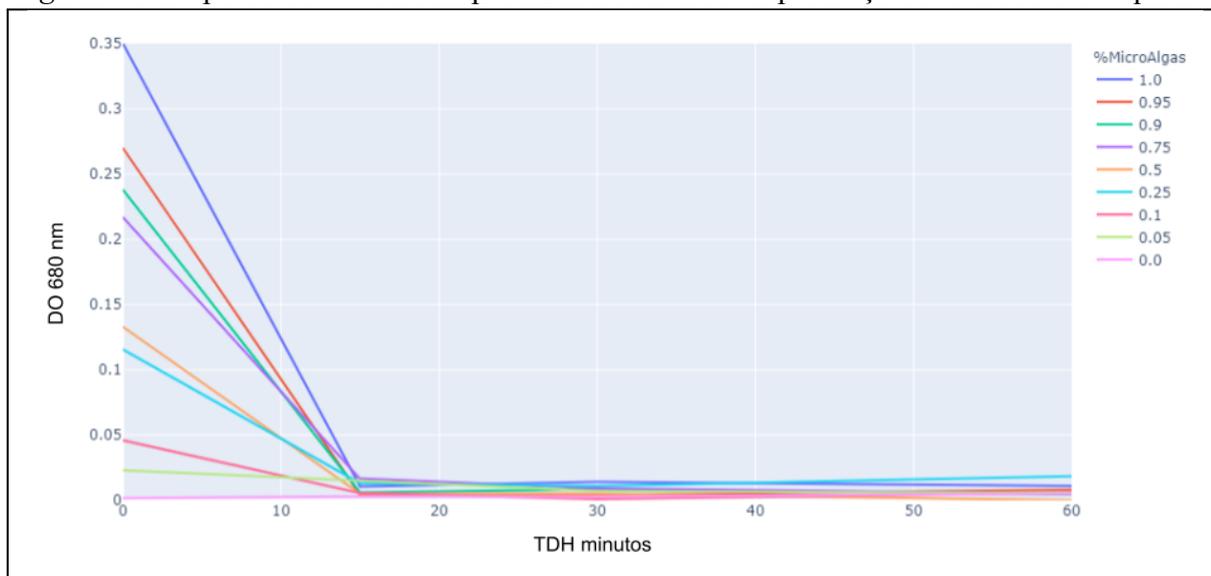
	Presença Ferro	Num Placas	Concentração MicroAlgas	Frequência	pHi	TDH	%Remoção Cu	%Remoção Ni
Presença Ferro	1,00E+06	0,00E+00	1,73E-11	0,00E+00	6,26E+04	0,00E+00	3,06E+04	-2,11E+05
Num Placas	0,00E+00	1,00E+06	0,00E+00	0,00E+00	-6,26E+04	5,00E+05	2,85E+05	1,53E+05
Concentração MicroAlgas	1,73E-11	0,00E+00	1,00E+06	0,00E+00	-6,26E+04	0,00E+00	3,73E+05	2,66E+05
Frequência	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+06	6,26E+04	0,00E+00	-1,65E+04	1,99E+05
pHi	6,26E+04	-6,26E+04	-6,26E+04	6,26E+04	1,00E+06	6,26E+04	5,14E+05	-1,30E+05
TDH	0,00E+00	5,00E+05	0,00E+00	0,00E+00	6,26E+04	1,00E+06	2,44E+05	1,39E+05
%Remoção Cu	3,06E+04	2,85E+05	3,73E+05	-1,65E+04	5,14E+05	2,44E+05	1,00E+06	1,68E+05
%Remoção Ni	-2,11E+05	1,53E+05	2,66E+05	1,99E+05	-1,30E+05	1,39E+05	1,68E+05	1,00E+06

Fonte: A autora (2020).

6.11 Estudo da relação volume efluente/volume de biomassa de *Chlorella vulgaris* na remoção dos íons metálicos Cu²⁺ e Ni²⁺

O Gráfico 19 apresenta a redução da ABS 680 nm indicativa da presença de biomassa de microalga no tempo de 60 minutos mostrando que em 15 minutos de processo há a remoção da biomassa em praticamente 100%, indicando que após os 15 minutos iniciais atua apenas o processo eletrolítico tendo em vista que a microalga encontra-se na superfície do reator não interagindo mais com o efluente para remoção dos metais.

Gráfico 19 - Variação da ABS 680 nm indicativa da presença de biomassa de *Chlorella vulgaris* no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico na presença de íons cobre e níquel.

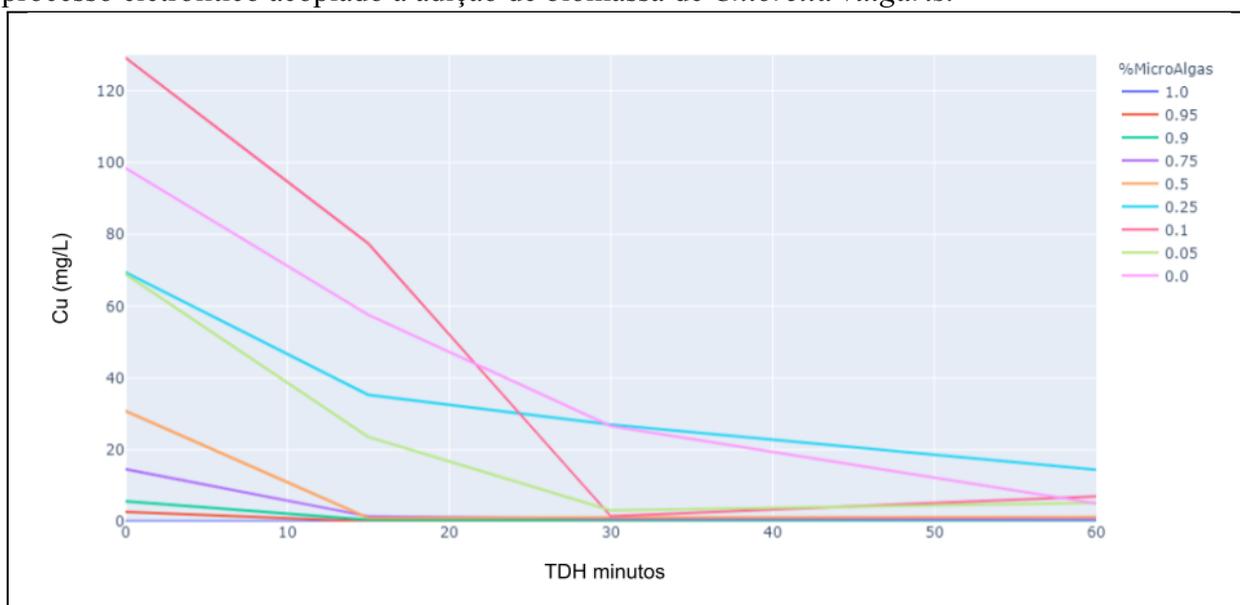


Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Os Gráficos 20 e 21 apresentam a variação na concentração de íons de cobre e níquel durante 60 minutos de processo eletrolítico, respectivamente.

Gráfico 20 - Variação na concentração do íon cobre (Cu^{2+}) no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

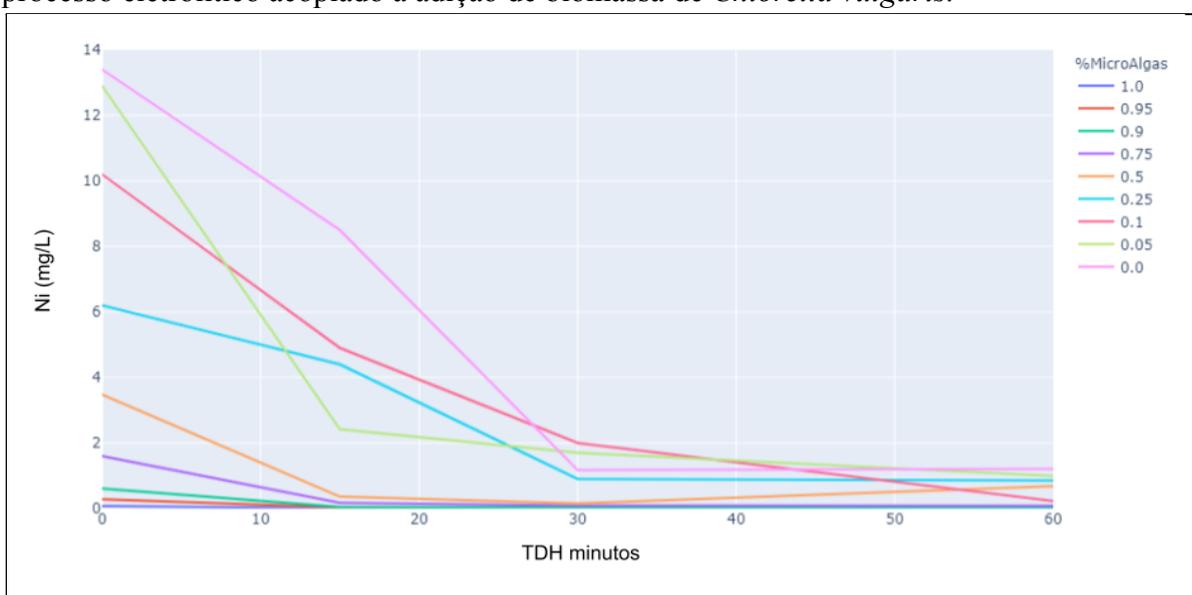


Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Wanta *et al.* (2020) observaram que o processo de bioissorção dos íons Cu^{2+} usando microalga *Chlorella sp.* é influenciada pela concentração inicial de íons Cu^{2+} em solução de pH. 96,10% de íons Cu^{2+} foram removidos dentro de 48 horas quando a concentração inicial de 40 mg.L^{-1} e pH 5 foram usadas no processo de bioissorção. Semelhante ao utilizado por Wanta *et al.* (2020) essa pesquisa conseguiu a remoção de 98,83% de íons Cu^{2+} em 30 minutos quando a concentração inicial era de 69,40 mg.L^{-1} acoplado o processo eletrolítico.

Gráfico 21 - Variação na concentração do íon níquel (Ni^{2+}) no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*.



Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Quando aplicado apenas o processo de bioissorção Markou *et al.* (2015) e Winters; Guéguen; Noble (2017) afirmaram que a concentração dos metais diminuiu significativamente nos primeiros 10 min de tempo de contato, o que é normalmente atribuído à ligação do metal à superfície da parede celular.

Os Gráficos 18 e 19 mostram que a maior remoção de íons de cobre e níquel se dá durante os 15 primeiros minutos do processo, indicando que a presença da biomassa microalgal favorece a remoção desses metais.

A análise de regressão linear múltipla apresentada no Quadro 8 indica que as variáveis % de microalgas, TDH e tensão foram as únicas variáveis significantes, ou seja, essas variáveis explicam 97,70% do percentual de remoção de íons cobre.

Quadro 8 - Análise de regressão linear OLS, para determinação do % remoção de íons de Cobre utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

OLS Regression Results						
Dep. Variable:	%RemoçãoCu	R-squared (uncentered):	0.977			
Model:	OLS	Adj. R-squared (uncentered):	0.974			
Method:	Least Squares	F-statistic:	333.7			
Date:	Mon, 16 Nov 2020	Prob (F-statistic):	1.08e-19			
Time:	10:41:40	Log-Likelihood:	-108.36			
No. Observations:	27	AIC:	222.7			
Df Residuals:	24	BIC:	226.6			
Df Model:	3					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t	[0.025	0.975]
PercentualMicroAlgas	24.0980	7.061	3.413	0.002	9.524	38.672
TDH	0.3767	0.146	2.579	0.016	0.075	0.678
Tensão	4.5629	0.513	8.901	0.000	3.505	5.621
Omnibus:	0.622	Durbin-Watson:	1.841			
Prob(Omnibus):	0.733	Jarque-Bera (JB):	0.627			
Skew:	-0.317	Prob(JB):	0.731			
Kurtosis:	2.604	Cond. No.	107.			
Warnings:						
[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.						

Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

A análise de regressão linear múltipla apresentada no Quadro 9 indica que a única variável significativa no % de remoção de íons níquel é o pH, ou seja, 97,5 % do percentual de remoção de íons níquel pode ser explicado pelo pH. Os testes de Omnibus e Jarque-Bera indicam que os erros não são normalmente distribuídos.

Quadro 9 - Análise de regressão linear OLS, para determinação do % de remoção de íons de níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

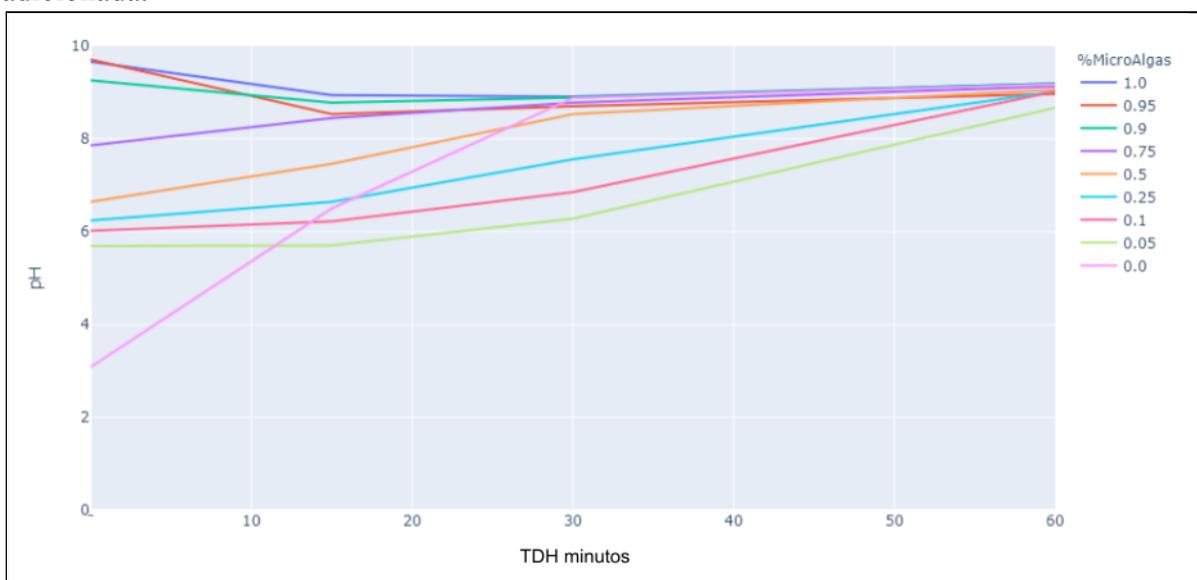
OLS Regression Results						
Dep. Variable:	%RemoçãoNi	R-squared (uncentered):	0.975			
Model:	OLS	Adj. R-squared (uncentered):	0.974			
Method:	Least Squares	F-statistic:	997.6			
Date:	Mon, 16 Nov 2020	Prob (F-statistic):	2.87e-22			
Time:	10:42:08	Log-Likelihood:	-108.64			
No. Observations:	27	AIC:	219.3			
Df Residuals:	26	BIC:	220.6			
Df Model:	1					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t 	[0.025	0.975]
pH	10.1033	0.320	31.585	0.000	9.446	10.761
Omnibus:	7.389	Durbin-Watson:	1.606			
Prob(Omnibus):	0.025	Jarque-Bera (JB):	5.432			
Skew:	-0.927	Prob(JB):	0.0661			
Kurtosis:	4.179	Cond. No.	1.00			
Warnings:						
[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.						

Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

O Gráfico 22 apresenta a variação do pH no tempo de 60 minutos utilizando o processo eletrolítico.

Gráfico 22 - Variação do pH no tempo de 60 minutos utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

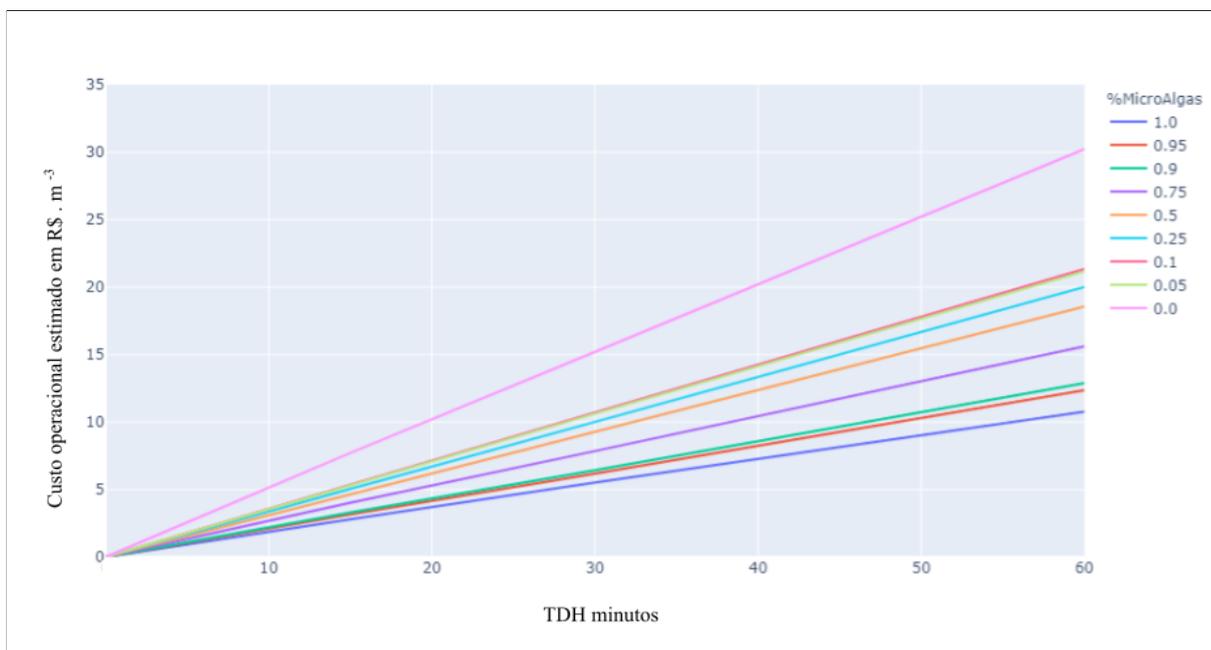
Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Após 60 minutos de processo, independente da relação volume/volume entre biomassa e efluente, o pH final da solução é praticamente o mesmo, em torno de 9,0.

Vários estudos descrevem que ao aplicar o processo eletrolítico com eletrodos de alumínio, quando o pH inicial é ácido, o valor final do pH aumenta e, quando o pH inicial é alcalino, o valor final de pH diminui. Assim, o processo de eletrocoagulação atua como um sistema de neutralização do pH. Este fato é bastante significativo na aplicação da eletrocoagulação ao tratamento de águas residuais, podendo eliminar subseqüentes etapas de ajuste do pH do efluente (MOUEDHEN *et al.* 2008; SOLAK *et al.* 2009; GHERNAOUT; AL-GHONAMY; WAHIB, 2014; LEKHLIF *et al.* 2014)

O Gráfico 23 apresenta que o custo operacional é inferior quando utilizamos um maior percentual de microalgas.

Gráfico 23 - Estimativa do custo operacional no tempo de 60 minutos de processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

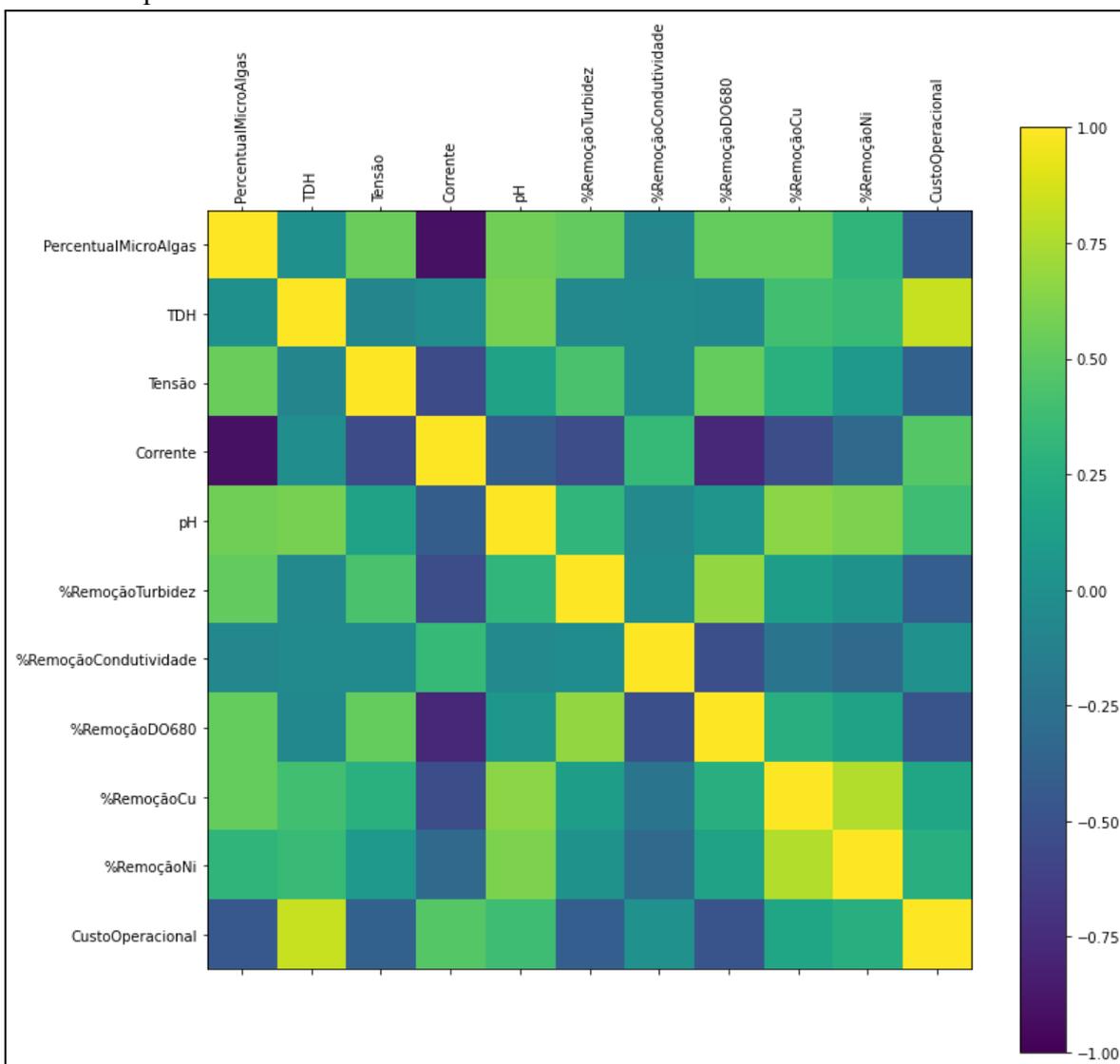


Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Analisando a matriz de correlação (Quadro 10) entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada e o Gráfico 24 observamos uma correlação negativa com o percentual de biomassa adicionada ao meio, percentual de remoção de turbidez, percentual de remoção de DO 680 e uma correlação positiva com o TDH, tempo de processo.

Gráfico 24 - Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 1 hora; volume tratado: 2,0L; Corrente pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; pH_i do efluente sintético: 3,08; pH_i do meio contendo a biomassa: básico (9,6).

Quadro 10 - Matriz de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Cobre e Níquel utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

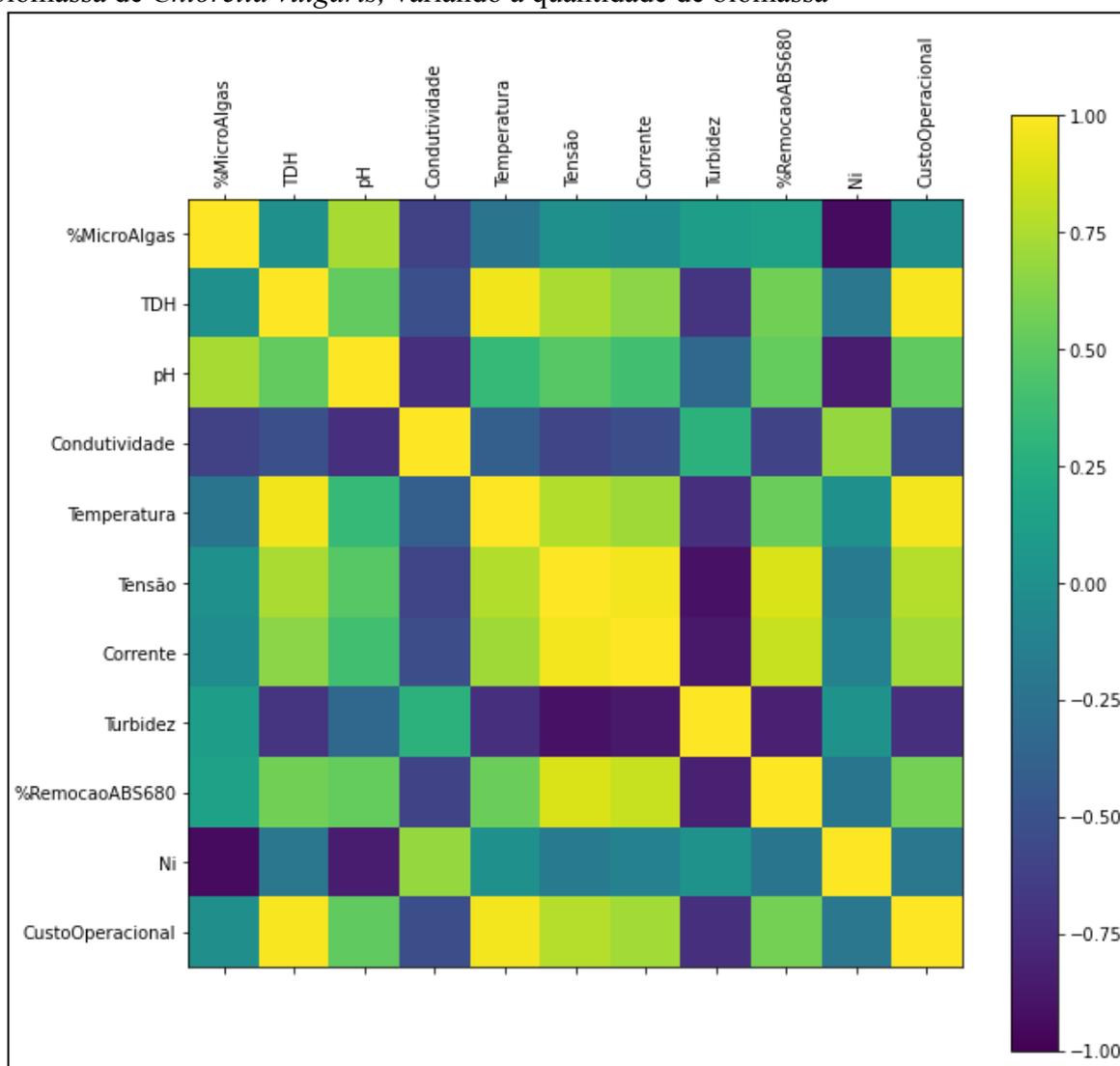
	PercentualMicroAlgas	TDH	Tensão	Corrente	\
PercentualMicroAlgas	1.000000e+00	-1.816004e-17	0.546295	-0.913488	
TDH	-1.816004e-17	1.000000e+00	-0.086995	-0.019715	
Tensão	5.462952e-01	-8.699526e-02	1.000000	-0.545206	
Corrente	-9.134879e-01	-1.971488e-02	-0.545206	1.000000	
pH	5.670460e-01	5.913718e-01	0.153494	-0.406866	
%RemoçãoTurbidez	5.193057e-01	-5.749356e-02	0.425452	-0.528040	
%RemoçãoCondutividade	-7.287871e-02	-5.246614e-02	-0.044949	0.336819	
%RemoçãoDO680	5.235877e-01	-6.318565e-02	0.525028	-0.776227	
%RemoçãoCu	5.262922e-01	3.958621e-01	0.272829	-0.520262	
%RemoçãoNi	3.116647e-01	3.452374e-01	0.085391	-0.311179	
CustoOperacional	-4.500585e-01	8.305668e-01	-0.380486	0.474506	
		pH	%RemoçãoTurbidez	%RemoçãoCondutividade	\
PercentualMicroAlgas	0.567046	0.519306		-0.072879	
TDH	0.591372	-0.057494		-0.052466	
Tensão	0.153494	0.425452		-0.044949	
Corrente	-0.406866	-0.528040		0.336819	
pH	1.000000	0.319266		-0.056441	
%RemoçãoTurbidez	0.319266	1.000000		-0.030025	
%RemoçãoCondutividade	-0.056441	-0.030025		1.000000	
%RemoçãoDO680	0.051328	0.675641		-0.514497	
%RemoçãoCu	0.651602	0.118892		-0.227073	
%RemoçãoNi	0.602047	0.024197		-0.306583	
CustoOperacional	0.382372	-0.399580		0.012240	
		%RemoçãoDO680	%RemoçãoCu	%RemoçãoNi	CustoOperacional
PercentualMicroAlgas	0.523588	0.526292	0.311665		-0.450058
TDH	-0.063186	0.395862	0.345237		0.830567
Tensão	0.525028	0.272829	0.085391		-0.380486
Corrente	-0.776227	-0.520262	-0.311179		0.474506
pH	0.051328	0.651602	0.602047		0.382372
%RemoçãoTurbidez	0.675641	0.118892	0.024197		-0.399580
%RemoçãoCondutividade	-0.514497	-0.227073	-0.306583		0.012240
%RemoçãoDO680	1.000000	0.264453	0.150687		-0.478569
%RemoçãoCu	0.264453	1.000000	0.769218		0.182299
%RemoçãoNi	0.150687	0.769218	1.000000		0.257043
CustoOperacional	-0.478569	0.182299	0.257043		1.000000

Fonte: A autora (2020).

6.12 Estudo da remoção dos íons metálicos Ni^{2+} no efluente real

O Gráfico 25 apresenta graficamente a correlação entre as variáveis estudadas na remoção de íons de níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada conforme descrito no item 5.10 da Metodologia Experimental. Observa-se que o custo operacional possui uma correlação inversa quando aplicado a corrente pulsada e o fluxo contínuo, indicando que quando utilizado o fluxo contínuo e a corrente pulsada o custo operacional será inferior.

Gráfico 25 - Matriz gráfica de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Ni^{2+} de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa



Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 minutos; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placas de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

Quadro 11 - Matriz de correlação entre as variáveis de estudo para remoção de íons de Níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

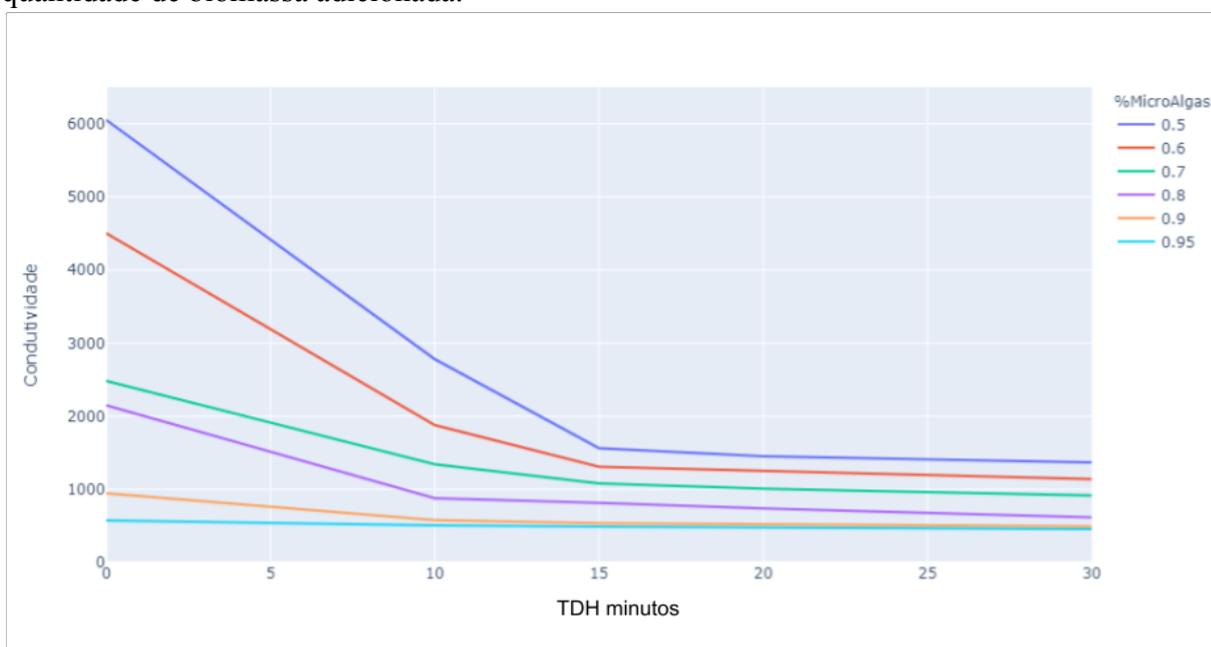
	%MicroAlgas	TDH	pH	Condutividade	\	
%MicroAlgas	1.000000e+00	1.394681e-17	0.735903	-0.612864		
TDH	1.394681e-17	1.000000e+00	0.520232	-0.510747		
pH	7.359033e-01	5.202324e-01	1.000000	-0.729031		
Condutividade	-6.128635e-01	-5.107473e-01	-0.729031	1.000000		
Temperatura	-2.274463e-01	9.552460e-01	0.342240	-0.397236		
Tensão	2.177652e-03	7.492987e-01	0.478127	-0.578576		
Corrente	-3.042223e-02	6.515593e-01	0.397119	-0.522841		
Turbidez	1.242230e-01	-6.986479e-01	-0.330089	0.286522		
%RemocaoABS680	1.415012e-01	5.739007e-01	0.525807	-0.589303		
Ni	-9.445145e-01	-2.077025e-01	-0.844939	0.686213		
CustoOperacional	-5.057234e-03	9.826552e-01	0.509936	-0.515964		
	Temperatura	Tensão	Corrente	Turbidez	%RemocaoABS680	\
%MicroAlgas	-0.227446	0.002178	-0.030422	0.124223	0.141501	
TDH	0.955246	0.749299	0.651559	-0.698648	0.573901	
pH	0.342240	0.478127	0.397119	-0.330089	0.525807	
Condutividade	-0.397236	-0.578576	-0.522841	0.286522	-0.589303	
Temperatura	1.000000	0.768377	0.714097	-0.726166	0.549587	
Tensão	0.768377	1.000000	0.964298	-0.901503	0.889771	
Corrente	0.714097	0.964298	1.000000	-0.862226	0.833650	
Turbidez	-0.726166	-0.901503	-0.862226	1.000000	-0.815300	
%RemocaoABS680	0.549587	0.889771	0.833650	-0.815300	1.000000	
Ni	0.007788	-0.168126	-0.120705	0.024761	-0.220556	
CustoOperacional	0.967849	0.778297	0.724036	-0.722037	0.580445	
	Ni	CustoOperacional				
%MicroAlgas	-0.944515	-0.005057				
TDH	-0.207702	0.982655				
pH	-0.844939	0.509936				
Condutividade	0.686213	-0.515964				
Temperatura	0.007788	0.967849				
Tensão	-0.168126	0.778297				
Corrente	-0.120705	0.724036				
Turbidez	0.024761	-0.722037				
%RemocaoABS680	-0.220556	0.580445				
Ni	1.000000	-0.203697				
CustoOperacional	-0.203697	1.000000				

Fonte: A autora (2020)

Ao observar os dados de correlação, o Gráfico 25 e Quadro 11, a concentração de íons níquel possuem uma correlação negativa com pH, % de biomassa de microalgas, TDH, pH, temperatura, tensão, corrente e % de remoção de ABS 680, ou seja, quanto maior os valores dessas variáveis menor será a concentração de íons níquel em solução.

O Gráfico 26 mostra a variação da condutividade elétrica com o tempo de aplicação do processo.

Gráfico 26 - Variação da condutividade elétrica de um efluente real com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



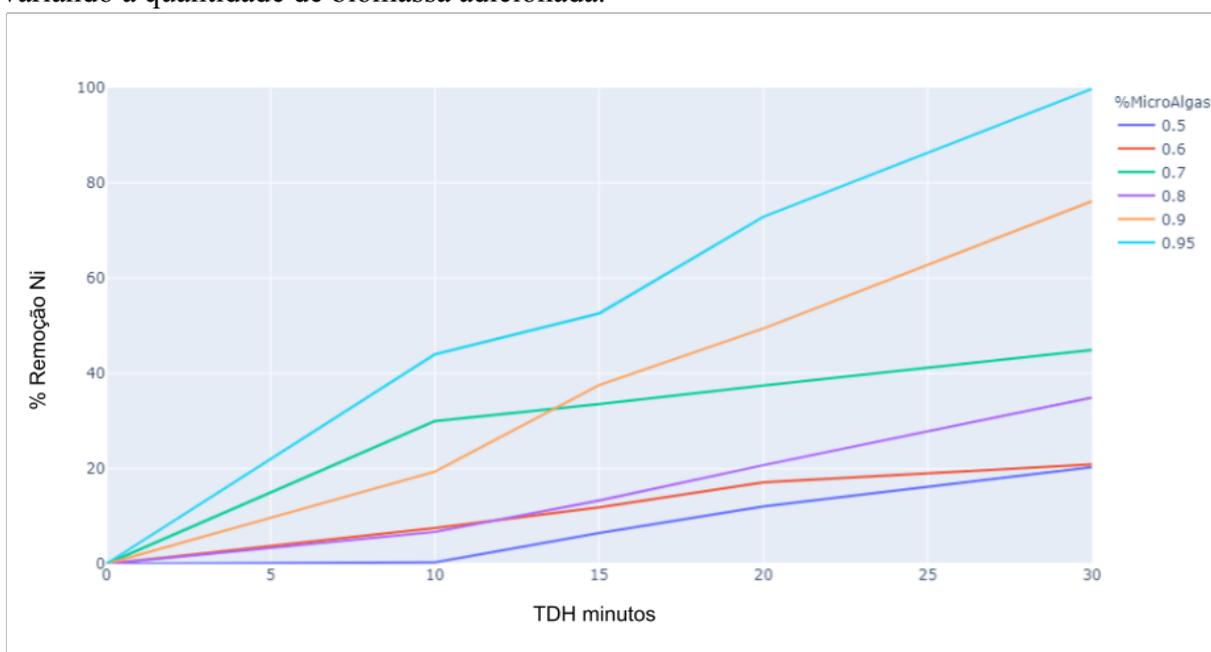
Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 min; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

O Gráfico 26 mostra uma redução acentuada da condutividade nos 15 primeiros minutos de aplicação do processo, Lekhlif *et al.* (2014) atribuíram tal fato a remoção de íons, incluindo Ni^{2+} , por flotação, conforme confirmado na Figura 48. Também pode ser devido à adsorção desses íons nos flocos de precipitados e hidróxidos de alumínio formados durante a eletrocoagulação. Além disso, muitos autores demonstraram que, no caso de certos efluentes tratados pelo processo eletrolítico, a condutividade elétrica diminui com o tempo (BEYAZIT, 2014; ILOU *et al.* 2016; MISSAOUI *et al.* 2013; ZALESCHI, LAURA *et al.* 2012). Eles atribuíram essa diminuição a: coagulação por íons metálicos (Al^{3+}) na forma de hidróxidos de metal; a concentração de íons no eletrólito torna-se baixa devido à redução dos íons negativos. e a adsorção de Ni^{2+} em hidróxidos de alumínio formados durante a eletrocoagulação.

O Gráfico 27 mostra que uma maior quantidade de biomassa em solução proporciona uma maior remoção de íons níquel, isso pode ser justificado pela maior quantidade de sítios ativos para ligação do metal.

Gráfico 27 - Variação do % de remoção de Níquel de um efluente real com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 min; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

De acordo com a matriz de correlação mostrada no Quadro 12 o valor de 0,993 de R-quadrado (*R-squared*) significa que a variação da concentração de níquel é explicada pelas variáveis independentes: % de microalgas, pH, tensão e turbidez.

Uma das premissas do OLS é que os erros são normalmente distribuídos. O teste Omnibus realizado identificou o valor de 1,2 indicando que os coeficientes estimados a partir dele são os melhores estimadores lineares não tendenciosos sendo confirmado pelo teste Jarque-Bera.

Outra suposição do OLS é a homocedasticidade que implica na variância dos erros ser constante, tal informação é dada pelo teste Durbin-watson. O valor de 1,313 significa que os resultados da regressão são confiáveis.

Quadro 12 - Análise de regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.

OLS Regression Results						
Dep. Variable:	Ni	R-squared (uncentered):	0.993			
Model:	OLS	Adj. R-squared (uncentered):	0.992			
Method:	Least Squares	F-statistic:	1579.			
Date:	Thu, 19 Nov 2020	Prob (F-statistic):	6.88e-47			
Time:	11:39:13	Log-Likelihood:	30.258			
No. Observations:	48	AIC:	-52.52			
Df Residuals:	44	BIC:	-45.03			
Df Model:	4					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t	[0.025	0.975]
%MicroAlgas	-3.8430	0.238	-16.137	0.000	-4.323	-3.363
pH	-0.1662	0.028	-5.908	0.000	-0.223	-0.109
Tensão	0.3482	0.010	33.178	0.000	0.327	0.369
Turbidez	0.0121	0.003	3.940	0.000	0.006	0.018
Omnibus:	1.200	Durbin-Watson:	1.313			
Prob(Omnibus):	0.549	Jarque-Bera (JB):	0.496			
Skew:	0.163	Prob(JB):	0.780			
Kurtosis:	3.376	Cond. No.	216.			
Warnings:						
[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.						

Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 minutos; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

7 CONCLUSÕES

O levantamento bibliométrico identificou apenas 43 artigos relacionados à temática nos últimos 21 anos. Estes artigos foram publicados em 25 periódicos e escritos por 149 autores, dos quais apenas um apareceu como mais relevante, tendo produzido 5 artigos, 5 autores participaram da elaboração de dois artigos e os demais aparecem como autor ou co-autor em apenas 1 artigo. Para a consecução destes artigos foram utilizadas 1.805 referências, com uma média de aproximadamente 42 referências por artigo.

As palavras chaves utilizadas nos artigos mostraram a prevalência dos termos *biosorption*, que esteve presente em todos os artigos (43 artigos) e *electrocoagulation* que apareceu em 20 artigos.

Após o estudo dos 10 artigos mais citados nas referências pode-se observar que a maioria dos autores estudou apenas o processo de eletrocoagulação, com exceção de Mahvi (2008) que aplicou fibras agrícolas como biossorbentes em processos eletrolíticos de água e esgoto e seus resultados mostraram alta eficiência das fibras agrícolas na remoção de metais pesados. A temática utilização de microalgas em processos eletrolíticos para remoção de metais mostrou-se um tema pouco debatido na academia.

Após avaliação da eficiência de remoção da biomassa de *Chlorella vulgaris* por meio do processo eletrolítico utilizando várias combinações das placas, concluímos que os pares de eletrodos que possuíam pelo menos uma placa como sendo a liga metálica de alumínio apresentaram eficiências de remoção da microalga acima de 90% a partir de 10 min de aplicação do processo eletrolítico, estabilizando a partir de 15 minutos, próximo a 100%, o par que possuía a liga de aço como anodo apresentou remoções acima de 95% a partir de 15 minutos de processo.

O conjunto Inerte/Inerte apresentou a menor remoção, 28,30 % após 40 minutos de processo eletrolítico indicando que a coagulação é a responsável pela remoção das microalgas da solução.

A eletrocoagulação mostrou-se eficiente como método de colheita de biomassa microalgal de um meio líquido. E ao avaliar a eletrodissolução do ânodo observa-se que as pequenas quantidades de alumínio em solução indicam a possibilidade de descarte do efluente na rede coletora em observância à legislação ambiental vigente no que diz ao limite de alumínio permitido para descarte.

A eficiência de remoção de biomassa mostrou-se elevada após 10 minutos de

repouso indicando que o uso do processo eletrolítico para desidratação de microalgas resulta em valores de recuperação eficientes. Os experimentos realizados no fluxo batelada apresentaram uma tendência a ter o menor custo operacional e maior eficiência de remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* quando comparado aos experimentos realizados em fluxo contínuo e os experimentos onde foi aplicada a corrente pulsada apresentaram um custo inferior e uma maior eficiência de remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* quando comparado aos experimentos onde foi utilizada a corrente contínua.

A matriz de correlação mostrou que o custo operacional está correlacionado inversamente a corrente pulsada e o fluxo contínuo, indicando que quando utilizado o fluxo contínuo e a corrente pulsada o custo operacional é inferior.

Após análise do FTIR, de acordo com Silverstein et al. (2005) e Shirai et al. (2005) que o fato de não ser observado bandas de absorção na região entre $3600-3650\text{ cm}^{-1}$ devidas ao estiramento de O-H ligado a átomos de Alumínio pode-se afirmar que o Alumínio liberado pelo anodo durante o processo eletroquímico não foi incorporado a microalga, continuando em solução e a aparição de três novos picos (366,79, 568,98 e 584,64) na amostra de microalga após aplicação do processo indica a presença de metais, conforme Pertile (2014), atribuídos possivelmente ao cobre e níquel.

Ao avaliar o processo eletrolítico puro e o processo eletrolítico com presença de biomassa *in natura* e desidratada de *Chlorella vulgaris* para remoção de íons metálicos durante 60 minutos, o experimento com presença de biomassa *in natura* de *Chlorella vulgaris* mostrou-se mais eficiente na remoção de íons de cobre e níquel da solução a partir de 30 minutos do processo eletrolítico. Considerando o curto tempo de contato da biomassa de *Chlorella vulgaris* com a solução de íons metálicos concluímos que a maior remoção de cobre e níquel durante os primeiros 30 minutos do processo se dá pela adsorção passiva conforme Chang (2019) e Gupta et al. (2017) que explicam que a biossorção de íons metálicos é altamente dependente do tempo de contato pois a biossorção ocorre em duas fases, a primeira ocorre rapidamente pela adsorção passiva dos íons metálicos às membranas celulares das microalgas, e, em seguida a biossorção ativa ocorre à medida que a célula absorve lentamente os íons metálicos.

Considerando apenas os custos de energia e eletrodos, os experimentos que apresentaram menores custos operacionais foram os que utilizaram a biomassa de *Chlorella vulgaris in natura*. A partir dessa observação podemos supor que a biomassa de microalgas atua como um redutor do tempo de tratamento para remoção de Níquel e Cobre além de reduzir o custo operacional do sistema eletrolítico.

Analisando o estudo de Wanta *et al.* (2020) que conseguiu 96,10% de remoção de íons Cu^{2+} no tempo de 48 horas, usando uma concentração inicial de 40 mg.L^{-1} e pH 5 e o processo de biossorção, podemos afirmar que o experimento realizado neste trabalho se mostra bem mais eficiente pois conseguimos 98,83% de remoção de íons Cu^{2+} em 30 minutos quando a concentração inicial era de $69,40 \text{ mg.L}^{-1}$ acoplando o processo eletrolítico.

A maior remoção de íons de cobre e níquel se dá durante os 15 primeiros minutos do processo indicando que a presença da biomassa microalgal favorece a remoção desses metais, após 15 minutos de processo há a remoção da biomassa em praticamente 100% ficando o sistema sob a atuação apenas o processo eletrolítico tendo em vista que a microalga se encontra na superfície do reator não interagindo mais com o efluente para remoção dos metais.

A análise da Regressão linear OLS, para determinação do % remoção de íons de Cobre utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada indica que as variáveis % de microalgas, TDH e tensão foram as únicas variáveis significantes, ou seja, essas variáveis explicam 97,70% do percentual de remoção de íons cobre. Já para determinação do % remoção de íons de Níquel indica que a única variável significativa no % de remoção de íons níquel é o pH, ou seja, 97,5 % do percentual de remoção de íons níquel pode ser explicado pelo pH. Os testes de Omnibus e Jarque-Bera indicam que os erros não são normalmente distribuídos.

A análise de correlação entre as variáveis estudadas na remoção de íons de níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada, observa-se que o custo operacional possui uma correlação inversa quando aplicado a corrente pulsada e o fluxo contínuo, indicando que quando utilizado o fluxo contínuo e a corrente pulsada o custo operacional será inferior.

Ao observar os dados de correlação da concentração de íons níquel, observamos uma correlação negativa com pH, % de biomassa de microalgas, TDH, pH, temperatura, tensão, corrente e % de remoção de ABS 680 ou seja, quanto maior os valores dessas variáveis menor será a concentração de íons níquel em solução.

A redução da condutividade acentuada nos 15 primeiros minutos de aplicação do processo, pode ser explicada por Lekhlif *et al.* (2014) que atribuiu tal fato a remoção de íons, incluindo Ni^{2+} , por flotação, conforme confirmado nesta pesquisa. Também pode ser devido à adsorção desses íons nos flocos de precipitados e hidróxidos de alumínio formados durante a eletrocoagulação.

De acordo com a análise da Regressão linear OLS, para determinação da variação

na concentração de íons de níquel de um efluente real utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada o valor de 0,993 de R-quadrado (*R-squared*) significa que a variação da concentração de níquel é explicada pelas variáveis independentes: % de microalgas, pH, tensão e turbidez.

Uma das premissas do OLS é que os erros são normalmente distribuídos. O teste Omnibus realizado identificou o valor de 1,2 indicando que os coeficientes estimados a partir dele são os melhores estimadores lineares não tendenciosos sendo confirmado pelo teste Jarque-Bera.

Outra suposição do OLS é a homocedasticidade que implica na variância dos erros ser constante, tal informação é dada pelo teste Durbin-watson. O valor de 1,313 significa que os resultados da regressão são confiáveis.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de uma unidade de tratamento piloto.

Avaliação do custo total do processo estudado na escala piloto.

Estudo do reaproveitamento dos resíduos gerados pelo processo de tratamento para fabricação de tijolos.

Avaliar a eficiência de remoção de metais utilizando outras estirpes de microalgas.

REFERÊNCIAS

- ABDALA NETO, Eliezer Fares. **Pré e Pós-Tratamento por eletro-oxidação associada à fotocatalise heterogênea em uma ETA por filtração direta visando a redução dos Precursores dos compostos organoclorados**. 2012. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ABINANDAN, Sudharsanam et al. Acid-tolerant microalgae can withstand higher concentrations of invasive cadmium and produce sustainable biomass and biodiesel at pH 3.5. *Bioresource technology*, v. 281, p. 469-473, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.001>
- ADHOUM, Nafaa et al. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, v. 112, n. 3, p. 207-213, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.018>
- AKHTAR, N; IQBALI, J; IQBAL, M. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. *Journal of hazardous materials* 2004;108:85–94.
- ALBERTON, João Rafael. **Benefícios de custos em empresas participantes de arranjos produtivos locais: um estudo em empresas do arranjo produtivo local de joias folheadas de Guaporé/RS**. 146p. Dissertação (Mestrado em Ciências Contábeis) Universidade Do Vale Do Rio Dos Sinos. São Leopoldo 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/3030>
- AL-SHANNAG, Mohammad et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, p. 749-756, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>
- AMI, D., POSTERI, R., MEREGHETTI, P., PORRO, D., DOGLIA, S. M., BRANDUARDI, P. 2014. Fourier transform infrared spectroscopy as a method to study lipid accumulation in oleaginous yeasts. *Biotechnology for Biofuels*. v. 7, n. 1, p. 1-14, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-12>
- AN, Chunjiang et al. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 537-556, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.062>
- ANANTHA SINGH, Thankappan Saraswathy; RAMESH, Srikrishnaperumal Thanga. New trends in electrocoagulation for the removal of dyes from wastewater: a review. *Environmental Engineering Science*, v. 30, n. 7, p. 333-349, 2013. Disponível em: <http://doi.org/10.1089/ees.2012.0417>
- ANTELO, Francine S. et al. Extraction and purification of C-phycoyanin from *Spirulina platensis* in conventional and integrated aqueous two-phase systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 5, p. 921-926, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532010000500022>

ARBIB, Zouhayr et al. Optimization of pilot high rate algal ponds for simultaneous nutrient removal and lipids production. *Science of the Total Environment*, v. 589, p. 66-72, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.206>

ARDELEAN, I.; CORA, Simona; RUSU, Dorina. EPR and FT-IR spectroscopic studies of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ - CuO glasses. *Physica B: Condensed Matter*, v. 403, n. 19-20, p. 3682-3685, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.016>

ARIA, Massimo; CUCCURULLO, Corrado. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of informetrics*, v. 11, n. 4, p. 959-975, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004*: Resíduos sólidos: classificação. ABNT, 2004.

AVSAR, Yasar; KURT, Ugur; GONULLU, Talha. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of hazardous materials*, v. 148, n. 1-2, p. 340-345, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.048>

BAIERLE, Felipe et al. Biomass from microalgae separation by electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 267, p. 274-281, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.031>

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: LMC – *Pharmabooks*, ed. 23, 2017.

BALAJI, S. et al. Characterization of sorption sites and differential stress response of microalgae isolates against tannery effluents from Ranipet industrial area—an application towards phycoremediation. *International journal of phytoremediation*, v. 18, n. 8, p. 747-753, 2016. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1115960>

BARRERA-DÍAZ, Carlos et al. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 45, n. 1, p. 34-38, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie050594k>

BASHIR, Mohammed JK et al. Post treatment of palm oil mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 716-727, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.073>

BAZRAFSHAN, Edris et al. Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using iron electrodes, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 3 (4), 1735-1979. 2006. Disponível em: <https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=77098>

BAZRAFSHAN, Edris et al. Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 32, n. 2, p. 59-66, 2008.

BELLEBIA, Sohbi et al. Experimental investigation of chemical oxygen demand and turbidity removal from cardboard paper mill effluents using combined electrocoagulation and adsorption processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 31, n. 3, p. 361-370, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.10556>

BENNAJAH, Mounir. **Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift**. Tese de Doutorado. L'institut National Polytechnique de Toulouse. 204 p. 2007. Disponível em: <https://oatao.univ-toulouse.fr/7759/1/bennajah.pdf>

BENSADOK, K.; EL HANAFI, N.; LAPICQUE, François. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 244-251, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.006>

BERTIN, Philippe. Microorganisms and metals: a love-hate relationship?. *Research in Microbiology*, v. 171, n. 1, p. 1-2, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2019.11.003>

BEYAZIT, Nevzat. Copper (II), chromium (VI) and nickel (II) removal from metal plating effluent by electrocoagulation. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 9, p. 4315-4330, 2014. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.654.2606&rep=rep1&type=pdf>

BIRUNGI, Z. S.; CHIRWA, E. M. N. The adsorption potential and recovery of thallium using green micro-algae from eutrophic water sources. *Journal of hazardous materials*, v. 299, p. 67-77, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.011>

BJERK, Thiago Rodrigues; SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza. **Cultivo de Microalgas em Fotobiorreator e Reator Misto Visando a Biorremediação e Produção de Biocombustíveis**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado. Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

BÓ, G. C. de S.-D.; POSTAI, T. B.; MUNARI, A. B. Contribuições da PML e da logística reversa para o segmento de embalagens plásticas: estudo de caso em uma empresa do Vale do Caí (RS). *Gaia Scientia*, v. 12, n. 1, p. 15, 2018.

BOCANEGRA, J. J. C.; MORA, E. E.; GONZÁLEUZ, G. I. C. Encapsulation in ceramic material of metals Cr, Ni and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 5, p. 3834-3843, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.044>

BOCKRIS, John O.'M.; REDDY, Amulya KN. **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area**. Springer Science & Business Media, 2012.

BOCOS, Elvira *et al.* Electrocoagulation: simply a phase separation technology? The case of bronopol compared to its treatment by EAOPs. *Environmental science & technology*, v. 50, n. 14, p. 7679-7686, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02057>

BOSCO, André Aparecido *et al.* Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia. *III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS. Rio Claro. Anais... Rio Claro*, 2003.

BRASIL. *Resolução n° 357*, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, v. 1, 2005.

BRASIL. *PORTARIA, M. S. n. ° 518/2004*. Série E. Legislação Saúde, Ministério da Saúde, Brasília, 2005. Disponível em:
http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_ms_n518_2004.pdf

BRASIL. *Resolução n° 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. *Diário Oficial da União*, 2011.

CEARÁ. *Resolução COEMA n°. N° 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 n° 154, de 22 de julho de 2002 e n° 111, de 05 de abril de 2011, e altera a Portaria SEMACE n° 151, de 25 de novembro de 2002. *Diário Oficial do Estado do Ceará*, na data de 21 de fevereiro de 2017.

CHAPLIN, Brian P. Advantages, Disadvantages, and Future Challenges of the use of electrochemical technologies for water and wastewater treatment. In: *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Butterworth-Heinemann, 2018. p. 451-494. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00017-1>

BUSO, A. *et al.* Electrochemical removal of tannins from aqueous solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 39, n. 2, p. 494-499, 2000. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/ie990192a>

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, ISBN 8587922831. 2003.

CAMERON, Henry; MATA, Maria Teresa; RIQUELME, Carlos. The effect of heavy metals on the viability of *Tetraselmis marina* AC16-MESO and an evaluation of the potential use of this microalga in bioremediation. *PeerJ*, v. 6, p. e5295, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.7717/peerj.5295>

CAN, O. T. *et al.* Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, v. 62, n. 2, p. 181-187, 2006. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.022>

CAÑIZARES, Pablo *et al.* Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environmental science & technology*, v. 40, n. 20, p. 6418-6424, 2006. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/es0608390>

CAROLIN, C. Femina *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>

CASARIN, Juliana. **Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de**

castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) como bioissorvente. 150 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1248>

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

CERQUEIRA, Alexandre Andrade. **Aplicação de técnicas de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.** 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHANG, Young-Cheol. Microbial biodegradation of xenobiotic compounds. CRC Press, 2019.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. *Separation and purification Technology*, v. 210, p. 463-472, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.007>

CHEN, Can; WANG, Jianlong. Removal of Pb^{2+} , Ag^+ , Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, n. 1, p. 65-70, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.046>

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>

CHEN, Xueming; CHEN, Guohua; YUE, Po Lock. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environmental science & technology*, v. 36, n. 4, p. 778-783, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es011003u>

CHIU, Sheng-Yi *et al.* Reduction of CO_2 by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor. *Bioresource technology*, v. 99, n. 9, p. 3389-3396, 2008. Disponível em: [10.1016/j.biortech.2007.08.013](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.013), 2008.

CORDEIRO, Rosemary de Matos. **As aglomerações produtivas de calçados, folheados e de joias do CRAJUBAR (CE): formação, produção, trabalho, implicações socioespaciais.** 2015. Tese (doutorado) 326 fs. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro - SP, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/132775>

CORPAS IGLESIAS, F. A.; PEREZ VILLAREJO, L.; BENITEZ GUERRERO, M. Use of mud from metallic surface treatment industries as additive to ceramic matrices. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10261/40772>

COSTA, Celme Torres; DOS SANTOS, Expedito Flávio; TAVARES, Paulo Roberto Lacerda. Potencialidade da contaminação por metais pesados procedente da indústria galvânica no município de Juazeiro do Norte/Ce. *Águas Subterrâneas*, 2008. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23808>

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

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Maria_Rezende4/publication/26391289_Tratamento_de_efluente_da_industria_de_processamento_de_coco_utilizando_eletroflotacao/links/5788f96e08ae254b1ddce798.pdf

CRIADO, Sergio Pérez et al. Optimization of electrocoagulation process for disperse and reactive dyes using the response surface method with reuse application. *Journal of Cleaner Production*, v. 275, p. 122690, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122690>

CRUZ, Maria. **Avaliação econômica do mercado de joias e folheadas a ouro do município de Juazeiro do Norte.** (Monografia de graduação em Ciências econômicas) - Universidade Regional do Cariri, Crato (CE), 2001.

DA CUNHA, Maico T. *et al.* Estudo da Eletrodeposição de Cobre em Meio Alcalino com uso de Corrente Pulsada. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p. 258-278, 2014.

DA SILVA RODRIGUES, Maria de Fátima *et al.* Evaluation of the retentive capacity of toxic metals from galvanoplasty industries using ceramic matrices. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 7, p. 679974616, 2020.: Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4616>

DANESHVAR, N.; OLADGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of hazardous materials*, v. 129, n. 1-3, p. 116-122, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.033>

DARBAN, A. K. *et al.* A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>

DAVIS, Thomas A.; VOLESKY, Bohumil; MUCCI, Alfonso. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)

DEAN, Andrew P.; SIGEE, David C. Molecular heterogeneity in *Aphanizomenon flos-aquae* and *Anabaena flos-aquae* (Cyanophyta): a synchrotron-based Fourier-transform infrared study of lake micropopulations. *European Journal of Phycology*, v. 41, n. 2, p. 201-212, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09670260600645907>

DE-BASHAN, Luz E.; BASHAN, Yoav. Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects. *Bioresource technology*, v. 101, n. 6, p. 1611-1627, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.043>

DEJAEGHER, Bieke *et al.* Comparison of Plackett–Burman and supersaturated designs in robustness testing. *Analytica chimica acta*, v. 595, n. 1-2, p. 59-71, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.11.077>

DERNER, R.B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; SABRINA, C.M.; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. *Ciência rural*, v.36, n.6, p.1959-1967, 2006.

DEVECI, Ece Ümmü *et al.* Enhancing treatability of tannery wastewater by integrated process of electrocoagulation and fungal via using RSM in an economic perspective. *Process Biochemistry*, v. 84, p. 124-133, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.06.016>

DIAS, Guilherme *et al.* Biorremediação de efluentes por meio da aplicação de microalgas – Uma revisão. *Química Nova*, v. 42, n. 8, p. 891-899, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170393>

DIMOGLO, A. *et al.* Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100877. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100877>

DINIZ, Vivian; VOLESKY, Bohumil. Biosorption of La, Eu and Yb using sargassum biomass. *Water Research*, v. 39, n. 1, p. 239-247, 2005.

DO BRASIL, Sociedade Bíblica. Bíblia Sagrada nova tradução na linguagem de hoje. **Barueri: SBB**, 2000.

DUTA, F. P. **Tratamento de efluente contendo cádmio, zinco, manganês e cobre em biorreatores de leito fixo com *Sargassum sp.*** Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

EDELMANN, Dominic; MÓRI, Tamás F.; SZÉKELY, Gábor J. On relationships between the Pearson and the distance correlation coefficients. *Statistics & Probability Letters*, v. 169, p. 108960. <https://doi.org/10.1016/j.spl.2020.108960>

EL-ASHTOUKHY, ES Z. *et al.* Intensification of a new electrocoagulation system characterized by minimum energy consumption and maximum removal efficiency of heavy metals from simulated wastewater. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 154, p. 108026, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108026>

ELAZZOUI, M.; HABOUBI, Kh; ELYOUBI, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 117, p. 614-626, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.011>.

EMAMJOMEH, Mohammad M.; SIVAKUMAR, Muttucumar. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 2, p. 1204-1212, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.06.001>

ENAMALA, Manoj Kumar *et al.* Production of biofuels from microalgae-A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 94, p. 49-68, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.012>

ESCOBAR, Claudio; SOTO-SALAZAR, Cesar; TORAL, M. Inés. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of environmental management*, v. 81, n. 4, p. 384-391, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.11.012>

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro**, Interciência/FINEP, 2011, 826 p.

EZEZIKA, Obidimma C.; SINGER, Peter A. Genetically engineered oil-eating microbes for bioremediation: prospects and regulatory challenges. *Technology in Society*, v. 32, n. 4, p. 331-335, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2010.10.010>

FERNANDES, L.S. C. Arranjo produtivo de joias e folheados de Juazeiro do Norte: Uma proposta que vale ouro. Dissertação de Mestrado em Ciências Econômicas, UFC, 2005.

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

FIGUEIRA, M. M. *et al.* Multimetal biosorption in a column using Sargassum biomass. In: *Process Metallurgy*. Elsevier, 1999. p. 503-511. Amsterdam/The Netherlands. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1572-4409\(99\)80139-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80139-4)

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

GAO, Shanshan *et al.* Electro-coagulation–flotation process for algae removal. *Journal of hazardous materials*, v. 177, n. 1-3, p. 336-343, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.037>

GARG, Sourabh; WANG, Liguang; SCHENK, Peer M. Flotation separation of marine microalgae from aqueous medium. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 636-641, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.059>

GEANKOPLIS, Christie J. Transport processes and separation process principles:(includes unit operations). Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.

GHERNAOUT, Djamel. Electrocoagulation as a Pioneering Separation Technology - Electric Field Role. *Open Access Library Journal*, v. 7, n. 8, p. 1-19, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/oalib.1106702>

GHERNAOUT, Djamel *et al.* Influence of operating parameters on electrocoagulation of CI disperse yellow 3. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, v. 4, n. 4, p. 271-283, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0065>

GODOLPHIN, J.D. Two-level factorial and fractional factorial replicates in blocks of size two. *Computational Statistics and Data Analysis*. 133 (2019) 120–137. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2018.09.006>

GONÇALVES, Ana L.; PIRES, José CM; SIMÕES, Manuel. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Research*, v. 24, p. 403-415, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.008>

GONZALES, Lorgio Gilberto Valdiviezo; TOREM, Mauricio Leonardo. O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 6, n. 2, 2010.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic effects of metals. Casarett and Doull's Toxicology: the basic science of poisons. Edited by: Klaassen CD. 2001.

GULER, Ulker Asli; SARIOGLU, Meltem. Mono and binary component biosorption of Cu (II), Ni (II), and Methylene Blue onto raw and pretreated *S. cerevisiae*: equilibrium and kinetics. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 25-27, p. 4871-4888, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.810359>

GÜNERKEN, Emre *et al.* Flow cytometry to estimate the cell disruption yield and biomass release of *Chlorella* sp. during bead milling. *Algal research*, v. 25, p. 25-31, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.04.033>

GUO, Hanjun *et al.* Bioremediation of heavy metals by growing hyperaccumulaor endophytic bacterium *Bacillus* sp. L14. *Bioresource technology*, v. 101, n. 22, p. 8599-8605, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.085>

GUPTA, Sanjay Kumar *et al.* Phycoremediation: an eco-friendly algal technology for bioremediation and bioenergy production. In: *Phytoremediation Potential of Bioenergy Plants*. Springer, Singapore, 2017. p. 431-456. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-981-10-3084-0_18

HAKIZIMANA, Jean Nepo *et al.* Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, v. 404, p. 1-21, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>

HEIDMANN, Ilona; CALMANO, Wolfgang. Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, v. 152, n. 3, p. 934-941, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.068>

HELLER, L.; PÁDUA, V.L. Abastecimento de água para consumo humano. 2ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.

HERNÁNDEZ, D. *et al.* Biofuels from microalgae: lipid extraction and methane production from the residual biomass in a biorefinery approach. *Bioresource technology*, v. 170, p. 370-378, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.109>

HOLT, Peter K. *et al.* A quantitative comparison between chemical dosing and

electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 211, n. 2-3, p. 233-248, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00285-6)

HUNTER, John D. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in science & engineering*, v. 9, n. 3, p. 90-95, 2007. Disponível em: 10.1109/MCSE.2007.55

IBGM- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS 2005. Disponível em www.ibgm.com.br. Acesso em 25/06/2020.

IBRAHIM, Mohamed H. *et al.* A perforated electrode design for passivation reduction during the electrochemical treatment of produced water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 33, p. 101091, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101091>.

ILOU, Mohamed *et al.* Removal of heavy metals from synthetic solution by electrocoagulation. *Mediterranean Journal of Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 521-527, 2016. Disponível em: <http://medjchem-v3.azurewebsites.net/index.php/medjchem/article/view/280>

ISLAM, SM Didar-UI. Electrocoagulation (EC) technology for wastewater treatment and pollutants removal. *Sustainable Water Resources Management*, v. 5, n. 1, p. 359-380, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0152-1>

INSTITUTO BRASILEIRO E ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. Painel II - Resíduos Sólidos Industriais e Mecanismos de Desenvolvimento Limpo. In: *SEMINÁRIO – PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL*, 2008, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... Rio de Janeiro: IBAM, 2008.

IPECE. Perfil básico municipal 2016 - Juazeiro do Norte.. Disponível em: www.ipece.ce.gov.br. Acesso em: 07/10/2020.

JAAFARI, Jalil; YAGHMAEIAN, Kamyar. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere*, v. 217, p. 447-455, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.205>

JANCZYK, P.; FRANKE, H.; SOUFFRANT, W. B. Nutritional value of *Chlorella vulgaris*: effects of ultrasonication and electroporation on digestibility in rats. *Animal feed science and technology*, v. 132, n. 1-2, p. 163-169, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.03.007>

JIANG, Liqun *et al.* Lipid productivity in limnetic *Chlorella* is doubled by seawater added with anaerobically digested effluent from kitchen waste. *Biotechnology for biofuels*, v. 11, n. 1, p. 1-14, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1064-5>

JIANG, Liling *et al.* Biomass and lipid production of marine microalgae using municipal wastewater and high concentration of CO₂. *Applied energy*, v. 88, n. 10, p. 3336-3341, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.043>

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 15-16, p. 2575-2594, 2000.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949–963, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>

KHEMILA, Billal *et al.* Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 7, p. 27-35, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.004>

KIM, Seung-Jai *et al.* Removal of heavy metal-cyanide complexes by ion exchange. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 6, p. 1078-1084, 2002.

KLIAUGA, Andréa Madeira; FERRANTE, Maurizio. *Metalurgia básica para ourives e designers: do metal à joia*. Editora Blucher, 2009.

KOBYA, M. *et al.* Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, n. 1-3, p. 201-211, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.006>

KOBYA, M. *et al.* Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 105, p. 373-385, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.020>

KOMOLAFE, Oladapo *et al.* Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater. *Bioresource technology*, v. 154, p. 297-304, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.048>

KUMAR, K. Suresh *et al.* Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 113, p. 329-352, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.019>

KURNIAWAN, Tonni Agustiono *et al.* Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>

LAW, A. M.; KELTON, W. D. (2000). *Simulation modeling and analysis*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill. 760 p. ISBN 0-07-059292-6.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 4ed, São Paulo: Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEITE, M. R. M. C. *et al.* Estudo da concentração de metais pesados no Rio Salgado e a contribuição da indústria de folheados do cariri. **XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, v. 33, 2013. Salvador BA, Brasil,

LEKHLIF, B. *et al.* Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *J. Mater. Environ. Sci*, v. 5, n. 1, p. 111-120, 2014. Disponível em: http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol5/vol5_N1/13-JMES-510-2014-Lekhlif.pdf

LEMOS, Judith Liliana Solórzano *et al.* Revisão acerca da utilização de microorganismos na biorremediação de rejeitos industriais contando metais pesados. *Série Tecnologia Ambiental*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LEONG, Yoong Kit; CHANG, Jo-Shu. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms. *Bioresource technology*, v. 303, p. 122886, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122886>

LIN, L. *et al.* Use of ammoniacal nitrogen tolerant microalgae in landfill leachate treatment. *Waste management*, v. 27, n. 10, p. 1376-1382, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.09.001>

LIN, Sheng H.; SHYU, Ching T.; SUN, Mei C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research*, v. 32, n. 4, p. 1059-1066, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00327-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00327-8)

LIU, Chang *et al.* A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. *Journal of Water Process Engineering*, v. 11, p. 143-151, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.002>

LOURENÇO, S.O.; Cultivo de algas marinhas – princípios e aplicações. São Carlos-SP: RiMa, 2006.

LU, Zhihao *et al.* Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 745, p. 37-43, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.02.014>

LUAN, T. G. *et al.* Biosorption and biodegradation of tributyltin (TBT) by alginate immobilized *Chlorella vulgaris* beads in several treatment cycles. *Process biochemistry*, v. 41, n. 7, p. 1560-1565, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.02.020>

LUO, S. GRIFFITH, R.; LI, W.; PENG, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.M. LIU, Y., RUAN, R.; A continuous flocculants-free electrolytic flotation system for microalgae harvesting. *Bioresource Technology*, v. 23. P. 439–449, 2017.

MAHVI, A. H. Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science & Technology*, v. 5, n. 2, p. 275-285, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF03326022>

MAHVI, Amir Hossein; BAZRAFESHAN, Edriss. Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using aluminum electrodes. *World Applied Sciences Journal*, v. 2, n. 1, p. 34-39, 2007.

MAIA, Liana Geisa Conrado. **Estudo do processo de eletrocoagulação/floculação aplicado ao polimento de efluente doméstico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/11531>

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H. J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation

of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination*, v. 255, n. 1-3, p. 67-71, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.015>

MALEKI, Heydar Mohammad-Ghasemnejad et al. Harvesting of microalgae by electro-coagulation-flocculation for biodiesel production: an investigation of the effect of operational parameters and forecast model using response surface methodology. *International Journal of Biosciences*, v. 4, n. 7, p. 258-269, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.12692/ijb/4.7.258-269>

MARKOU, Giorgos et al. Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by *Arthrospira platensis* with different biochemical compositions. *Chemical engineering journal*, v. 259, p. 806-813, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.037>.

MARTINS, Ramiro JE; PARDO, Rosana; BOAVENTURA, Rui AR. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. **Water Research**, v. 38, n. 3, p. 693-699, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.013>

MAVROV, Valco et al. New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater. *Desalination*, v. 201, n. 1-3, p. 290-296, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.06.005>

MCKINNEY, Wes et al. Data structures for statistical computing in python. In: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. 2010. p. 51-56. Disponível em: <http://conference.scipy.org/proceedings/scipy2010/pdfs/mckinney.pdf>

MELO, Diego de Quadros et al. Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 3, p. 798-806, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je3013364>

MELO, Diego de Quadros. **Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos: estudos de batelada e coluna utilizando planejamento experimental**. 171 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.

MENGES, F. Spectragryph-optical spectroscopy software. Version, v. 1, n. 5, p. 2016-2017, 2018. Disponível em: <https://www.effemm2.de/spectragryph/index.html>

MENNAA, Fatima Zahra; ARBIB, Zouhayr; PERALES, José Antonio. Urban wastewater photobiotreatment with microalgae in a continuously operated photobioreactor: growth, nutrient removal kinetics and biomass coagulation–flocculation. *Environmental technology*, v. 40, n. 3, p. 342-355, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1393011>

METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. Tradução de Ivanildo Hespagnol, José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2016

MIERZWA, José Carlos. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria estudo de caso da Kodak Brasileira**. 367p Tese (Doutorado Engenharia Hidráulica e Sanitária). Escola Politécnica da Universidade

de São Paulo. 2002

K. Missaoui, W. Bouguerra, C. Hannachi, B. Hamrouni, J. Wat. Res. Protec.,5(1) (2013) 867–875.

MOLLAH, Mohammad Yousuf A *et al.* Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>

MOLLAH, Mohammad Yousuf A. *et al.* Electrochemical treatment of Orange II dye solution - Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *Journal of hazardous materials*, v. 174, n. 1-3, p. 851-858, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.131>.

MONTEIRO, Victória Regina Celso *et al.* Tratamento Terciário de Esgoto Sanitário Proveniente de Lagoa de Polimento Utilizando Sistema de Coagulação/Precipitação Seguido de Radiação Ultravioleta. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 34, n. 1, p. 67-80, 2013. Disponível em: <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/viewFile/10416/13253>

MONTEIRO, Cristina M.; CASTRO, Paula ML; MALCATA, F. Xavier. Cadmium removal by two strains of *Desmodesmus pleiomorphus* cells. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 208, n. 1, p. 17-27, 2010.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.; CALADO, Verônica. **Estatística Aplicada E Probabilidade Para Engenheiros** . Grupo Gen-LTC, 2000.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John wiley & sons, 2017.

MONTGOMERY, DC e PECK, EA. **Introdução à análise de regressão linear**. 2ª Ed., Wiley, 1992.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008 Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2008.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 79f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2010.

MORENO-CASILLAS, Hector A. *et al.* Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and purification Technology*, v. 56, n. 2, p. 204-211, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.031>

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. P.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, n. 150, p. 124-135, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.090>

MOURA, Dayanne Chianca de. Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via

radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos. 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/19803>

MUTANDA, T. *et al.* Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal strains for sustainable biofuel production. *Bioresource technology*, v. 102, n. 1, p. 57-70, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.077>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, ISBN: 978-65-990722-7-7. 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>

NAUMANN, D. FT-IR and FT Raman Spectroscopy in Medical Microbiology. In: *Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends*. Springer, Dordrecht, 1997. p. 433-434. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-011-5622-6_193

NAWARKAR, C. J.; SALKAR, V. D. Solar powered electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. *Fuel*, v. 237, p. 222-226, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.140>.

NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

NOGUEIRA, J. R. P. Curso de Especialização em Engenharia (Manufatura): Introdução ao Tratamento Superficial dos Metais. Manual de Treinamento, 2006.

OKUBO, Yoshiko. Bibliometric Indicators and Analysis of Research Systems: Methods and Examples", *OECD Science, Technology and Industry Working Papers*, No. 1997/01, OECD Publishing, Paris. Disponível em: <https://doi.org/10.1787/208277770603>.

OLGUÍN, Eugenia J. Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes. *Biotechnology advances*, v. 22, n. 1-2, p. 81-91, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(03\)00130-7](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(03)00130-7)

OLIVEIRA, F. F.; GONÇALVES, R. F. Principais tecnologias empregadas no polimento do efluente de lagoas de estabilização. In: 20o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). Rio de Janeiro, 1999.

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*, v. 1, n. 4, p. 989-995, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.008>

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução**. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2000.

OTENIO, Marcelo Henrique *et al.* Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 508-513, 2008. Disponível

em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000300008>

PALLU, A. P. S. Bioissorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.* 69 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental science & technology*, v. 38, n. 20, p. 5470-5475, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es049730n>

PANIZZA, M. *et al.* Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, n. 1-2, p. 206-214, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00398-9)

PARK, Jongmin *et al.* Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus sp.* *Bioresource technology*, v. 101, n. 22, p. 8649-8657, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.142>

PARSA, J. Basiri *et al.* Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p. 295-302, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.040>

PEREIRA NETO, Artur *et al.* Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000300004>

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

PÉREZ-VILLAREJO, Luis *et al.* Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Applied Clay Science*, v. 105, p. 89-99, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022>Get rights and content

PEREZ, Fernando and GRANGER, Brian E.. 2007. IPython: A System for Interactive Scientific Computing. *Computing in Science and Engg.* 9, 3 (May 2007), 21–29. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.53>

PERNAMBUCO (Estado), Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. Companhia Pernambucana do Meio Ambiente, Roteiro complementar de Licenciamento e Fiscalização: *Tipologia Galvanoplastia*. Recife: CPRH/GTZ, 2001, p.107.

PERPETUO, Elen Aquino; SOUZA, Cleide Barbieri; NASCIMENTO, Claudio Augusto Oller. Engineering bacteria for bioremediation. In: Progress in Molecular and Environmental Bioengineering-From Analysis and Modeling to Technology Applications. *IntechOpen*, 2011. Disponível em: 10.5772 / 19546

PERTILE, Taís Sabedot. **Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes cianídricos da indústria galvânica**. 2014.100fls. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2014.

PETRINIC, I., et al. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. *Journal of Cleaner Production*, 2015, v. 101, p. 292-300. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.022>.

PIRES, J. C. M. *et al.* Wastewater treatment to enhance the economic viability of microalgae culture. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 8, p. 5096-5105, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1791-x>

PLACKETT, Robin L.; BURMAN, J. Peter. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, v. 33, n. 4, p. 305-325, 1946. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/2332195>

POELMAN, E.; DE PAUW, Niels; JEURISSEN, B. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Resources, conservation and recycling*, v. 19, n. 1, p. 1-10, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(96\)01156-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(96)01156-1)

PULKKA, Susanna *et al.* Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water—a review. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 252-271, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.021>.

RAEESOSSADATI, M. J. *et al.* CO₂ bioremediation by microalgae in photobioreactors: Impacts of biomass and CO₂ concentrations, light, and temperature. *Algal Research*, v. 6, p. 78-85, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.09.007>

RATH, BISWAJIT. Microalgal bioremediation: current practices and perspectives. *Journal of Biochemical Technology*, v. 3, n. 3, p. 299-304, 2012.

RAJAMANI, Sathish *et al.* Phycoremediation of heavy metals using transgenic microalgae. In: *Transgenic microalgae as green cell factories*. Springer, New York, NY, 2007. p. 99-109. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-0-387-75532-8_9

RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge G. *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement*. Elsevier, 1997.

RAULINO, G.S.C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde**. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

REGONE, N. N.; **Anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada.**; 210p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP: [s.n.], 2014

REILLY, Matthew *et al.* Electrocoagulation treatment of dairy processing and slaughterhouse wastewaters. *Energy Procedia*, v. 161, p. 343-351, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.106>

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. Tese de

doutorado, escola Politécnica, USP – São Paulo, 2008.

RIBEIRO, J. P. **Tratamento de efluentes têxteis por processo eletrolítico com corrente direta pulsada em escala laboratorial e piloto visando o reuso no processo produtivo.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

ROCHA, Antônio Herbert Quintino. **Aplicação de eletrocoagulação-ozonização por corrente direta pulsada e inversão de polaridade para tratamento de efluente de uma lavanderia industrial.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

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

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. *Química nova na escola*, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/10-EQ-37-10.pdf

SAAD, Abdel Halim A. *et al.* Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO@Chitosan core-shell nanocomposite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 9, p. 67-75, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.004>

SANTANA, S.S. **Influência Da Incorporação De Lodo De Galvanoplastia Oriundo Do Polo Industrial De Manaus Nas Propriedades Tecnológicas Da Cerâmica Vermelha.** 101f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, 2020.

SCHENK, Peer M. *et al.* Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenergy research*, v. 1, n. 1, p. 20-43, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12155-008-9008-8>

SEOLATTO, Araceli Aparecida *et al.* Batch and column removal of nickel from aqueous solutions using the Sargassum filipendula brown marine macroalgae. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/3032/303226519007.pdf>

SEABOLD, Skipper; PERKTOLD, Josef. Statsmodels: Econometric and statistical modeling with python. In: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. 2010. p. 61. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/3a27/6417e5350e29cb6bf04ea5a4785601d5a215.pdf>

SHAABAN, Aly H. Pulsed DC and Anode Depolarization in Water Electrolysis for Hydrogen Generation. Air Force Civil Engineering Support Agency Tyndall AFB FL Engineering and Services Lab, 1994.

SHARMA, Deepak *et al.* Electrocoagulation Treatment of Electroplating Wastewater: A

Review. *Journal of Environmental Engineering*, v. 146, n. 10, p. 03120009, 2020. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001790](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001790)

SHIRAI, T.; WATANABE H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. v. 9, p. 23-31, 2010.

SIGEE, D. C., DEAN, A., LEVADO, E.; TOBIN, M. J. Fourier-transform infrared spectroscopy of *Pediastrum duplex*: characterization of a micro-population isolated from a eutrophic lake. *European Journal of Phycology*, v. 37, n. 1, p. 19-26, 2002. Disponível em: [10.1017/S0967026201003444](https://doi.org/10.1017/S0967026201003444)

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

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

SILVA, M. M. **O trabalho preciso e precioso nas fábricas de semijoias em Limeira - SP**. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciências Humanas e Sociais Aplicadas) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas, Limeira, SP. 2018.

SIM, Sang-Jun; AN, Jin-Young; KIM, Byung-Woo. Two-phase extraction culture of *Botryococcus braunii* producing longchain unsaturated hydrocarbons. *Biotechnology Letters*, v. 23, n. 3, p. 201-205, Feb 2001. ISSN 0141- 5492. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1005667522375>

SIMAS RUI. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 2007.

SINDIJOIAS. Sindicato da Indústria de Joalheria, Bijuterias e Lapidação de Gemas do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.ajesp.com.br/portal/frames/btn11.htm>

SINGH, Harbhajan. *Mycoremediation: fungal bioremediation*. John Wiley & Sons, 2006. 1st ed., New Jersey

SINGH, M. M.; SZAFRAN, Z.; IBANEZ, Jorge G. Laboratory experiments on the electrochemical remediation of environment. part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. *Journal of Chemical Education*, v. 75, n. 8, p. 1040, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed075p1040>

SINOTI, André Luiz Lopes. **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados**. 143 fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. 2004. Disponível em: <http://ptarh.unb.br/wp-content/uploads/2017/03/Andr%C3%A9Luiz.pdf>

SINOTI, A. L. L.; SOUZA, MAA de. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Campo Grande, Brasil**, 2005

SIRIANGKHAWUT, W.; TONTRONG, S.; CHANTIRATIKUL, P. Quantitation of aluminium content in waters and soft drinks by spectrophotometry using eriochrome cyanine R. *Research J. Pharm., Biol. and Chem. Sci.*, v. 4, n. 3, p. 1155-1161, 2013.

SNYDER, Robin M. Security programming using Python: man-in-the-middle attacks. In: *Proceedings of the 4th annual conference on Information security curriculum development*. 2007. p. 1-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1145/1409908.1409911>.

Solak, M., Kılıç, M., Hüseyin, Y., & Şencan, A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 1, p. 345-352, 2009.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007.105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SOUZA, José Ivanildo de *et al.* Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) RL Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt.(Oomycetes). *Acta Botanica Brasílica*, v. 22, n. 1, p. 217-223, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-33062008000100021>

SOUZA, K.R.; **Estudo da remoção de Ba²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo**. 128 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de PósGraduação em Engenharia Química. Natal/RN, 2012

SUN, Jing; CHENG, J., YANG, Z., LI, K., ZHOU, J.; CEN, K. Microstructures and functional groups of *Nannochloropsis* sp. cells with arsenic adsorption and lipid accumulation. *Bioresource Technology*, v. 194, p. 305-311, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.041>

SYAM BABU, D. *et al.* Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process. *Separation Science and Technology*, v. 55, n. 17, p. 3195-3227, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1671866>

TAUCHERT, T. A. **Desenvolvimento de um Sistema de Eletrocoagulação Aplicado ao Tratamento de Efluentes de Curtume**. Monografia para Conclusão de Curso. Novo Hamburgo. 2012. Disponível em: <http://ged.feevale.br/bibvirtual/Monografia/MonografiaTitoTaucher.pdf>

TEGLADZA, Isaac DELOVE ; Xu, Q., XU K., LV, G.; LU, J. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.048>

TEIXEIRA, R. N. P.; Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eleto-flotação-coagulação. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

TELLES, D. D.; COSTA, R. P., **Reuso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2a ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. 2010.

TOMAZELA, J. M. Interior de SP abriga pólos especializados. Jornal Estado de São Paulo. 2005. Disponível em: <http://www.saopaulo.sp.gov.br/spnoticias/na-imprensa/interior-de-sp-abriga-polos-especializados/>

TRALDI, F. L. (2017). **Vivências relacionadas ao trabalhar na produção de semijoias: Contribuições da ergonomia e da psicodinâmica do trabalho**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós graduação em Ciências Humanas e Sociais Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, SP.

UDUMAN, Nyomi *et al.* A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, n. 1, p. 249-257, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.012>

UPADHYAY, A. K. *et al.* Augmentation of arsenic enhances lipid yield and defense responses in alga *Nannochloropsis* sp. *Bioresource technology*, v. 221, p. 430-437, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.061>

VALENZUELA, J. Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas. 2a ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2008. 126p.

VAZ, L. G. L.; **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

VERMA, Akshaya Kumar. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *Journal of Water Process Engineering*, v. 20, p. 168-172, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.001>

VIDALI, Mn. Bioremediation. an overview. *Pure and applied chemistry*, v. 73, n. 7, p. 1163-1172, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac200173071163>

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, v. 97, n. 12, p. 1411-1419, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001>

VILELA, R. A. G.; FERREIRA, M. A. L. Nem tudo brilha na produção de joias de Limeira. *Produção*, São Paulo, v. 18, n.1, p. 183-194, jan./abr. 2008.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* v. 59, Issues 2–3, p. 203-216. 2001 Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00160-2)

WALTMAN, Ludo. A review of the literature on citation impact indicators. *Journal of informetrics*, v. 10, n. 2, p. 365-391, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joi.2016.02.007>

WANG, Lei *et al.* Treatment of simulated electroplating wastewater containing Ni (II)-EDTA by Fenton oxidation combined with recycled ferrite process under ambient temperature. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 29, p. 29736-29747, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05990-6>

WANTA, K. C. *et al.* Biosorption of Copper (II) Ions using Living *Chlorella* sp. from Aqueous Solution. *MS&E*, v. 742, n. 1, p. 012026, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/742/1/012026>

WARSHAWSKY, Abraham *et al.* Interphase mobility and migration of hydrophobic organic metal extractant molecules in solvent-impregnated resins. *Separation science and technology*, v. 37, n. 11, p. 2607-2622, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/SS-120004455>

WILDE, Edward W.; BENEMANN, John R. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotechnology advances*, v. 11, n. 4, p. 781-812, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0734-9750\(93\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0734-9750(93)90003-6)

WILKIE, Ann C.; MULBRY, Walter W. Recovery of dairy manure nutrients by benthic freshwater algae. *Bioresource technology*, v. 84, n. 1, p. 81-91, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00003-2).

WINTERS, Cameron; GUÉGUEN, Céline; NOBLE, Adam. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II) and Ni (II) sorption on living *Euglena gracilis*. *Journal of Applied Phycology*, v. 29, n. 3, p. 1391-1398, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s10811-016-1040-z>.

WWAP/UN-Water (United Nations World Water Assessment Programme/UN-Water). 2018. The United Nations World Water Development Report 2018. *Nature-Based Solutions for Water*. Paris, UNESCO. Disponível em: unesdoc.unesco.org/images/0026/002614/261424e.pdf.

XU, Xinhua; ZHU, Xiangfeng. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere*, v. 56, n. 10, p. 889-894, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.003>

YAKUBU, M. B. Biological approach to oil spills remediation in the soil. *African Journal of Biotechnology*, Nigeria, v. 6, n. 24, p. 2735-2739, Dec. 2007.

YALTA, A. Talha; LUCCHETTI, Riccardo. The GNU/Linux platform and freedom respecting software for economists. *Journal of Applied Econometrics*, v. 23, n. 2, p. 279-286, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jae.990>

YALTA, A. Talha; YALTA, A. Yasemin. Should economists use open source software for doing research?. *Computational Economics*, v. 35, n. 4, p. 371-394, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10614-010-9204-4>

YANG, JinShui *et al.* Lipid production combined with biosorption and bioaccumulation of cadmium, copper, manganese and zinc by oleaginous microalgae *Chlorella minutissima* UTEX2341. *Bioresource technology*, v. 175, p. 537-544, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.124>

YANG, Zhao-hui *et al.* 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*, v. 153, p. 149-158, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.183>.

YAVUZ, Yusuf; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of Environmental Management*, v. 207, p. 151-158, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.034>.

YU, Q.; KAEWSARN, P. Fixed-bed study for copper (II) removal from aqueous solutions by marine alga *Durvillaea potatorum*. *Environmental technology*, v. 20, n. 9, p. 1005-1008, 1999. <https://doi.org/10.1080/09593332008616897>

ZALESCHI, Laura *et al.* A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment. *Environmental Engineering & Management Journal*, v. 11, n. 8, 2012. Disponível em: [10.30638/eemj.2012.190](https://doi.org/10.30638/eemj.2012.190).

ZENG, Xianhai *et al.* Bioprocess considerations for microalgal-based wastewater treatment and biomass production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1385-1392, 2015.

ZHENG, Tao. Treatment of oilfield produced water with electrocoagulation: improving the process performance by using pulse current. *Journal of Water Reuse and Desalination*, v. 7, n. 3, p. 378-386, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.113>

ZHOU, Linglin *et al.* Efficient removal of hexavalent chromium from water and soil using magnetic ceramsite coated by functionalized nano carbon spheres. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 400-409, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.065>

ZHOU, Wenguang *et al.* Local bioprospecting for high-lipid producing microalgal strains to be grown on concentrated municipal wastewater for biofuel production. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 13, p. 6909-6919, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.038>

APÊNDICE A - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DO GRUPO LABPOA

LIVROS	Nascimento, R. F.; Abdala Neto, E. F.; Ribeiro, J.P.; Oliveira, A. G.; Barros, F. C. F. ; Barros, A. L. Processos Oxidativos Avançados. 1. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2018. V. 1. 300p .
--------	---

ARTIGOS EM PERIÓDICOS	<p>de Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Neto, E. F. A., de Lima, A. C. A., Amazonas, Á. A., da Silva, L. T. V.; do Nascimento, R. F. (2020). Removal of natural organic matter from aqueous solutions using electrocoagulation pulsed current: optimization using response surface methodology. <i>Water Science and Technology</i>, 82(1), 56-66. Disponível em: https://doi.org/10.2166/wst.2020.323</p> <p>Rocha, A. H. Q., de Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Abdala Neto, E. F., Amazonas, Á. A., da Silva, L. T. V., do Nascimento, R. F. (2018). Application of electro-oxidation by direct and pulsed current associated to ozonation on raw water treatment. <i>Desalination and Water Treatment</i>, 124, 146-152. Disponível em: 10.5004/dwt.2018.22736</p> <p>Martins, J. E. C. A., Abdala Neto, E. F., Lima, A. C. A. D., Ribeiro, J. P., Maia, F. E. F.; Nascimento, R. F. D. (2017). Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. <i>Engenharia Sanitária e Ambiental</i>, 22(6), 1055-1064. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s1413-41522017150743</p> <p>Abdala Neto, E. F., Aquino, M. D., Ribeiro, J. P., Vidal, C. B., Nascimento, R. F. D.; Sousa, F. W. D. (2014). O uso da cavitação hidrodinâmica aplicado ao tratamento de água. <i>Engenharia Sanitária e Ambiental</i>, 19(2), 105-112. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1413-41522014000200001</p> <p>de Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., de Oliveira, J. T., De Keukeleire, D., Duarte, M. S.; do Nascimento, R. F. (2014). Degradation of the pesticide chlorpyrifos in aqueous solutions with UV/H₂O₂: optimization and effect of interfering anions. <i>Journal of advanced oxidation technologies</i>, 17(1), 133-138. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Ronaldo-Do-Nascimento-2/publication/263694999_Degradation_of_the_Pesticide_Chlorpyrifos_in_Aqueous_Solutions_with_UVH2O2_Optimization_and_Effect_of_Interfering_Anions/links/54e6b0280cf277664ff68f32/Degradation-of-the-Pesticide-Chlorpyrifos-in-Aqueous-Solutions-with-UV-H2O2-Optimization-and-Effect-of-Interfering-Anions.pdf</p> <p>Oliveira, A. G., Ribeiro, J., Melo, D. Q., Sousa, F. W., Neto, V. O., Raulino, G. S. C.; Nascimento, R. F. (2014). Evaluation of two</p>
-----------------------	---

biosorbents in the removal of metal ions in aqueous using a pilot scale fixed-bed system. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 6(1), 47-55.

Raulino, G. S., Vidal, C. B., Lima, A. C. A., Melo, D. Q., Oliveira, J. T., & Nascimento, R. F. (2014). Treatment influence on green coconut shells for removal of metal ions: pilot-scale fixed-bed column. *Environmental technology*, 35(14), 1711-1720.
Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.880747>

Ribeiro, J. P., Oliveira, J. T., Oliveira, A. G., Sousa, F. W., Abdala Neto, E. F., Vidal, C. B.; Nascimento, R. F. (2014). Treatment of Sulfonated Azo Dye Reactive Red 198 by UV/H₂O₂. *Journal of Chemistry*, 2014.
Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/619815>

TESES DE
DOUTORADO

Antônio Herbert Quintino Rocha. Aplicação de Eletrocoagulação - ozonização por corrente direta pulsada e inversão de polaridade para tratamento de efluente de uma lavanderia industrial. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Andre Gadelha De Oliveira. Avaliação da eletrocoagulação e eletro-oxidação por corrente pulsada na remoção de matéria orgânica natural de água. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Jefferson Pereira Ribeiro. Descoloração de efluentes têxteis reais e sintéticos por processo eletrolítico com corrente direta pulsada visando o reuso no processo produtivo. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Ari Clecius A. de Lima. Tratamento de água por eletrocoagulação usando corrente contínua pulsada e filtração em comunidades rurais difusas. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Raimundo Nonato Pereira Teixeira. Remoção De Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) de Efluentes de Indústrias de Galvanoplastia Usando O Sistema Híbrido Adsorção-eletro-flotação-coagulação. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO

Andrêssa Gabrielle. Remoção de pesticidas de água por eletrocoagulação. 2020. Dissertação (Mestrado Profissional em Química) - Universidade Federal do Ceará. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Lucas Fontenele Amorim. Estudo da Remoção de Íons Fluoreto E Cloreto de Efluente de Siderúrgica Utilizando Eletrocoagulação-Flotação por Corrente Direta Pulsada. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Igor Alves Martins. Avaliação da Influência de Agentes de Tingimento no Tratamento de Efluentes Têxteis por Meio de Eletrocoagulação operando por corrente pulsada. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

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. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Juliane Tomé Oliveira. Estudo da Eficiência de Eletrodos Nitretados Aplicados ao Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando a Tecnologia de Eletrocoagulação/Oxidação. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Fábio Eralan Feitosa Maia. Estudo de Clarificação de Água de Açude por eletrocoagulação/Flotação e Reuso do Lodo Gerado Na remoção de Íons metálicos. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Jéssica Elen Costa Alexandre. Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Recursos Hídricos) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Jefferson Pereira Ribeiro. Estudo da otimização do processo H_2O_2/Uv para degradação do Corante Remazol Vermelho Rb 133%. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Andre Gadelha de Oliveira. Degradação do Pesticida Organofosforado Clorpirifós Usando Processo Oxidativo Avançado. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Recursos Hídricos) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Antônio Herbert Quintino Rocha. Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H_2O_2/Uv) Em Efluente de Uma Indústria de Embalagem. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Ari Clecius Alves de Lima. Adsorção de Ânions em efluentes aquoso usando Pó da Casca de Coco Verde Modificado. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

TCC

Luiz Thiago Vasconcelos da Silva. Adsorção de Íons Metálicos Utilizando Zeólita 4a Sintética: Efeito Das Cinzas Volantes do carvão como fonte de alumínio e Silício. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

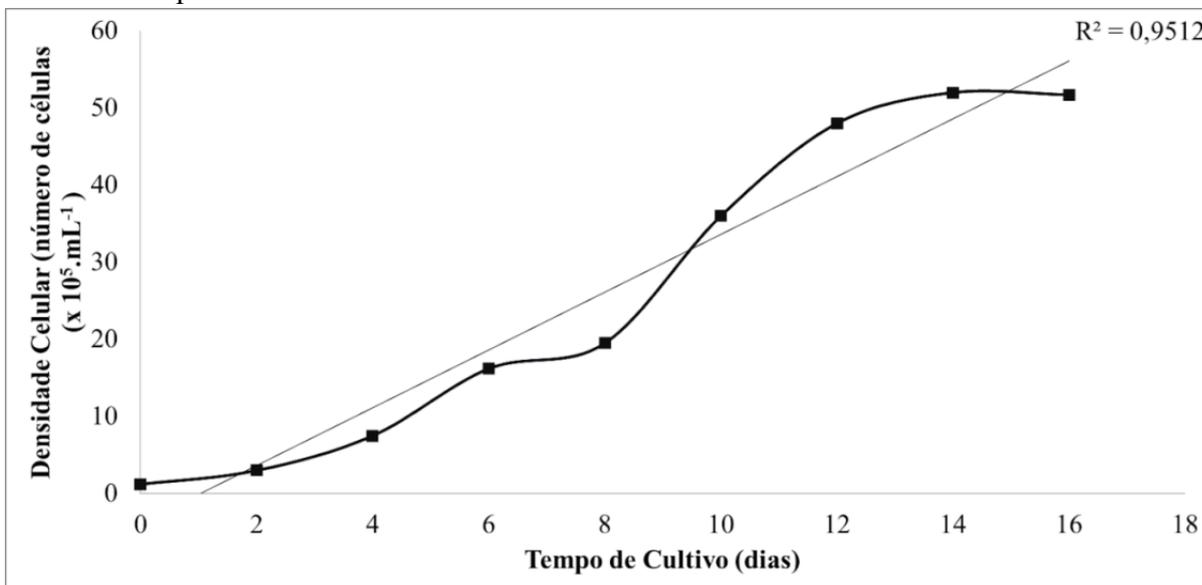
Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Igor Alves Martins. Aplicação de tratamento eletrolítico na remoção de cor de efluente têxtil. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento.

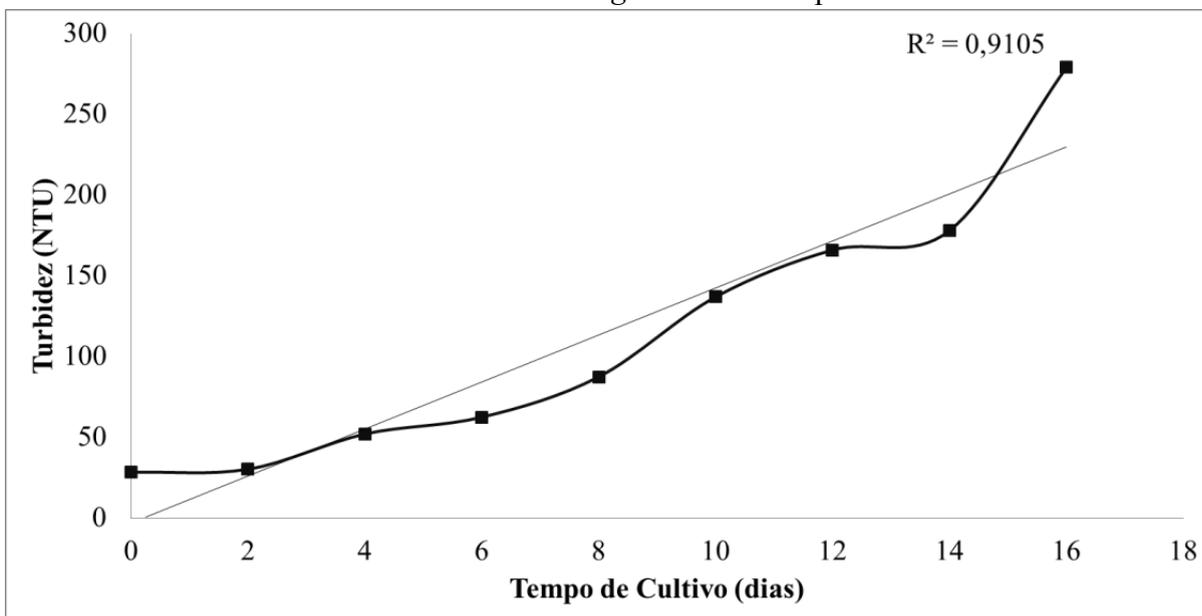
APÊNDICE B – ESTUDOS EXTRAS DA MICROALGA *Chlorella vulgaris*

Gráfico 28 - Curva de crescimento da espécie de *Chlorella vulgaris* utilizando a densidade celular como parâmetro de referência.



Fonte: A autora (2020)

Gráfico 29 - Curva de turbidez de *Chlorella vulgaris* durante o período de cultivo.



Fonte: A autora (2020)

APÊNDICE C - COMANDOS PARA EXECUÇÃO DA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E RESULTADOS

```

install.packages("bibliometrix")
(bibliometrix)
##### ETAPA 1 - CARREGAMENTO E CONVERSÃO DOS DADOS #####
# WEB OF SCIENCE (ISI): Converter os dados para o padrão do bibliometrix
A <- convert2df("c:/bib/savedrecs.bib", dbsource = "isi", format = "bibtex")
# SCOPUS: Converter os dados para o padrão do bibliometrix
B <- convert2df("c:/bib/scopus.bib", dbsource = "scopus", format = "bibtex")
#### Juntar bases WEB OF SCIENCE (ISI), SCOPUS e remover duplicados
M <- mergeDbSources(A, B, remove.duplicated = TRUE)
#### Cria um arquivo.csv
# Cria lista na ordem desejada
P<- M[,c("AU","TI","SO","AB","DE", "ID", "DI","LA","DT","TC","PY")]
# para gerar com separador ";", sem necessidade de ajustar o CSV, quanto à primeira
coluna
write.table(P, "c:/bib/artigos.csv", sep=";", row.names=FALSE)
#### BiblioAnalysis - Processamento dos dados
resultados <- biblioAnalysis(M)
##### ETAPA 2 - ANÁLISE e VISUALIZAÇÃO DOS DADOS #####
#### 2.1 - Resumo dos resultados na console do RStudio
Resumo <- summary(object = resultados, k = 10)
# plot(resultados, k=10) # Gráficos com dados bibliométricos básicos
# Para visualizar os resultados via web-interface (browser)
biblioshiny()

```

Resultado da análise bibliométrica

MAIN INFORMATION ABOUT DATA

Timespan	1999 : 2019
Sources (Journals, Books, etc)	25
Documents	43
Average years from publication	5.23
Average citations per documents	18.58
Average citations per year per doc	2.591
References	1805

DOCUMENT TYPES

article	40
---------	----

review 3

DOCUMENT CONTENTS

Keywords Plus (ID) 360
Author's Keywords (DE) 154

AUTHORS

Authors 149
Author Appearances 158
Authors of single-authored documents 0
Authors of multi-authored documents 149

AUTHORS COLLABORATION

Single-authored documents 0
Documents per Author 0.289
Authors per Document 3.47
Co-Authors per Documents 3.67
Collaboration Index 3.47

Annual Scientific Production

Year	Articles
1999	1
2003	1
2007	2
2009	1
2010	2
2011	1
2012	2
2013	3
2014	2
2015	4
2016	3
2017	5
2018	9
2019	7

Annual Percentage Growth Rate 10.2186

Most Productive Authors

	Authors	Articles	Authors	Articles Fractionalized
1	MAHVI A	5	MAHVI A	1.333
2	BAZRAFSHAN E	2	BAZRAFSHAN E	0.583

3	BILYEU B	2 ZHAO X	0.583
4	ROA-MORALES G	2 ADEOGUN A	0.500
5	YU G	2 ALNAWAB R	0.500
6	ZHAO X	2 BALAKRISHNAN R	0.500
7	ABDI N	1 CARDONA-GALLO S	0.500
8	ABDULLAH S	1 CARVAJAL-FLOREZ E	0.500
9	ABNISA F	1 GHOLAMI-BORUJENI F	0.500
10	ACHOUR M	1 GUNES S	0.500

Top manuscripts per citations

	Paper	DOI	TC	TCperYear
1	ARROYO MG, 2009, J HAZARD MATER	10.1016/j.jhazmat.2009.04.089	93	7.75
2	BLAIS JF, 1999, REV SCI EAU	10.7202/705373ar	76	3.45
3	NAIR AT, 2014, WATER SCI TECHNOL	10.2166/wst.2013.733	75	10.71
4	NOURI J, 2010, INT J ENVIRON RES	NA	69	6.27
5	ZHAO X, 2010, J HAZARD MATER	10.1016/j.jhazmat.2010.08.058	55	5.00
6	LI PS, 2015, CRIT REV MICROBIOL	10.3109/1040841X.2013.813898	47	7.83
7	LINARES-HERNNDEZ I, 2007, J HAZARD MATER	10.1016/j.jhazmat.2006.10.015	43	3.07
8	LINARES-HERNANDEZ I, 2007, J HAZARD MATER	10.1016/j.jhazmat.2006.10.015	40	2.86
9	YAO X, 2016, RSC ADV	10.1039/c5ra24508g	28	5.60
10	ADEOGUN AI, 2017, APPL WATER SCI	10.1007/s13201-015-0337-4	25	6.25

Corresponding Author's Countries

	Country	Articles	Freq	SCP	MCP	MCP_Ratio
1	IRAN	9	0.2195	8	1	0.111
2	CHINA	6	0.1463	6	0	0.000
3	INDIA	6	0.1463	6	0	0.000
4	TURKEY	4	0.0976	4	0	0.000
5	MALAYSIA	2	0.0488	2	0	0.000
6	MEXICO	2	0.0488	1	1	0.500
7	ALGERIA	1	0.0244	1	0	0.000
8	ARGENTINA	1	0.0244	0	1	1.000
9	CANADA	1	0.0244	1	0	0.000
10	COLOMBIA	1	0.0244	1	0	0.000

SCP: Single Country Publications

MCP: Multiple Country Publications

Total Citations per Country

Country	Total Citations	Average Article Citations
---------	-----------------	---------------------------

1	CHINA	139	23.2
2	IRAN	135	15.0
3	INDIA	98	16.3
4	SPAIN	93	93.0
5	MEXICO	83	41.5
6	CANADA	76	76.0
7	TURKEY	46	11.5
8	MALAYSIA	36	18.0
9	NIGERIA	25	25.0
10	FINLAND	20	20.0

Most Relevant Sources

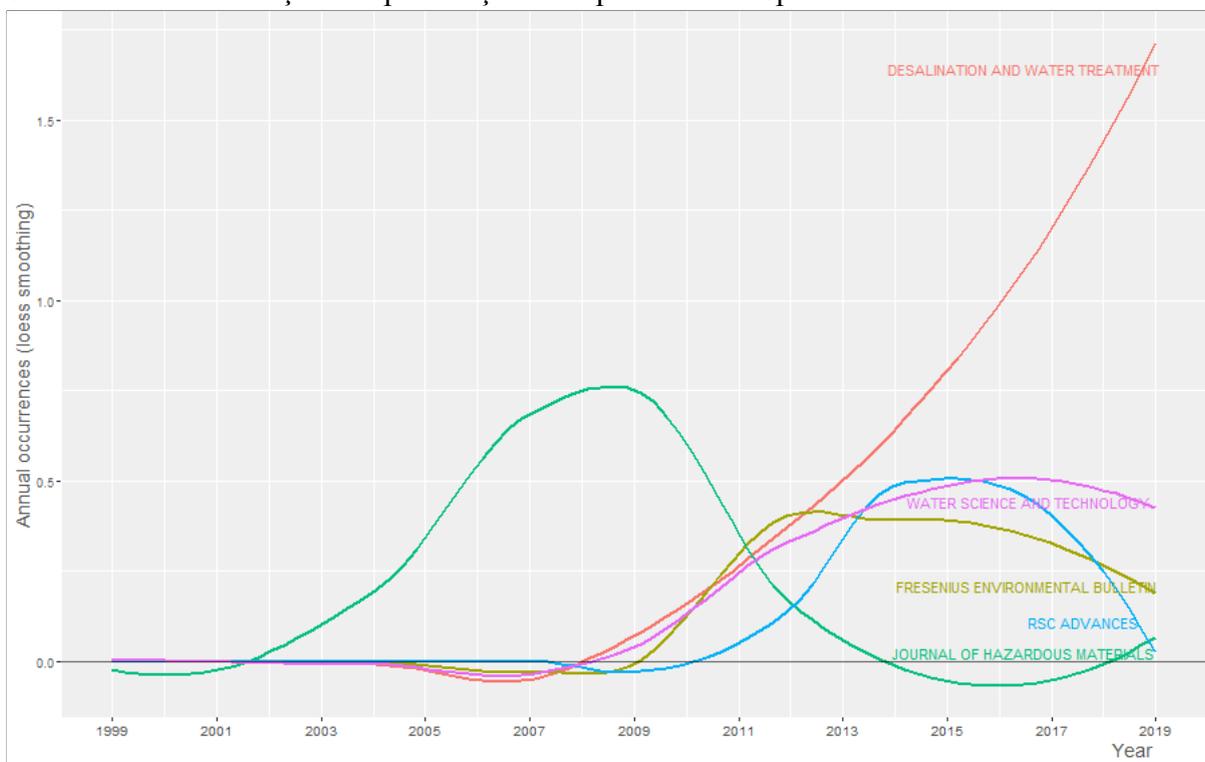
	Sources	Articles
1	DESALINATION AND WATER TREATMENT	8
2	JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS	4
3	WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY	4
4	FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN	3
5	RSC ADVANCES	3
6	SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY	2
7	APPLIED WATER SCIENCE	1
8	CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING-PROCESS INTENSIFICATION	1
9	CRITICAL REVIEWS IN MICROBIOLOGY	1
10	ELECTRONIC JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY	1

Most Relevant Keywords

	Author Keywords (DE)	Articles	Keywords-Plus (ID)	Articles
1	ELECTROCOAGULATION	13	BIOSORPTION	43
2	BIOSORPTION	7	ADSORPTION	23
3	ADSORPTION	6	ELECTROCOAGULATION	20
4	KINETICS	5	WASTE-WATER	13
5	ISOTHERM	3	REMOVAL	9
6	REMOVAL	3	ALUMINUM	8
7	WASTEWATER	3	OPTIMIZATION	8
8	BIOREMEDIATION	2	AQUEOUS-SOLUTION	7
9	CADMIUM REMOVAL	2	COAGULATION	7
10	CHROMIUM (VI)	2	SORPTION	

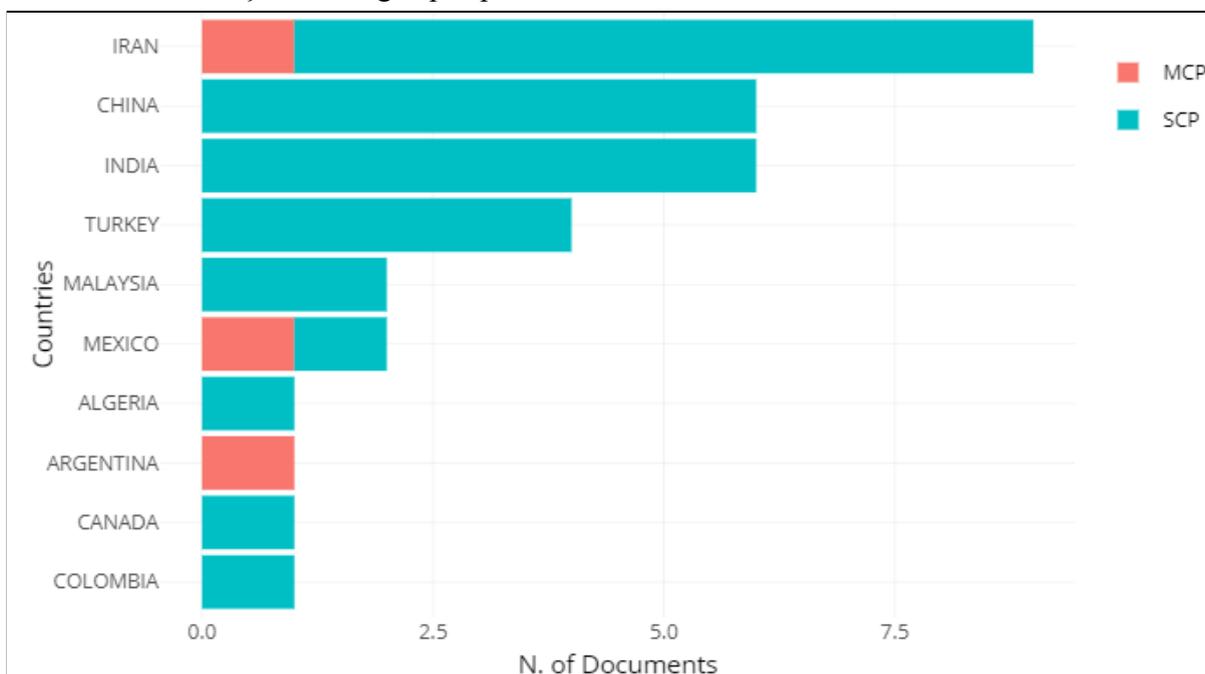
Resultados gráficos obtidos a partir da interface via web [biblioshiny()]

Gráfico 30 - Distribuição das publicações nos periódicos disponíveis.



Fonte: A autora (2020).

Gráfico 31 - Produção de artigos por país.

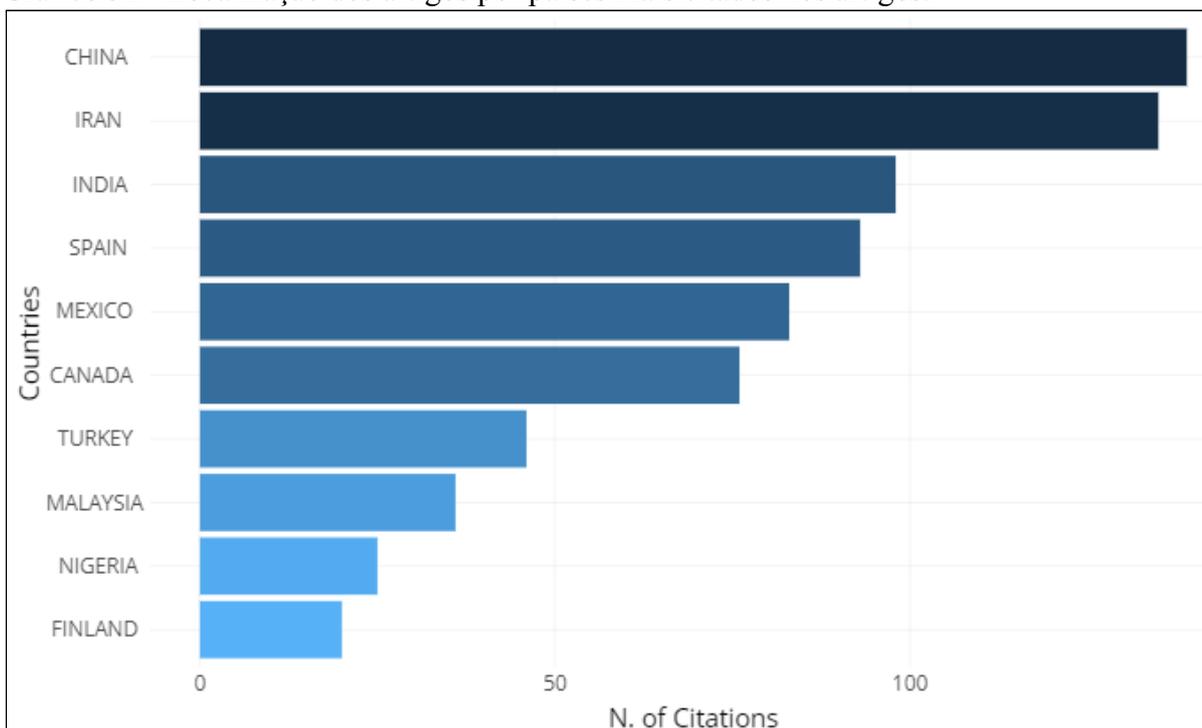


Fonte: A autora (2020).

SCP: Single Country Publications

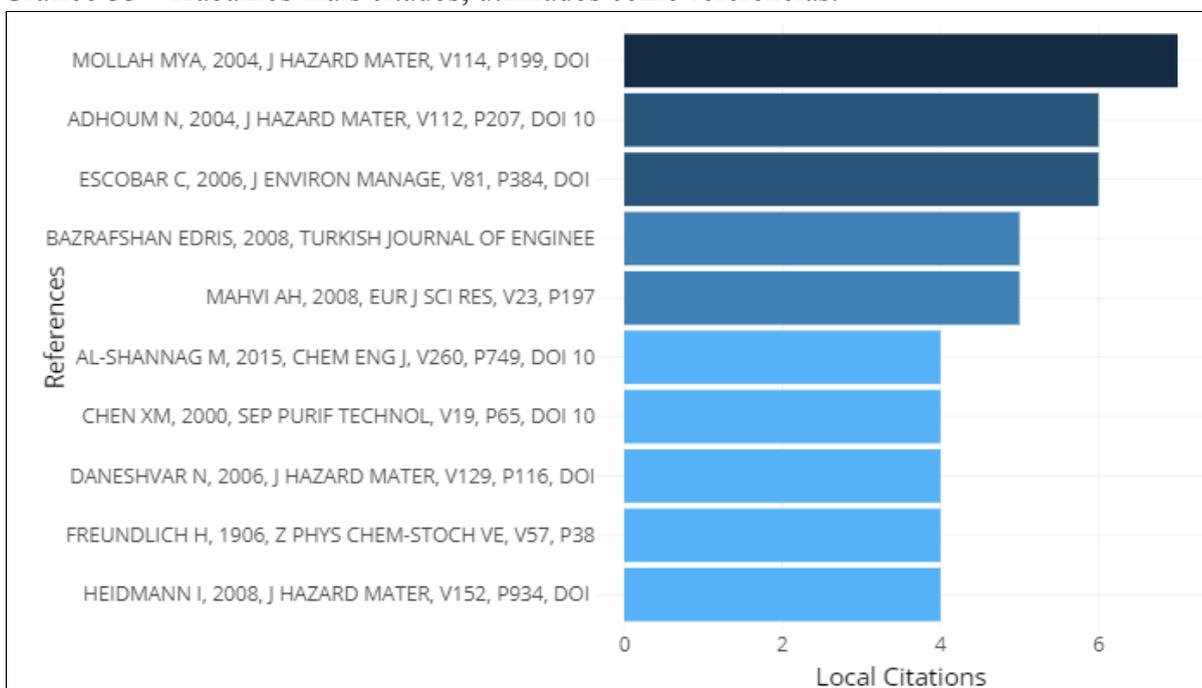
MCP: Multiple Country Publications

Gráfico 32 - Localização dos artigos por países mais citados nos artigos.



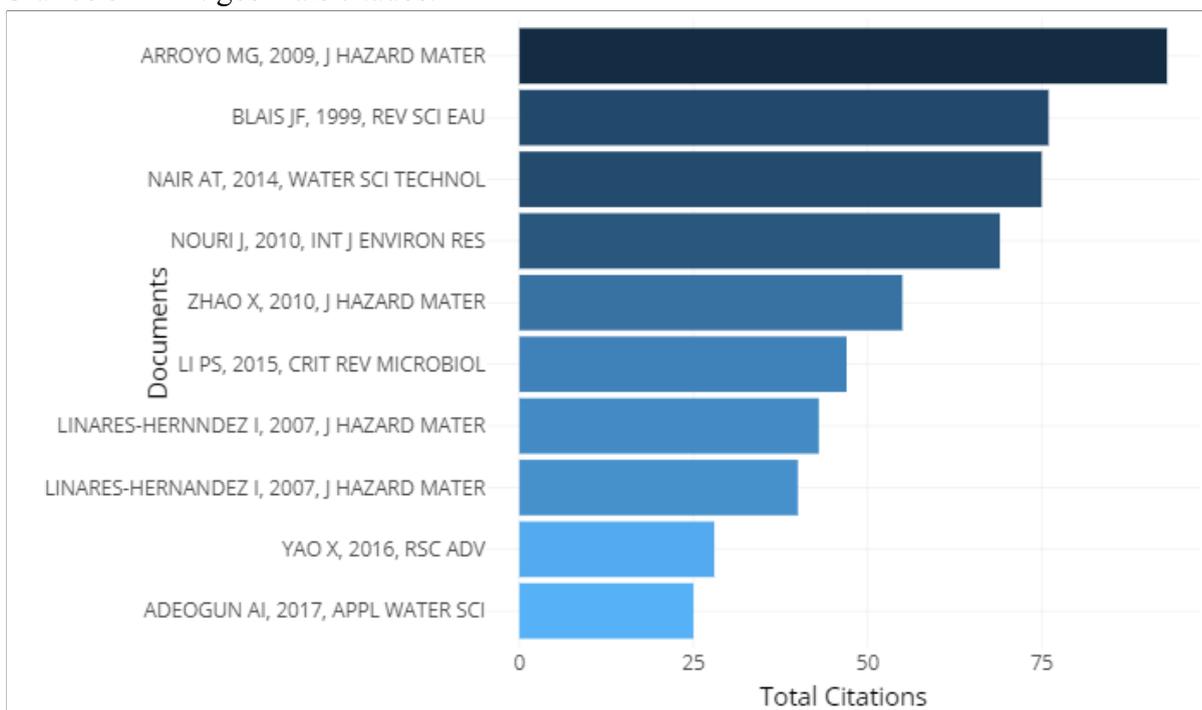
Fonte: A autora (2020).

Gráfico 33 - Trabalhos mais citados, utilizados como referências.



Fonte: A autora (2020).

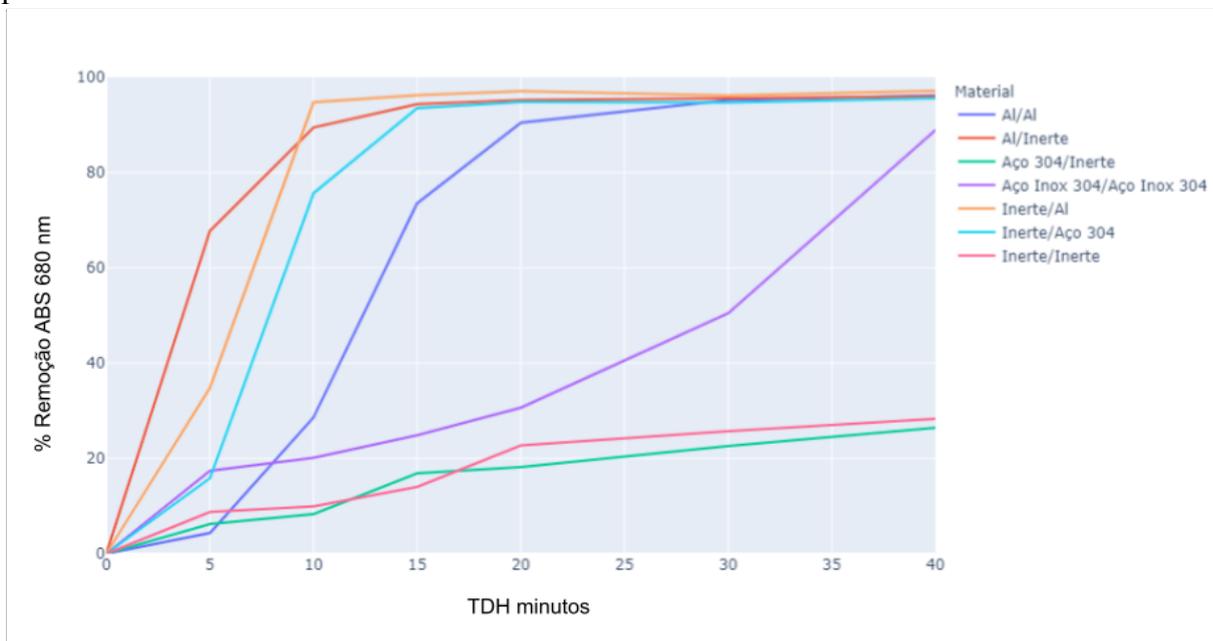
Gráfico 34 - Artigos mais citados.



Fonte: A autora (2020).

APÊNDICE D - ESTUDOS EXTRAS, MATERIAL ELETRÓDICO

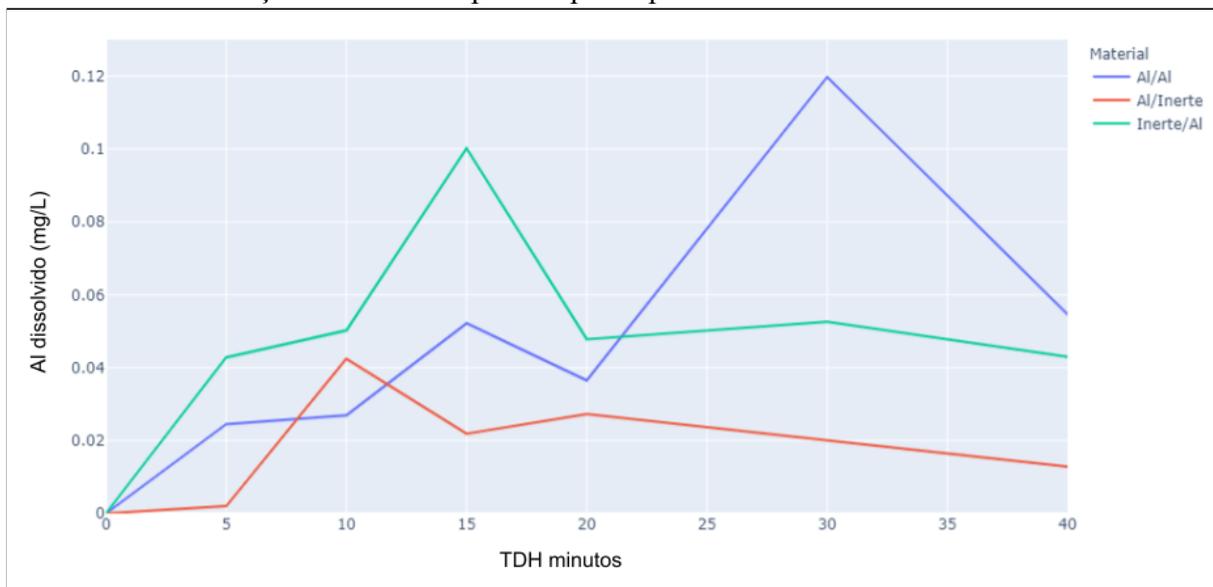
Gráfico 35 - Eficiência dos materiais com base na remoção de ABS 680 nm por tempo de processo.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

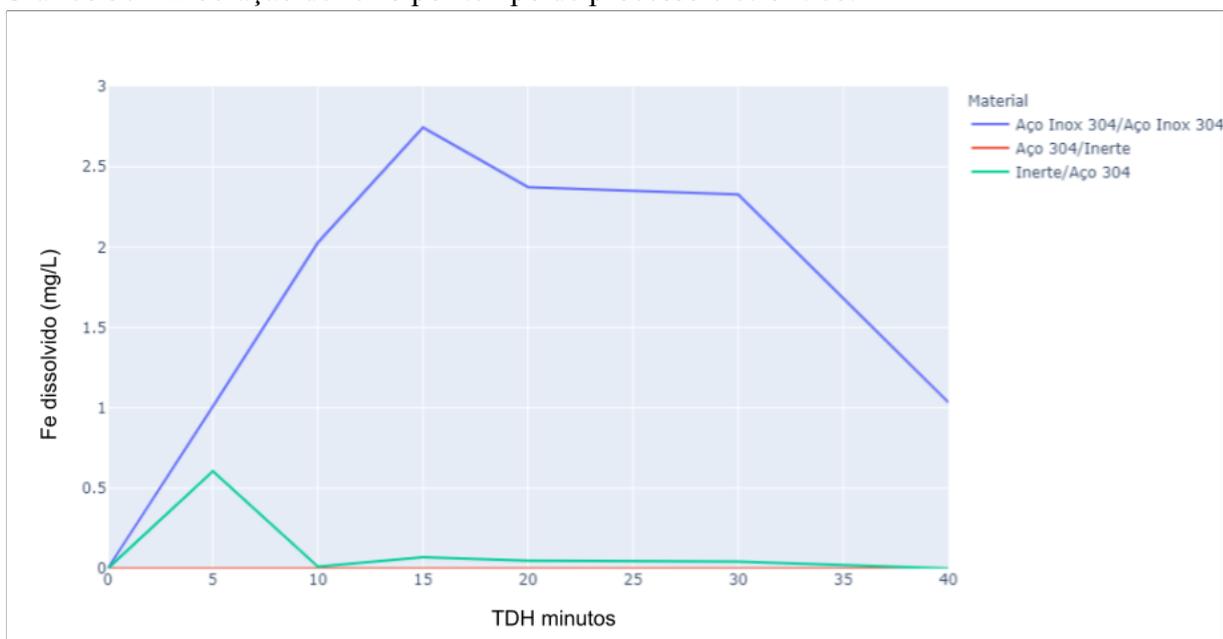
Gráfico 36 - Liberação de alumínio por tempo de processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

Gráfico 37 - Liberação de ferro por tempo de processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

Tabela 14 - Concentração de ferro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em solução de acordo com o tempo de aplicação do processo eletrolítico.

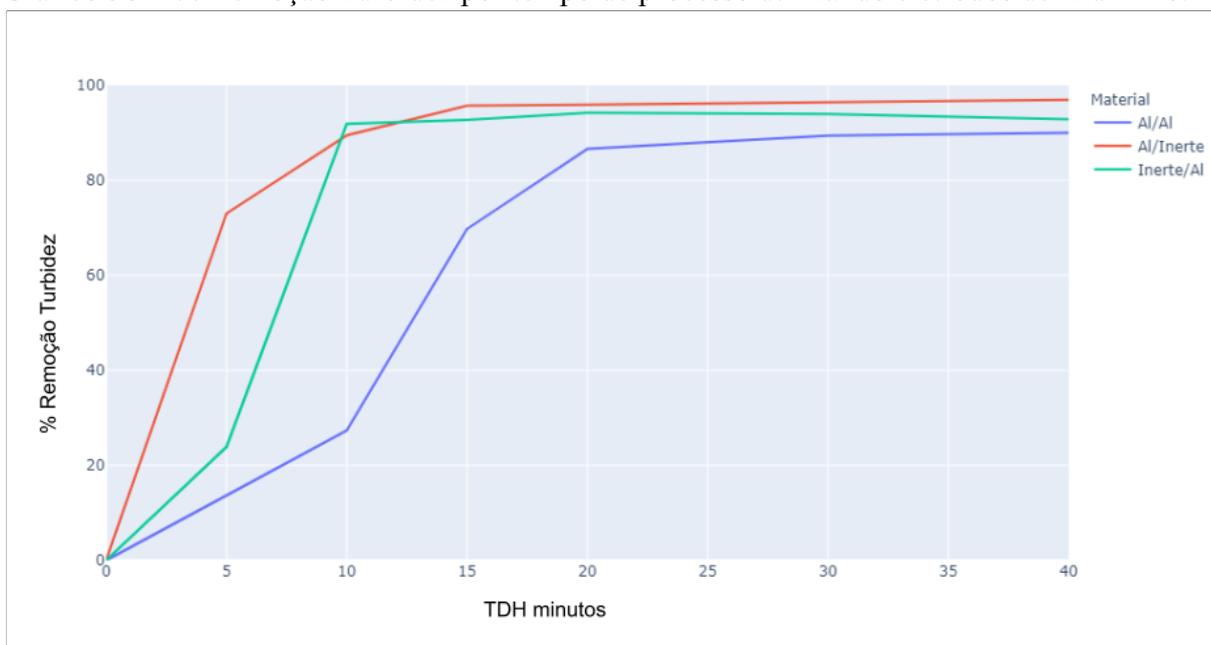
TDH (min)	Material		
	A/A	A/I	I/A
5	1,007	nd	0,605
10	2,029	nd	0,012
15	2,744	nd	0,071
20	2,373	nd	0,048
30	2,328	nd	0,043
40	1,035	nd	*

Fonte: A autora (2020).

nd - não detectado; * não foi possível realizar a análise.

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

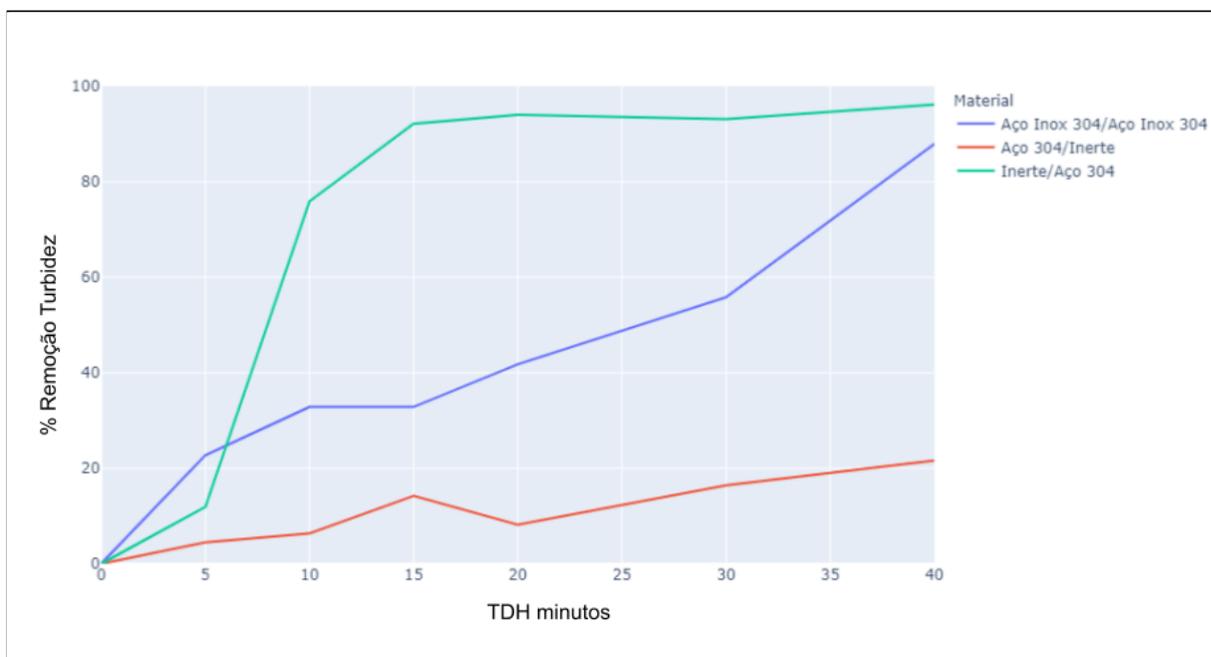
Gráfico 38 - % Remoção Turbidez por tempo de processo utilizando eletrodos de Alumínio.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

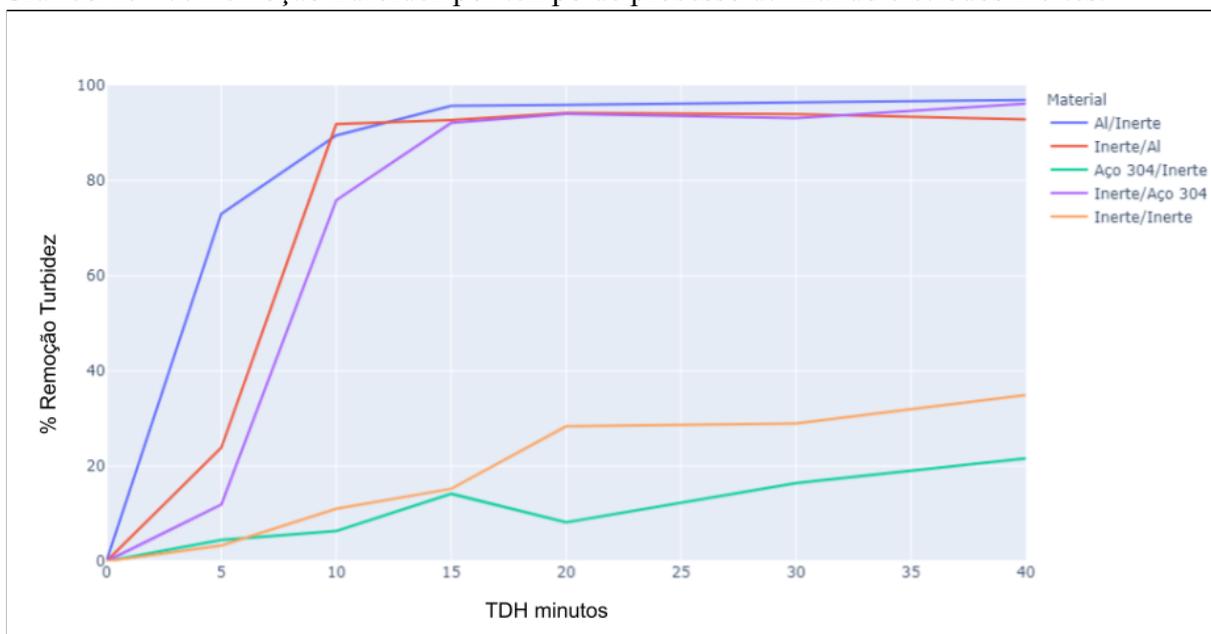
Gráfico 39 - % Remoção Turbidez por tempo de processo utilizando eletrodos de Aço Inox 340.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

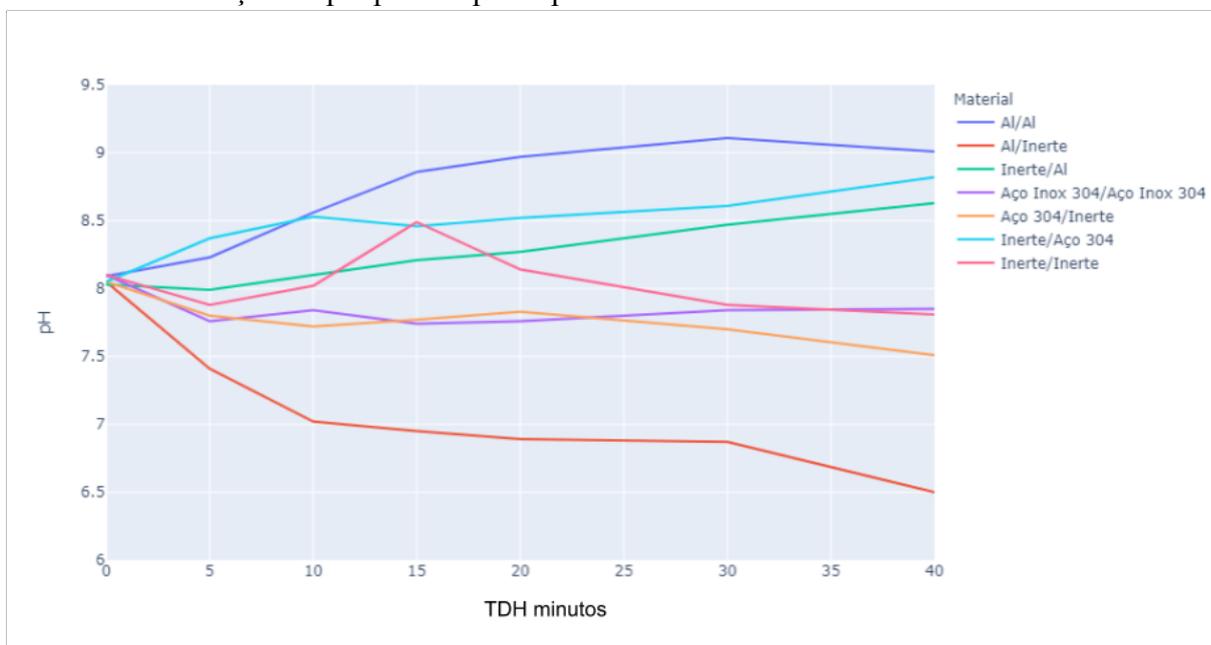
Gráfico 40 - % Remoção Turbidez por tempo de processo utilizando eletrodos inertes.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

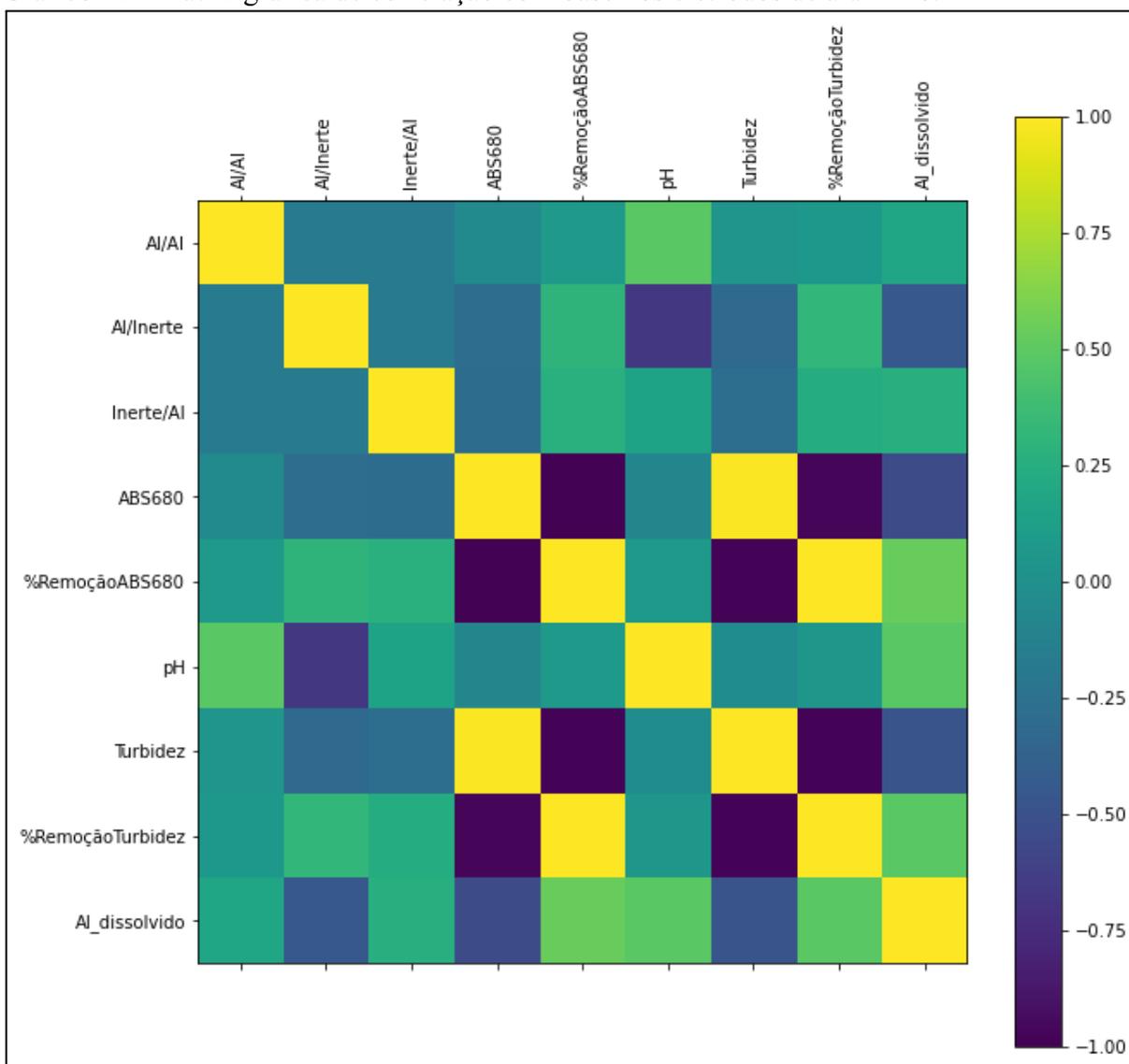
Gráfico 41 - Variação do pH por tempo de processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: pH inicial (10,22), sem adição de eletrólito suporte; condutividade de $654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$, sem agitação, espaçamento entre placas de 5,0mm, 2 placas eletródicas, corrente direta pulsada, frequência de pulsos (240 Hz) e volume do efluente a ser tratado (2,0 L).

Gráfico 42 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de alumínio.



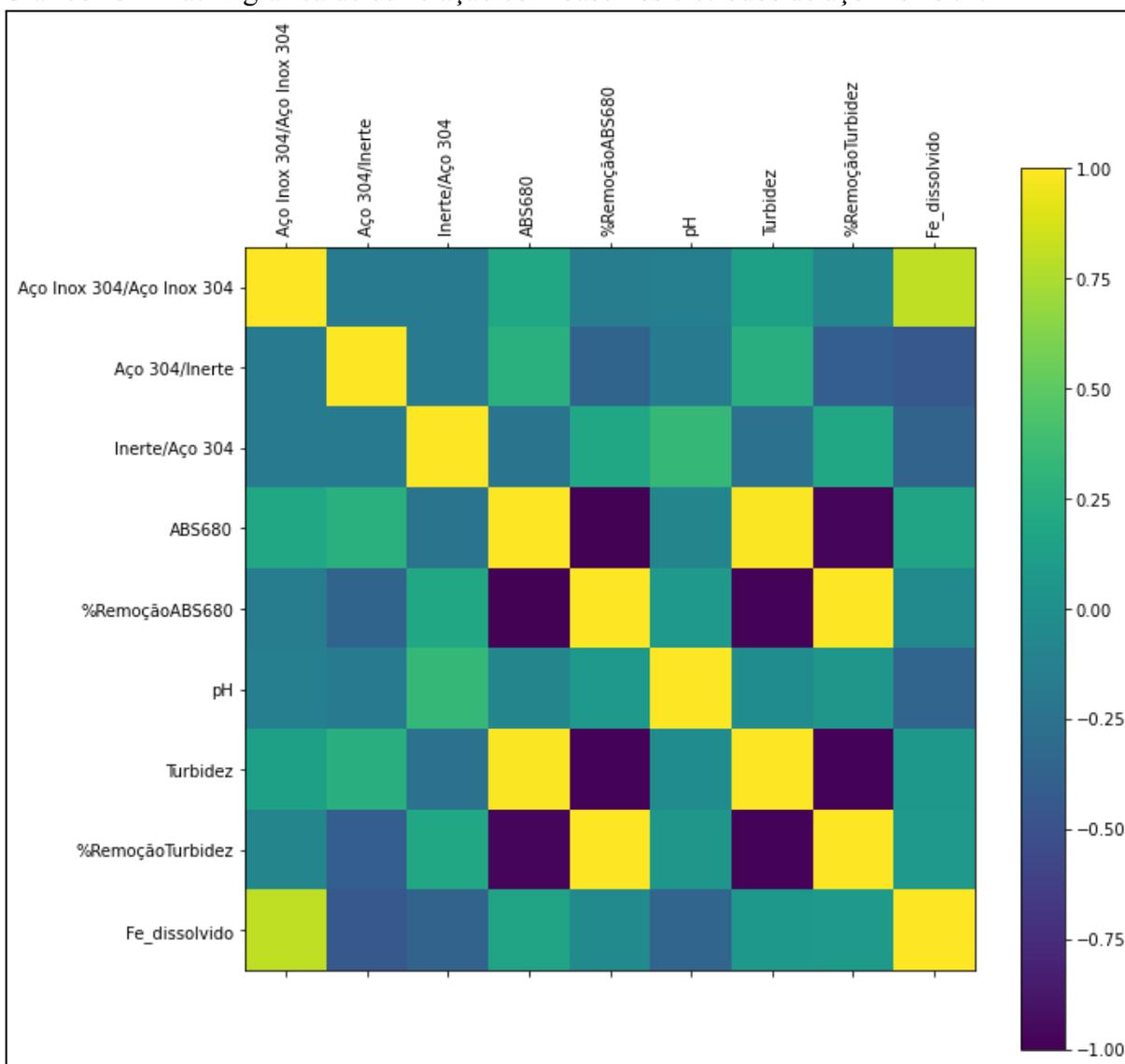
Fonte: A autora (2020).

Tabela 15 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de alumínio.

	Al/Al	Al/Inerte	Inerte/Al	ABS680	%RemoçãoABS680	pH	Turbidez	%RemoçãoTurbidez	Al_dissolvido
Al/Al	1.000000	-0.166667	-0.166667	-0.053078	0.077592	0.487004	0.043990	0.063686	0.186518
Al/Inerte	-0.166667	1.000000	-0.166667	-0.287545	0.301270	-0.676494	-0.315865	0.322725	-0.448003
Inerte/Al	-0.166667	-0.166667	1.000000	-0.293226	0.268269	0.160097	-0.277717	0.234895	0.261485
ABS680	-0.053078	-0.287545	-0.293226	1.000000	-0.991274	-0.078307	0.990265	-0.975228	-0.536736
%RemoçãoABS680	0.077592	0.301270	0.268269	-0.991274	1.000000	0.085431	-0.981488	0.992977	0.534459
pH	0.487004	-0.676494	0.160097	-0.078307	0.085431	1.000000	-0.023951	0.056696	0.486735
Turbidez	0.043990	-0.315865	-0.277717	0.990265	-0.981488	-0.023951	1.000000	-0.976657	-0.477097
%RemoçãoTurbidez	0.063686	0.322725	0.234895	-0.975228	0.992977	0.056696	-0.976657	1.000000	0.489765
Al_dissolvido	0.186518	-0.448003	0.261485	-0.536736	0.534459	0.486735	-0.477097	0.489765	1.000000

Fonte: A autora (2020).

Gráfico 43 - Matriz gráfica de correlação com base nos eletrodos de aço inox 304.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 16 - Matriz de correlação com base nos eletrodos de aço inox 304.

	Aço Inox 304/Aço Inox 304	Aço 304/Inerte	Inerte/Aço 304	ABS680	%RemoçãoABS680	pH	Turbidez	%RemoçãoTurbidez	Fe_dissolvido
Aço Inox 304/Aço Inox 304	1.000000	-0.166667	-0.166667	0.202468	-0.154754	-0.133389	0.140522	-0.092553	0.810250
Aço 304/Inerte	-0.166667	1.000000	-0.166667	0.265636	-0.354136	-0.186655	0.265291	-0.400206	-0.447671
Inerte/Aço 304	-0.166667	-0.166667	1.000000	-0.231700	0.199751	0.333472	-0.243570	0.194957	-0.362579
ABS680	0.202468	0.265636	-0.231700	1.000000	-0.991274	-0.078307	0.990265	-0.975228	0.166747
%RemoçãoABS680	-0.154754	-0.354136	0.199751	-0.991274	1.000000	0.085431	-0.981488	0.992977	-0.047428
pH	-0.133389	-0.186655	0.333472	-0.078307	0.085431	1.000000	-0.023951	0.056696	-0.347476
Turbidez	0.140522	0.265291	-0.243570	0.990265	-0.981488	-0.023951	1.000000	-0.976657	0.069688
%RemoçãoTurbidez	-0.092553	-0.400206	0.194957	-0.975228	0.992977	0.056696	-0.976657	1.000000	0.072040
Fe_dissolvido	0.810250	-0.447671	-0.362579	0.166747	-0.047428	-0.347476	0.069688	0.072040	1.000000

Fonte: A autora (2020).

APÊNDICE E - ESTUDO DO ESTADO DA BIOMASSA

Tabela 17 - Matriz com resultados obtidos nas análises de estudo da presença e estado da biomassa de *Chlorella vulgaris* aplicada.

Estado	TDH (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	pH	Turbidez	Condutividade	DO680	Cu (mg / L)	Ni (mg / L)	%Remoção Condutividade	%Rem. Turbid.	%Remoção DO680	%Remoção Cu	%Remoção Ni
desidratada	0	0,00	0,00	3,79	156,00	2313,00	0,16	94,50	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
desidratada	15	13,23	3,95	4,81	37,10	2090,00	0,10	54,58	9,75	9,64	76,22	34,31	42,24	67,50
desidratada	30	13,22	5,55	5,86	84,70	1921,00	0,18	42,83	7,50	16,95	45,71	-15,27	54,67	75,00
desidratada	60	13,23	5,61	7,38	1,80	2004,00	0,74	32,67	0,00	13,36	98,88	-365,69	65,43	100,00
desidratada	0	0,00	0,00	3,34	139,00	2358,00	0,15	107,00	40,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
desidratada	15	13,22	3,90	4,81	32,50	2035,00	0,13	66,42	10,50	13,70	76,62	12,85	37,93	73,75
desidratada	30	13,22	3,94	5,35	73,50	1968,00	0,18	53,00	10,00	16,54	47,12	-20,04	50,47	75,00
desidratada	60	13,23	5,52	6,43	4,00	1891,00	0,49	36,42	0,00	19,80	97,12	-221,57	65,97	100,00
in natura	0	0,00	0,00	6,02	16,70	1693,00	0,05	94,50	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
in natura	15	13,24	2,43	6,22	48,70	1552,00	0,01	56,69	14,41	8,33	-191,62	88,04	40,02	51,96
in natura	30	13,24	2,42	6,85	16,60	1572,00	0,00	1,10	5,88	7,15	0,60	97,83	98,84	80,39
in natura	60	13,23	2,44	9,02	1,00	1539,00	0,01	5,12	0,68	9,10	94,19	86,96	94,58	97,75
in natura	0	0,00	0,00	6,24	20,60	1391,00	0,12	94,50	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
in natura	15	13,24	2,27	6,64	14,70	1496,00	0,01	48,07	21,29	-7,55	28,64	88,74	50,86	70,97
in natura	30	13,24	2,29	7,56	18,60	1451,00	0,01	36,77	4,35	-4,31	9,71	90,48	38,90	14,52
in natura	60	13,23	2,27	9,02	28,60	1349,00	0,02	19,61	4,12	3,02	-38,84	83,98	20,75	13,74
Sem biomassa	0	0,00	0,00	3,08	1,30	2208,00	0,00	98,50	13,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sem biomassa	15	13,24	3,45	9,17	17,90		0,00	57,60	8,50	100,00	-10,32	-100,00	41,52	36,57
Sem biomassa	30	13,23	3,50	9,45	50,60	1684,00	0,00	26,60	1,17	23,73	-2,38	-100,00	72,99	91,26
Sem biomassa	60	13,22	3,43	10,13	479,00	1650,00	0,01	5,09	1,21	25,27	-1320,63	-233,33	94,83	90,98

Fonte: A autora (2020).

TDH - tempo de detenção hidráulica

Corrente - corrente elétrica medida em multímetro digital a cada tempo estudado

Condutividade - condutividade elétrica

Cu - concentração de íons cobre medida a cada tempo estudado

Ni - concentração de íons níquel medida a cada tempo estudado

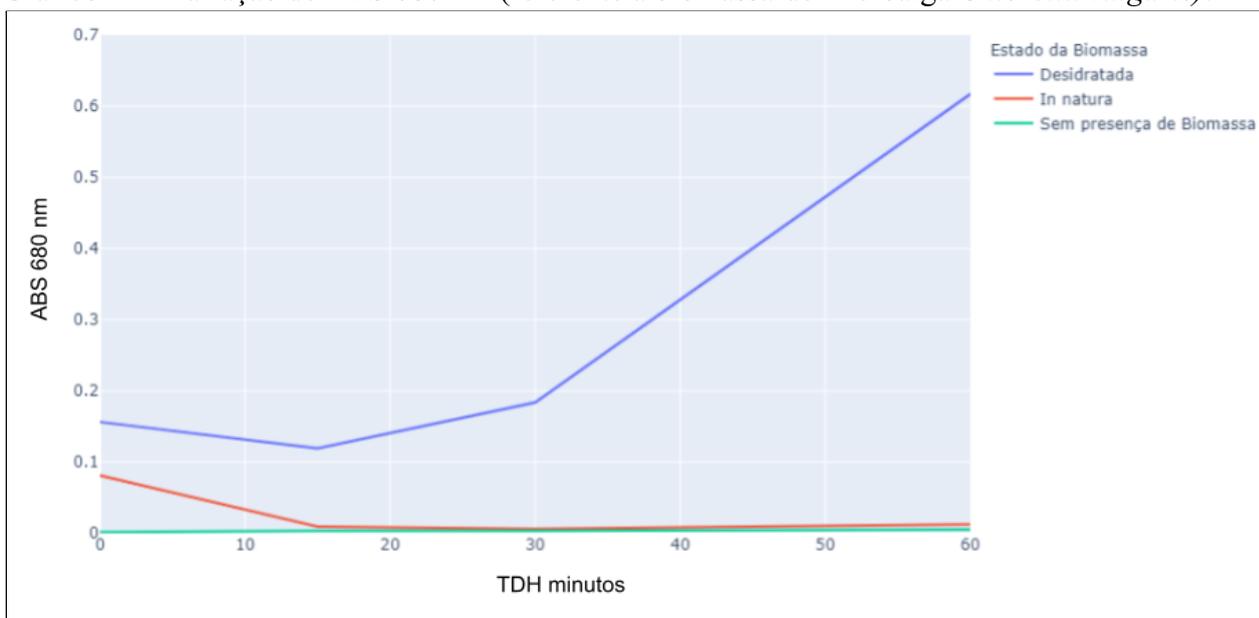
%Remoção Cond. - percentual de remoção da condutividade elétrica a cada tempo estudado

%Remoção . Turbid. - percentual de remoção da turbidez a cada tempo estudado

%Remoção DO680 - percentual de remoção da densidade óptica a 680nm a cada tempo estudado

%Remoção Cu - percentual de remoção da concentração de íons cobre a cada tempo estudado

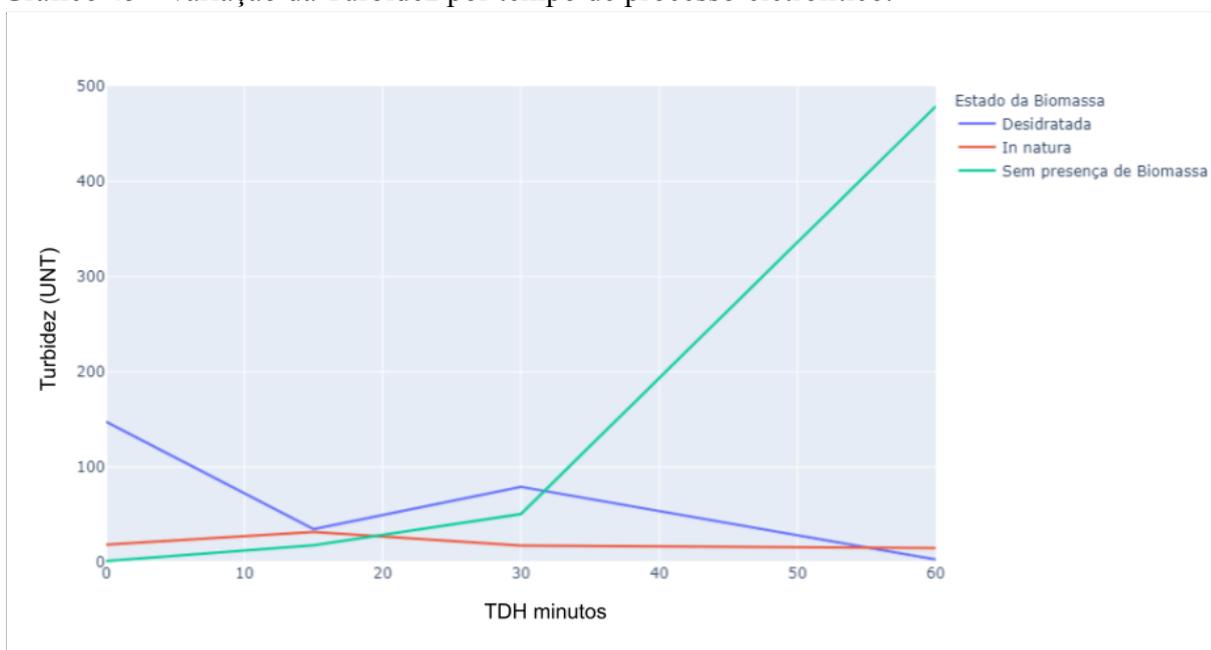
%Remoção Ni - percentual de remoção da concentração de íons níquel a cada tempo estudado

Gráfico 44 - Variação de ABS 680 nm (referente a biomassa de microalga *Chlorella vulgaris*).

Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Frequência: 240 Hz; Fluxo: Batelada; Corrente: Direta Pulsada; 2 Placas de Alumínio; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte; 2,0L de volume de tratamento; pH: neutro a básico (7 - 7,5); estimativa de biomassa de $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$, para as biomassas *in natura* e desidratada.

Gráfico 45 - Variação da Turbidez por tempo de processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020)

Parâmetros fixos do processo: Frequência: 240 Hz; Fluxo: Batelada; Corrente: Direta Pulsada; 2 Placas de Alumínio; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte; 2,0L de volume de tratamento; pH: neutro a básico (7 - 7,5); estimativa de biomassa de $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$, para as biomassas *in natura* e desidratada.

Quadro 13 - Análise da regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de níquel de um efluente sintético utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

OLS Regression Results

Dep. Variable:	Ni	R-squared:	0.860			
Model:	OLS	Adj. R-squared:	0.822			
Method:	Least Squares	F-statistic:	22.99			
Date:	Mon, 16 Nov 2020	Prob (F-statistic):	2.98e-06			
Time:	10:02:56	Log-Likelihood:	-57.792			
No. Observations:	20	AIC:	125.6			
Df Residuals:	15	BIC:	130.6			
Df Model:	4					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t 	[0.025	0.975]
Morta	30.0054	2.635	11.388	0.000	24.390	35.621
Viva	30.3885	2.636	11.528	0.000	24.770	36.007
Branco	22.6111	3.178	7.114	0.000	15.837	29.386
TDH	-0.2446	0.069	-3.527	0.003	-0.392	-0.097
Tensão	-1.0200	0.269	-3.799	0.002	-1.592	-0.448
Omnibus:	2.399	Durbin-Watson:	2.626			
Prob(Omnibus):	0.301	Jarque-Bera (JB):	1.020			
Skew:	0.508	Prob(JB):	0.601			
Kurtosis:	3.440	Cond. No.	127.			

Warnings:

[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.

Fonte: A autora (2020)

Quadro 14 - Análise da regressão linear OLS, para determinação da variação na concentração de íons de cobre de um efluente sintético utilizando o processo eletrolítico acoplado à adição de biomassa de *Chlorella vulgaris*.

OLS Regression Results

Dep. Variable:	Cu	R-squared:	0.901			
Model:	OLS	Adj. R-squared:	0.874			
Method:	Least Squares	F-statistic:	33.98			
Date:	Mon, 16 Nov 2020	Prob (F-statistic):	2.34e-07			
Time:	10:02:54	Log-Likelihood:	-74.617			
No. Observations:	20	AIC:	159.2			
Df Residuals:	15	BIC:	164.2			
Df Model:	4					
Covariance Type:	nonrobust					
	coef	std err	t	P> t 	[0.025	0.975]
Morta	107.1364	6.110	17.533	0.000	94.112	120.161
Viva	90.7769	6.114	14.848	0.000	77.746	103.808
Branco	93.1684	7.371	12.639	0.000	77.457	108.880
TDH	-0.7615	0.161	-4.735	0.000	-1.104	-0.419
Tensão	-2.6438	0.623	-4.245	0.001	-3.971	-1.316
Omnibus:	13.628	Durbin-Watson:	1.789			
Prob(Omnibus):	0.001	Jarque-Bera (JB):	12.034			
Skew:	-1.467	Prob(JB):	0.00244			
Kurtosis:	5.416	Cond. No.	127.			

Warnings:

[1] Standard Errors assume that the covariance matrix of the errors is correctly specified.

Fonte: A autora (2020).

**APÊNDICE F - ESTUDO DOS FATORES OPERACIONAIS DO PROCESSO
ELETROLÍTICO NA REMOÇÃO DAS MICROALGAS**

Tabela 18 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental para estudo dos fatores operacionais do processo eletrolítico para remoção da biomassa de microalga *Chlorella vulgaris*.

Exp	Fatores						Respostas				
	TC	TF	pH	AE	VA	TDH	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
1	CC	contínuo	5	1	0	5	54,19	92,39	5,90	2,264	0,11
2	CC	contínuo	5	2	0	15	28,28	97,07	5,98	7,815	0,40
3	CC	batelada	5	1	400	15	56,84	78,55	7,05	6,093	0,31
4	CC	batelada	5	2	400	5	92,83	96,64	5,96	2,322	0,12
5	CC	contínuo	8	1	400	15	86,86	97,12	9,61	9,819	0,50
6	CC	contínuo	8	2	400	5	32,00	97,81	8,82	4,580	0,23
7	CC	batelada	8	1	0	5	97,99	99,70	7,79	4,438	0,23
8	CC	batelada	8	2	0	15	30,98	77,62	9,75	17,555	0,90
9	CCP	contínuo	5	1	400	5	38,07	94,58	6,03	1,767	0,09
10	CCP	contínuo	5	2	400	15	15,19	21,21	7,36	4,227	0,21
11	CCP	batelada	5	1	0	15	90,71	95,01	6,27	2,652	0,13
12	CCP	batelada	5	2	0	5	94,09	98,06	6,58	2,284	0,12
13	CCP	batelada	8	1	400	5	96,36	99,19	7,58	1,760	0,09
14	CCP	batelada	8	2	400	15	20,82	9,41	8,71	6,935	0,35
15	CCP	contínuo	8	1	0	15	53,77	97,94	7,91	5,404	0,27
16	CCP	contínuo	8	2	0	5	66,21	96,66	8,06	2,549	0,13

Fonte: A autora (2020)

TC - tipo de corrente;

CC - corrente contínua;

CCP - corrente contínua pulsada

TF - tipo de fluxo;

AE - adição de eletrólito suporte;

VA - velocidade de agitação;

TDH - tempo de detenção hidráulica;

Y1 - %Remoção 1

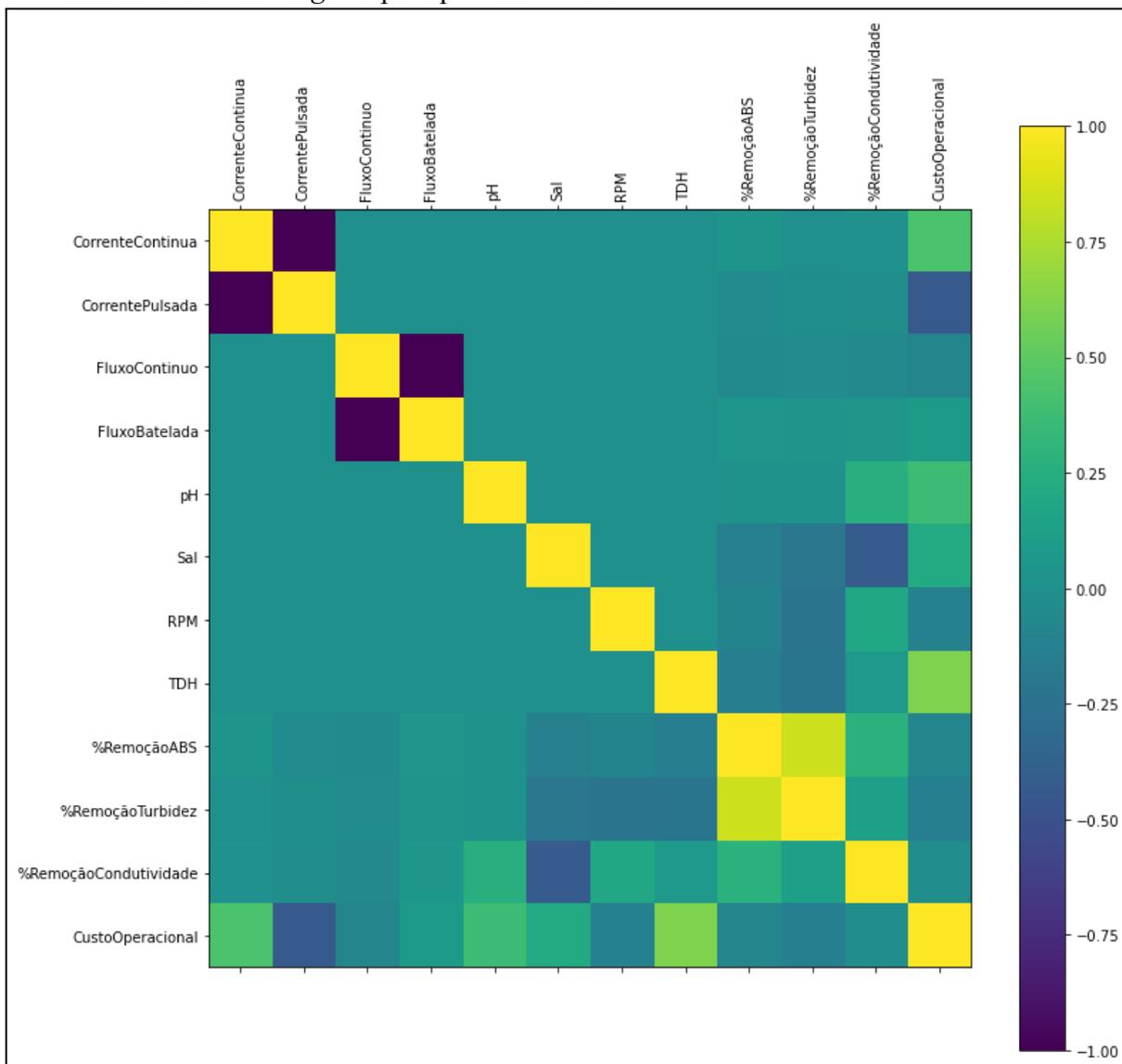
Y2 - %Remoção 2

Y3 - pH final

Y4 - Consumo de Energia (KWh.m⁻³)

Y5 - Consumo eletrodo (g)

Gráfico 46- Matriz gráfica completa de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* pelo processo eletrolítico.



Fonte: A autora (2020)

Tabela 19 - Matriz completa de correlação entre variáveis no estudo da remoção de biomassa de *Chlorella vulgaris* pelo processo eletrolítico.

	CorrenteContinua	CorrentePulsada	FluxoContínuo	FluxoBatelada	pH	Sal	RPM	TDH	%RemoçãoABS	%RemoçãoTurbidez	%RemoçãoCondutividade	CustoOperacional
CorrenteContinua	1,0000	-1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0390	0,0043	0,0089	0,4323
CorrentePulsada	-1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0390	-0,0043	-0,0089	-0,4323
FluxoContínuo	0,0000	0,0000	1,0000	-1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0535	-0,0326	-0,0616	-0,0893
FluxoBatelada	0,0000	0,0000	-1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0535	0,0326	0,0616	0,0893
pH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0160	0,0178	0,2600	0,3739
Sal	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	-0,1269	-0,2049	-0,4216	0,2226
RPM	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	-0,0942	-0,2331	0,1924	-0,1185
TDH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	-0,1469	-0,2194	0,0796	0,6101
%RemoçãoABS	0,0390	-0,0390	-0,0535	0,0535	0,0160	-0,1269	-0,0942	-0,1469	1,0000	0,8466	0,2804	-0,0924
%RemoçãoTurbidez	0,0043	-0,0043	-0,0326	0,0326	0,0178	-0,2049	-0,2331	-0,2194	0,8466	1,0000	0,1303	-0,1352
%RemoçãoCondutividade	0,0089	-0,0089	-0,0616	0,0616	0,2600	-0,4216	0,1924	0,0796	0,2804	0,1303	1,0000	-0,0177
CustoOperacional	0,4323	-0,4323	-0,0893	0,0893	0,3739	0,2226	-0,1185	0,6101	-0,0924	-0,1352	-0,0177	1,0000

Fonte: A autora (2020).

APÊNDICE G - ESTUDO DOS FATORES OPERACIONAIS DO PROCESSO ELETROLÍTICO ACOPLADO À ADIÇÃO DAS MICROALGAS PARA REMOÇÃO DE COBRE E NÍQUEL

Tabela 20 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental realizado sem a utilização do circuito conversor de corrente.

NumEnsaio	Fatores							Respostas										
	ConcentraçãoFe	NumPlacas	Concentração MicroAlgas	Frequencia	pHi	Eletrodo	TDH	Tensão	Corrente	Frequencia	Potência_W	Consumo_Kwh/h	pHInicial	pHfinal	%Remoção Turbidez	%Remoção Condutividade	%RemoçãoCu	%RemoçãoNi
1	85	2	0,1	240	5	Al	7	13,22	3,02	240,02	82,50	0,0400	3,0000	3,6400	99,8627	4,7114	24,1888	-14,1333
2	0	2	0,5	240	1	Aço	7	13,21	3,28	239,92	89,20	0,0387	1,8400	1,8400	98,9934	0,2639	3,5785	12,7907
3	85	4	0,1	17	1	Aço	7	13,21	3,62	17,29	98,60	0,0460	1,6000	1,6200	100,0000	0,8058	9,5107	-21,4286
4	0	4	0,5	17	1	Al	7	13,21	3,35	17,28	85,90	0,0401	6,4700	8,3000	98,1061	13,4199	67,5743	45,8647
5	0	2	0,1	17	5	Aço	20	13,22	3,53	17,37	89,40	0,0730	6,0000	5,6300	96,1386	2,0804	21,8276	-20,0353
6	85	2	0,5	17	1	Al	20	13,21	2,97	17,35	76,70	0,0639	1,7900	4,1700	94,2543	33,4815	44,0490	23,8916
7	0	4	0,1	240	1	Al	20	13,20	3,49	239,28	88,50	0,0649	1,5500	3,8900	98,7805	33,7591	13,1435	55,5238
8	85	4	0,5	240	5	Al	20	13,19	3,67	239,87	94,90	0,0728	6,5700	7,0500	97,4875	1,3544	65,3310	-36,5805
9	85	2	0,1	240	5	Al	7	13,23	2,69	240,02	73,10	0,0329	2,9700	4,4300	99,6497	0,0000	9,3373	-65,8537
10	0	2	0,5	240	1	Aço	7	13,22	3,45	239,92	91,50	0,0412	1,7600	1,8200	96,0000	3,8991	16,4121	-47,8161
11	85	4	0,1	17	1	Aço	7	13,21	3,76	17,33	93,20	0,0466	1,6200	1,5900	59,9597	13,6494	4,3300	-18,9333
12	0	4	0,5	17	5	Al	7	13,22	3,08	17,33	81,10	0,0392	6,4900	8,2000	99,3193	1,8595	63,2042	35,4023
13	0	2	0,1	17	5	Aço	20	13,21	3,36	17,32	87,10	0,0682	5,9500	5,2800	99,6759	5,9147	23,4247	6,8966
14	85	2	0,5	17	1	Al	20	13,20	2,69	17,13	74,10	0,0605	1,5500	4,3500	97,4124	8,6500	38,7650	6,9124
15	0	4	0,1	240	1	Al	20	13,22	3,91	239,74	103,40	0,0758	1,3500	3,9900	66,5079	47,0238	10,8262	27,6119
16	85	4	0,5	240	5	Aço	20	13,23	3,69	240,16	95,40	0,0731	4,9000	6,1800	98,4495	2,4715	70,6849	-20,0000

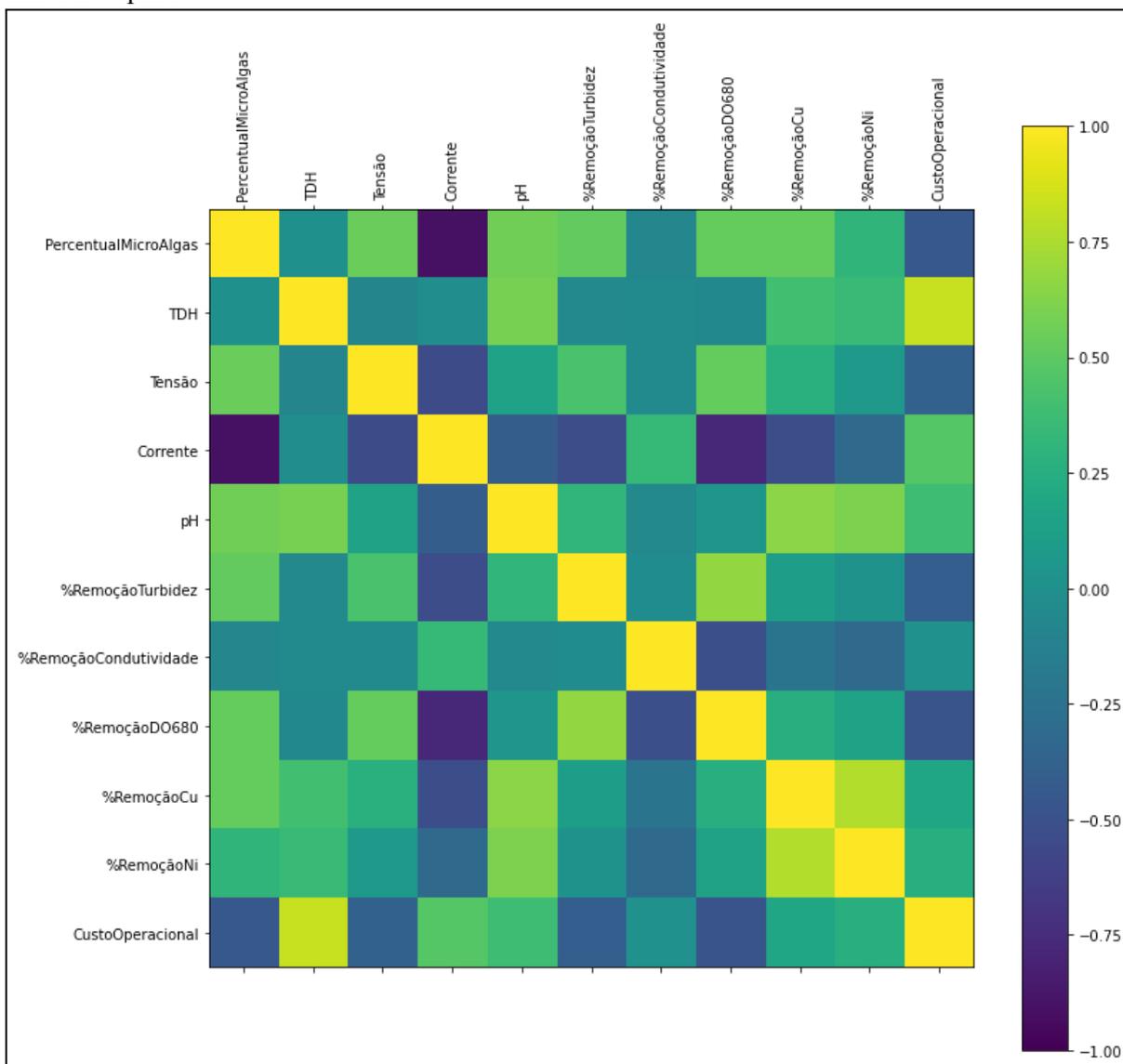
Fonte: A autora (2020).

Tabela 21 - Matriz decodificada e resultados do delineamento experimental realizado com a utilização do circuito conversor de corrente direta para corrente pulsada.

NumEnsaio	Fatores							Respostas										
	ConcentraçãoFe	NumPlacas	Concentração MicroAlgas	Frequencia	pHi	Eletrodo	TDH	Tensão	Corrente	Frequencia	Potência_W	Consumo_Kwh/h	pHInicial	pHfinal	%Remoção Turbidez	%Remoção Condutividade	%RemoçãoCu	%RemoçãoNi
1	85	2	0,1	17	5	Aço	7	13,21	3,38	17,24	88,80	0,0398	5,7700	5,9900	-30,6034	-3,8179	32,0819	-535,2941
2	85	2	0,1	240	1	Al	7	13,26	1,38	240,15	43,80	0,0051	1,9100	2,5500	9,4303	25,0000	12,1569	4,0000
3	0	2	0,5	17	5	Al	7	13,25	1,72	17,37	51,80	0,0060	6,6300	8,6800	92,5519	1,6432	17,2211	21,7949
4	0	2	0,5	240	1	Aço	7	13,26	1,34	17,33	42,00	0,0049	6,4700	8,8700	92,1053	10,7100	2,1400	-7,0796
5	0	4	0,1	17	1	Aço	20	13,21	3,75	17,36	97,90	0,0113	1,4600	1,5700	23,0769	5,4995	5,3213	-175,5102
6	0	4	0,1	240	5	Al	20	13,22	3,20	239,92	85,70	0,0095	5,9900	9,7400	-68,4426	1,7595	96,5982	90,4110
7	85	4	0,5	17	1	Al	20	13,24	1,91	17,33	56,20	0,0065	1,9200	4,1300	89,5516	27,7049	32,8696	16,5138
8	85	4	0,5	240	5	Aço	20	13,22	3,54	240,02	92,60	0,0000	6,8600	7,1600	51,8900	3,9387	32,8696	16,5138
9	85	2	0,1	17	5	Aço	7	13,22	3,38	17,20	89,50	0,0104	6,0200	6,0700	46,3576	0,2869	26,2206	6,1798
10	85	2	0,1	240	1	Al	7	13,26	1,92	240,20	55,90	0,0065	1,5500	1,8300	31,0345	13,3990	6,3700	-17,3913
11	0	2	0,5	17	5	Al	7	13,26	1,41	17,26	43,30	0,0051	6,6600	8,5300	74,4980	4,5652	79,9564	26,1905
12	0	2	0,5	240	1	Aço	7	13,23	3,28	240,06	88,90	0,0104	1,8300	1,9800	18,1985	6,6958	13,7645	35,0000
13	0	4	0,1	17	1	Aço	20	13,21	3,64	17,39	98,50	0,0382	1,5600	1,6700	84,2424	6,9406	6,9620	-65,1376
14	0	4	0,1	240	5	Al	20	13,21	2,74	239,87	77,40	0,0087	5,9800	9,7800	-933,3333	14,2229	33,0606	-6,0000
15	85	4	0,5	17	1	Al	20	13,25	1,38	17,33	43,40	0,0049	1,8900	4,0500	81,6456	27,2876	20,8841	8,2569
16	85	4	0,5	240	5	Al	20	13,21	3,56	239,97	95,10	0,0372	6,2300	6,8200	94,6502	4,3764	70,2936	-10,9244

Fonte: A autora (2020).

Gráfico 47 - Matriz gráfica de correlação entre variáveis no estudo da remoção de íons de cobre e níquel.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 22 - Matriz de correlação entre variáveis no estudo da remoção de cobre e níquel.

	PresençaFerro	NumPlacas	ConcentraçãoMicroAlgas	Frequencia	pHi	TDH	%RemoçãoCu	%RemoçãoNi
PresençaFerro	1.000000e+00	0.000000	1.734723e-17	0.000000	0.062622	0.000000	0.030576	-0.210755
NumPlacas	0.000000e+00	1.000000	0.000000e+00	0.000000	-0.062622	0.500000	0.284531	0.153481
ConcentraçãoMicroAlgas	1.734723e-17	0.000000	1.000000e+00	0.000000	-0.062622	0.000000	0.373174	0.265903
Frequencia	0.000000e+00	0.000000	0.000000e+00	1.000000	0.062622	0.000000	-0.016494	0.198710
pHi	6.262243e-02	-0.062622	-6.262243e-02	0.062622	1.000000	0.062622	0.514428	-0.130014
TDH	0.000000e+00	0.500000	0.000000e+00	0.000000	0.062622	1.000000	0.243924	0.139369
%RemoçãoCu	3.057612e-02	0.284531	3.731739e-01	-0.016494	0.514428	0.243924	1.000000	0.167875
%RemoçãoNi	-2.107546e-01	0.153481	2.659031e-01	0.198710	-0.130014	0.139369	0.167875	1.000000

Fonte: A autora (2020).

APÊNDICE H - ESTUDO DA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Ni^{2+} NO EFLUENTE REAL

Tabela 23 - Resultados dos experimentos realizados com efluente real de uma indústria de joias folheadas em Juazeiro do Norte.

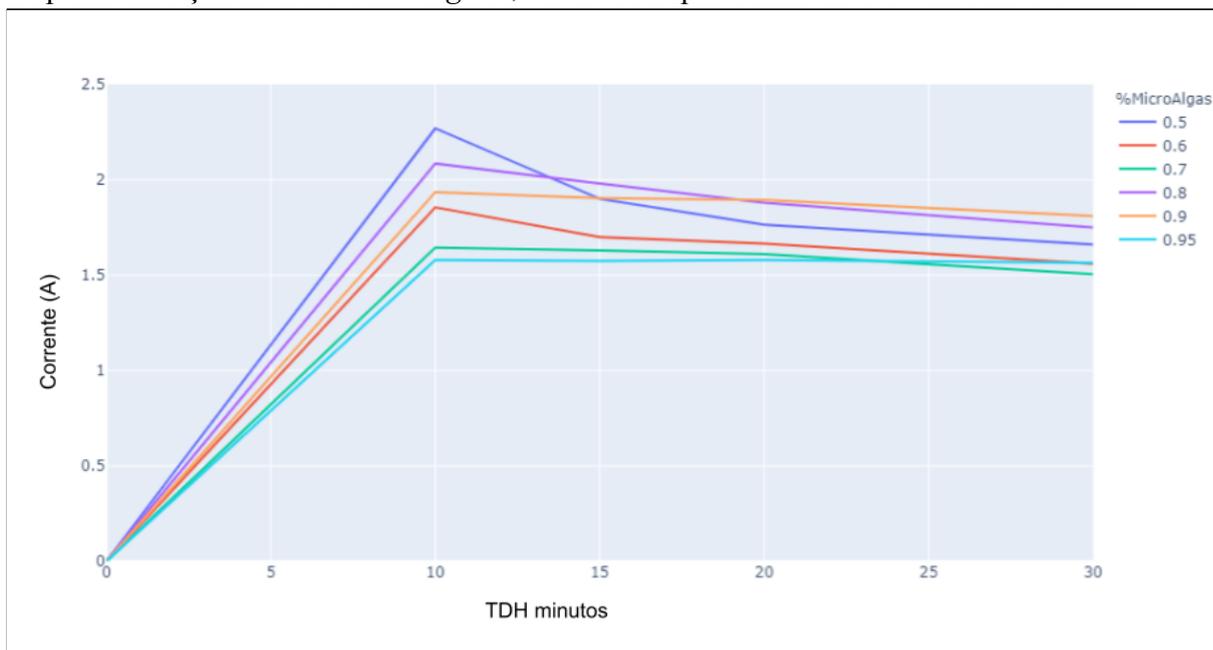
Exp	%MA	TDH (min)	pH	Condutividade (mS. cm-1)	Temperatura (oC)	Tensão (V)	Corrente (A)	Turbidez (UNT)	ABS680	%Remoção ABS 680	Ni (mg.L-1)	%RemoçãoNi
1.1	0,95	0,00	5,54	576,00	27,60	0,00	0,00	350,00	1,33	-	0,23	0,00
1.1	0,95	10,00	5,99	506,00	29,30	13,72	1,41	5,26	0,21	84,08	0,13	42,52
1.1	0,95	15,00	6,34	493,00	30,00	13,69	1,43	3,71	0,10	92,49	0,13	44,69
1.1	0,95	20,00	6,65	472,00	30,70	13,69	1,43	3,24	0,08	94,29	0,08	66,81
1.1	0,95	30,00	7,39	453,00	31,80	13,71	1,43	2,29	0,21	84,61	0,00	99,57
2.1	0,90	0,00	3,08	879,00	27,80	0,00	0,00	297,00	1,07	0,00	0,52	0,00
2.1	0,90	10,00	4,76	562,00	29,80	13,67	1,95	3,23	0,10	90,58	0,44	15,18
2.1	0,90	15,00	5,50	522,00	30,60	13,64	1,91	2,08	0,12	88,43	0,33	37,56
2.1	0,90	20,00	5,91	518,00	31,40	13,67	1,89	2,53	0,25	76,40	0,26	50,34
2.1	0,90	30,00	6,38	494,00	32,80	13,65	1,82	1,26	0,47	56,53	0,12	76,27
3.1	0,80	0,00	2,26	2154,00	28,00	0,00	0,00	198,00	0,84	0,00	1,34	0,00
3.1	0,80	10,00	3,95	866,00	30,00	13,67	2,24	5,42	0,12	85,49	1,17	12,64
3.1	0,80	15,00	4,04	798,00	30,90	13,66	2,13	4,59	0,10	88,70	1,09	18,38
3.1	0,80	20,00	4,16	719,00	31,80	13,65	2,00	3,01	0,20	76,34	0,98	27,22
3.1	0,80	30,00	4,65	585,00	33,40	13,65	1,84	2,45	0,43	48,87	0,78	42,13
4.1	0,70	0,00	2,03	3240,00	28,10	0,00	0,00	203,00	0,60	79,89	3,00	0,00
4.1	0,70	10,00	3,10	1246,00	29,90	13,66	1,82	32,40	0,16	73,01	1,90	36,65
4.1	0,70	15,00	3,85	1064,00	30,60	13,64	1,80	8,37	0,09	85,10	1,79	40,39
4.1	0,70	20,00	3,91	990,00	31,50	13,64	1,71	7,05	0,08	86,59	1,62	45,95
4.1	0,70	30,00	3,97	911,00	32,70	13,66	1,59	3,99	0,15	74,67	1,49	50,55
5.1	0,60	0,00	1,84	4420,00	28,00	0,00	0,00	142,00	0,41	0,00	2,40	0,00
5.1	0,60	10,00	2,49	2028,00	30,40	13,68	1,76	10,30	0,10	76,81	2,05	14,61
5.1	0,60	15,00	3,55	1318,00	30,90	13,65	1,63	19,50	0,08	80,19	2,02	15,66
5.1	0,60	20,00	3,76	1259,00	31,60	13,66	1,58	6,44	0,03	92,03	1,94	19,00
5.1	0,60	30,00	3,83	1165,00	33,10	13,67	1,49	9,59	0,05	88,89	1,63	31,94
6.1	0,50	0,00	1,69	6110,00	28,40	0,00	0,00	117,00	0,36	0,00	2,76	0,00
6.1	0,50	10,00	2,22	2871,00	30,60	13,65	2,30	28,70	0,13	64,15	2,77	-0,36
6.1	0,50	15,00	3,35	1570,00	31,50	13,64	1,92	29,70	0,11	70,31	2,60	5,98
6.1	0,50	20,00	3,71	1467,00	32,30	13,65	1,81	8,76	0,06	83,75	2,40	13,04
6.1	0,50	30,00	3,75	1374,00	33,60	13,63	1,69	8,33	0,15	59,38	2,35	15,04
1.2	0,95	0,00	5,10	570,00	27,70	0,00	0,00	401,00	1,28	0,00	0,25	0,00
1.2	0,95	10,00	6,23	504,00	29,50	13,69	1,75	1,65	0,11	91,32	0,14	45,58
1.2	0,95	15,00	6,51	485,00	30,30	13,70	1,72	1,61	0,11	91,48	0,09	60,52
1.2	0,95	20,00	6,77	477,00	31,00	13,69	1,73	1,20	0,16	87,18	0,05	78,96
1.2	0,95	30,00	7,31	455,00	32,50	13,70	1,70	1,52	0,39	69,82	0,00	100,00
2.2	0,90	0,00	2,92	1014,00	28,00	0,00	0,00	331,00	1,10	0,00	0,68	0,00

2.2	0,90	10,00	4,61	598,00	29,70	13,67	1,92	4,30	0,07	93,47	0,52	23,59
2.2	0,90	15,00	5,39	554,00	30,50	13,66	1,90	3,90	0,09	91,83	0,43	37,58
2.2	0,90	20,00	5,85	530,00	31,30	13,65	1,90	3,63	0,11	90,02	0,35	48,57
2.2	0,90	30,00	6,39	496,00	32,70	13,66	1,80	1,91	0,30	72,96	0,16	76,04
3.2	0,80	0,00	2,28	2140,00	28,00	0,00	0,00	185,00	0,63	0,00	1,25	0,00
3.2	0,80	10,00	3,97	891,00	29,90	13,66	1,93	9,24	0,15	76,15	1,24	0,80
3.2	0,80	15,00	4,04	833,00	30,70	13,65	1,83	5,35	0,09	85,94	1,15	8,25
3.2	0,80	20,00	4,10	755,00	31,50	13,65	1,76	4,92	0,13	79,30	1,08	14,27
3.2	0,80	30,00	4,32	644,00	32,90	13,66	1,66	2,45	0,25	60,19	0,91	27,78
4.2	0,70	0,00	2,00	1721,00	28,40	0,00	0,00	197,00	0,48	0,00	2,52	0,00
4.2	0,70	10,00	2,84	1442,00	29,70	13,69	1,47	13,80	0,11	76,84	1,93	23,36
4.2	0,70	15,00	3,81	1096,00	30,30	13,68	1,46	9,75	0,05	88,84	1,85	26,70
4.2	0,70	20,00	3,89	1031,00	31,00	13,66	1,51	7,19	0,02	95,37	1,79	28,98
4.2	0,70	30,00	3,98	920,00	32,20	13,66	1,42	4,95	0,03	94,53	1,53	39,35
5.2	0,60	0,00	1,83	4580,00	28,30	0,00	0,00	135,00	0,36	0,00	1,97	0,00
5.2	0,60	10,00	2,70	1728,00	30,30	13,66	1,95	17,20	0,09	75,49	1,96	0,51
5.2	0,60	15,00	3,72	1297,00	31,10	13,65	1,77	11,90	0,07	79,39	1,81	8,14
5.2	0,60	20,00	3,80	1245,00	31,80	13,67	1,75	8,23	0,05	86,91	1,67	15,27
5.2	0,60	30,00	3,86	1117,00	33,30	13,54	1,63	3,82	0,15	57,66	1,77	9,92
6.2	0,50	0,00	1,69	5990,00	28,50	0,00	0,00	144,00	0,39	0,00	2,94	0,00
6.2	0,50	10,00	2,31	2687,00	31,00	13,64	2,24	36,00	0,14	62,95	2,91	1,02
6.2	0,50	15,00	3,36	1554,00	31,70	13,64	1,88	31,70	0,11	72,54	2,73	6,98
6.2	0,50	20,00	3,78	1441,00	32,70	13,64	1,72	11,40	0,06	84,97	2,61	11,07
6.2	0,50	30,00	3,87	1365,00	34,00	13,63	1,63	8,71	0,16	58,81	2,19	25,55

Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 min; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

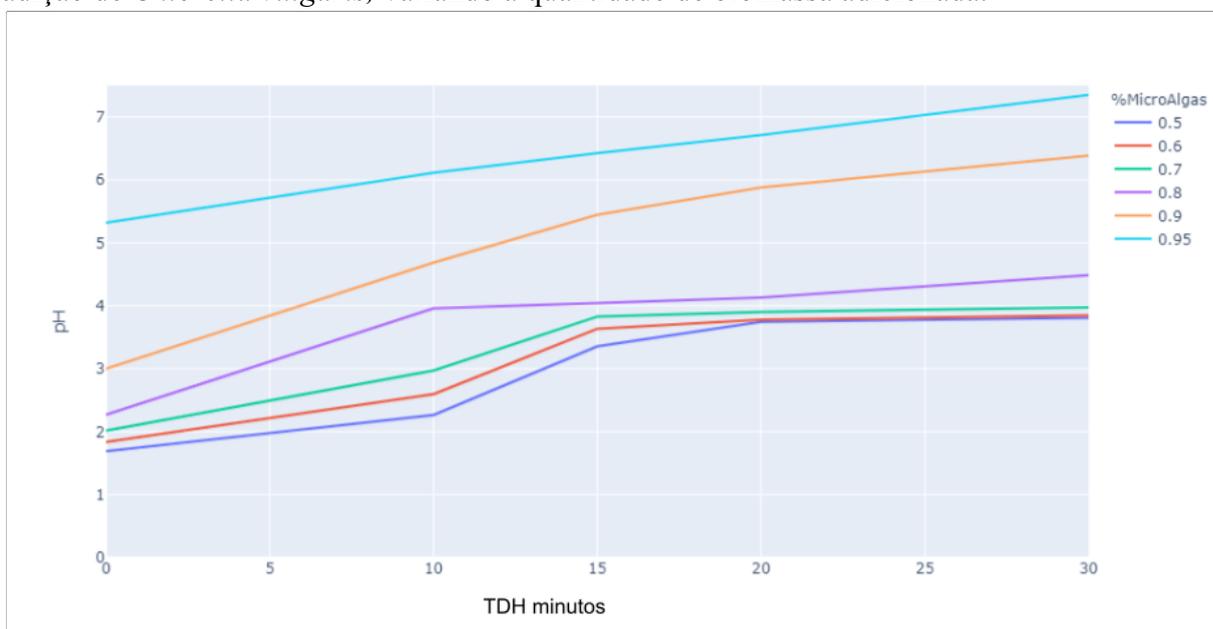
Gráfico 48 - Variação da corrente elétrica com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 min; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

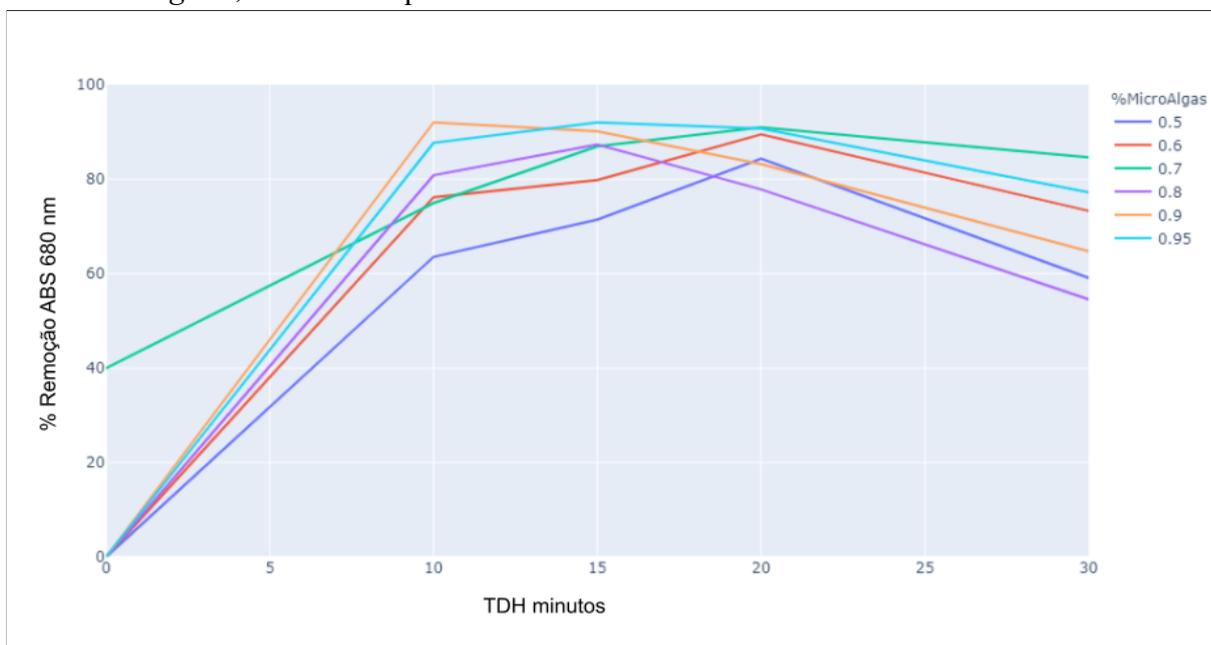
Gráfico 49 - Variação do pH com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 minutos; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

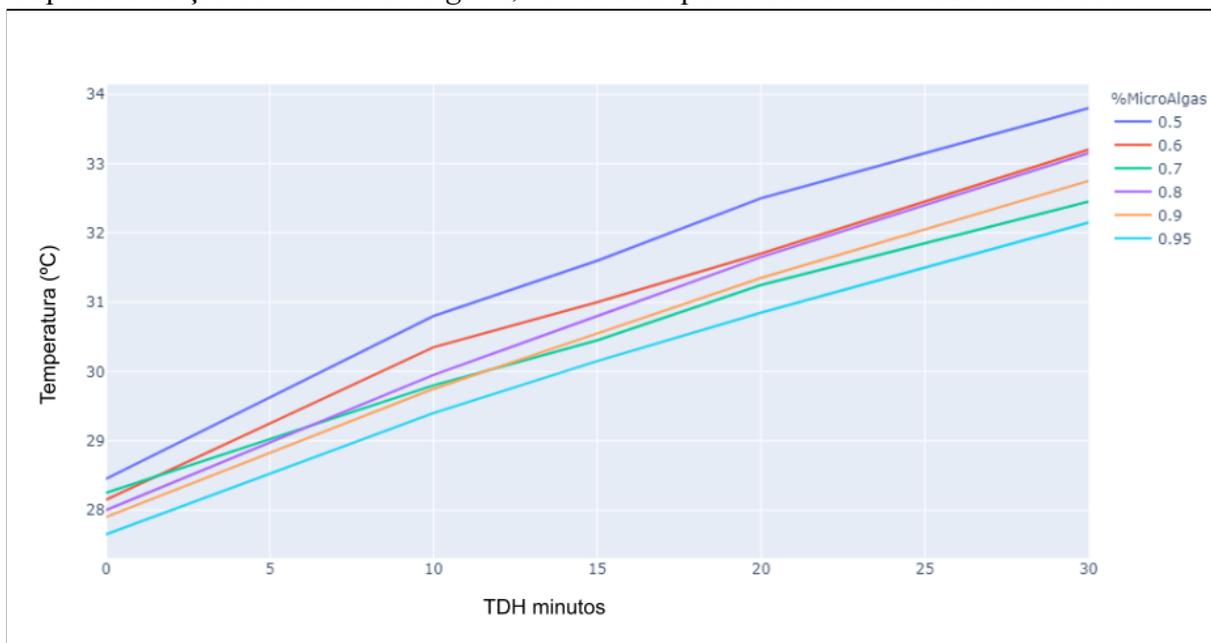
Gráfico 50 - Variação do % de remoção de ABS 680, referente a presença da microalga *Chlorella vulgaris*, com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 minutos; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

Gráfico 51 - Variação da temperatura com o tempo de aplicação do processo eletrolítico acoplado à adição de *Chlorella vulgaris*, variando a quantidade de biomassa adicionada.



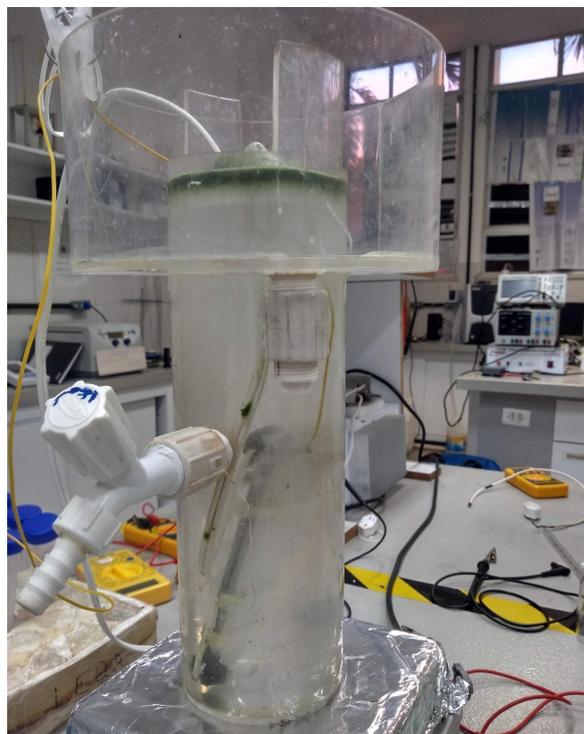
Fonte: A autora (2020).

Parâmetros fixos do processo: Tempo total de processo: 30 minutos; volume tratado: 2,0L; Corrente direta pulsada; Frequência 240 Hz; 2 placa de alumínio como eletrodo; Fluxo: Batelada; 200 rpm de agitação; sem adição de eletrólito suporte e pH neutro a básico (7 - 7,5).

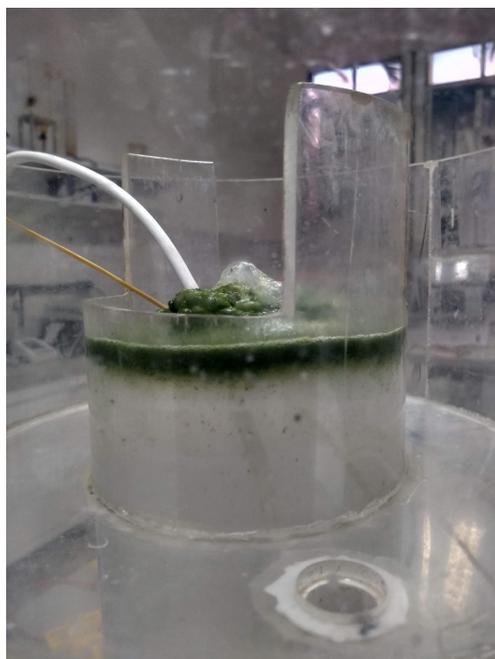
Figura 22 - Imagem do sistema de aplicação do processo eletrolítico (a) sistema nos minutos iniciais de funcionamento; (b) sistema após 15 minutos de funcionamento e (c) imagem da biomassa de *Chlorella vulgaris* flotada.



(a)



(b)



(c)