



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁLVARO AMANAJÁS AMAZONAS

**ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO DE ELETRO OXIDAÇÃO E
ELETROCOAGULAÇÃO POR DISSOLUÇÃO CATÓDICA NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

FORTALEZA

2021

ÁLVARO AMANAJÁS AMAZONAS

ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO DE ELETRO OXIDAÇÃO E
ELETROCOAGULAÇÃO POR DISSOLUÇÃO CATÓDICA NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2021

ÁLVARO AMANAJÁS AMAZONAS

ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO DE ELETRO OXIDAÇÃO E
ELETROCOAGULAÇÃO POR DISSOLUÇÃO CATÓDICA NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Gadelha de Oliveira
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha saúde e por todas as oportunidades que me proporciona.

Aos meus pais, Paulo Guilherme Palheta Amazonas e Ivete Santana Amanajás, pelo amor presente ao longo de toda a minha vida, assim como agradeço a toda a família pelo apoio.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de iniciação científica durante a graduação.

Aos professores Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e Francisco Belmino Romero pela orientação, paciência e companheirismo ao longo da jornada científica.

À banca examinadora, Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, Prof. Dr. André Gadelha de Oliveira e Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira pelo tempo dedicado a ajudar no trabalho. E agradeço a todos os professores do corpo docente da Química e da Engenharia Química da UFC.

Aos colegas do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, Juliene, André Gadelha, Eliézer, Thiago, Luiza, Igor e Mikaelly assim como de todo o grupo de pesquisa LAT, que foram fundamentais para a minha formação e evolução como pesquisador durante os 5 anos dedicados à ciência neste grupo que me acolheu e orientou.

Aos colegas de graduação, Thiago, Clinton, Jair, Beatriz e Joane, amigos com quem dividi momentos de descontração, de ajuda e parceria durante a jornada na UFC e sempre serão lembrados.

RESUMO

O emprego de métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes industriais mostra-se uma alternativa promissora aos métodos tradicionais, pois a eficiência na remoção de poluentes proporciona resultados satisfatórios em indústrias e estações de tratamento. No entanto, o consumo de energia elétrica e os altos custos iniciais ainda são fatores que impedem seu amplo uso. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo estudar um método alternativo no uso de células eletroquímicas para aumentar a eficiência em relação aos métodos já conhecidos: a eletro-oxidação com eletrocoagulação por dissolução catódica. Trata-se de um método híbrido, utilizando dois processos tradicionais (eletrocoagulação e eletro-oxidação) porém inovando na disposição da célula eletrolítica para obter melhores resultados. Para estudar o processo, inicialmente foram avaliados na aplicação do processo híbrido os efeitos do pH inicial (4, 7 e 10), tipo de anodo (grafite e Ti/PtO₂) e eletrólito de suporte (NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄) em testes preliminares, em seguida, foi feita a comparação entre a eficiência do método proposto e a eficiência dos métodos já conhecidos na literatura (eletrocoagulação e eletro-oxidação) na remoção do efluente têxtil sintético Red Remanzol RB 133%. Durante o procedimento experimental, foram realizadas análises de carbono orgânico dissolvido, cor, pH, massa do catodo e consumo de energia. Os resultados obtidos proporcionaram as seguintes condições ótimas de operação nos testes preliminares: pH 4, anodo de Ti/PtO₂ e NaNO₃ como eletrólito de suporte. Nos testes comparativos, o método híbrido apresentou melhor eficiência em remoção de cor (100%), carbono orgânico dissolvido (69,71%), no consumo de energia e no consumo do eletrodo em relação aos métodos tradicionais de eletrocoagulação e eletro-oxidação aplicados separadamente, os resultados mostram que a técnica híbrida apresenta diversas vantagens dentro das condições estudadas, indicando que é uma alternativa promissora ao tratamento de água e efluentes.

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Eletro-Oxidação. Dissolução catódica.

ABSTRACT

The use of electrochemical methods in the treatment of industrial effluents is a promising alternative to traditional methods, as the efficiency in removing pollutants provides satisfactory results in industries and treatment plants. However, electricity consumption and high initial costs are still factors that prevent its widespread use. In this sense, the present work aims to study an alternative method in the use of electrochemical cells to increase efficiency in relation to known methods: electrochemical oxidation with electrocoagulation by cathodic dissolution. It is a hybrid method, using two traditional processes (electrocoagulation and electrooxidation) but innovating in the disposition of the electrolytic cell to obtain better results. To study the process, the effects of initial pH (4, 7 and 10), anode type (graphite and Ti/Pt) and supporting electrolyte (NaCl, NaNO₃ and Na₂SO₄) were initially evaluated in preliminary tests, then, the efficiency comparison of the proposed method with the methods already known in the literature in the removal of synthetic textile effluent (Red Remanzol RB 133%) were made. During the experimental procedure, analyzes of dissolved organic carbon, color, pH, cathode mass and energy consumption were performed. The results obtained provided the following optimal operating conditions in the preliminary tests: pH 4, Ti/Pt anode and NaNO₃ as supporting electrolyte. In comparative tests, the hybrid method proposed in the present work showed better efficiency in color removal (100%), dissolved organic carbon (69.71%), energy consumption and electrode consumption compared to traditional methods of electrocoagulation and electro-oxidation applied separately, demonstrating that the technique is a promising alternative to traditional methods in the treatment of water and effluents.

Keywords: Wastewater treatment. Electrocoagulation. Electrochemical oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Esquema de filtro prensa industrial.....	19
Figura 2: Processo de eletrocoagulação.....	19
Figura 3: Diagrama de coagulação para as espécies de alumínio.....	20
Figura 4: Mecanismos de eletro oxidação, (a) oxidação indireta e (b) oxidação direta	24
Figura 5 : Diagrama de Pourbaix para espécies de alumínio	27
Figura 6: Associação de reatores de eletrocoagulação e eletro oxidação	28
Figura 7: Reator de processo híbrido, com anodo inerte e catodo reativo	28
Figura 8: Célula Eletrolítica	29
Figura 9: Configuração das células eletrolíticas nos experimentos de comparação.....	32
Figura 10: Remoção de cor para os estudos preliminares	34
Figura 11: Remoção de cor com eletrodo de grafite.....	36
Figura 12: Remoção de cor com eletrodo de platina	36
Figura 13: Remoção de COT.....	37
Figura 14: Perda de massa dos catodos	39
Figura 15: Percentual de remoção de cor para os processos de EC, EO e DC.....	40
Figura 16: redução da absorbância no comprimento de onda de 280 nm	41
Figura 17: Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido	42
Figura 18: Perda de massa dos eletrodos.....	43
Figura 19: Variação de pH.....	44
Figura 20: Consumo de energia.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	Carbono Orgânico Total
POA	Processos Oxidativos Avançados
GFTNaCl	Experimento Grafite-Cloreto de sódio
GFT NaNO ₃	Experimento Grafite-Nitrato de sódio
GFTNa ₂ SO ₄	Experimento Grafite-Sulfato de sódio
PtNaCl	Experimento Platina-Cloreto de sódio
PtNaNO ₃	Experimento Platina-Nitrato de sódio
PtNa ₂ SO ₄	Experimento Platina-Sulfato de sódio
EC	Eletrocoagulação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EO	Eletro-Oxidação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
2.1 Efluentes Industriais	17
2.1.1 <i>Efluentes Têxteis</i>	17
2.2 Tratamento de Efluentes Industriais	18
2.2.1 <i>Processos Primários</i>	18
2.2.1.1 Eletrocoagulação	19
2.2.2 <i>Processos Secundários</i>	21
2.2.3 <i>Processos Terciários</i>	22
2.2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)	22
2.2.3.1.1 Eletro Oxidação	23
2.3 Dissolução Catódica	26
2.4 Processo Híbrido de Eletro-oxidação com eletrocoagulação por dissolução catódica...	27
3.1-Célula Eletrolítica.....	29
3.2 Reagentes.....	30
3.3 Parâmetros Analíticos	30
3.3.1 <i>Cor</i>	30
3.3.2 <i>pH</i>	31
3.3.3 <i>Carbono Orgânico Dissolvido</i>	31
3.3.4 <i>Perda de massa</i>	31
3.3.5 <i>Energia consumida</i>	31
3.4 Planejamento Experimental.....	31
3.4.1 <i>Etapa 1: Testes preliminares</i>	32
3.4.2 <i>Etapa 2: Comparação</i>	32
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Etapa 1: Testes Preliminares	34
4.1.1 <i>Remoção de cor</i>	34
4.1.2 <i>Remoção de Carbono Orgânico Total (COT)</i>	37
4.1.3 <i>Perda de massa do catodo</i>	38
4.2 Etapa 2: Comparação.....	39
4.2.1 <i>Remoção de cor</i>	39
4.2.2 <i>Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)</i>	41
4.2.3 <i>Perda de massa</i>	43
4.2.4 <i>Variação de pH</i>	44
4.2.5 <i>Consumo de energia</i>	45
5 CONCLUSÃO.....	46
6 PERSPECTIVAS	47
7 REFERÊNCIAS	48
Anexo A – Microscopia Eletrônica de Varredura dos catodos na fase preliminar (anodo de Pt).....	14
Anexo B- EDS para o catodo do experimento Pt-NaNO₃ em pH ácido (pH=4).....	16
Anexo C – Variação de pH nos experimentos de otimização.....	18

1. INTRODUÇÃO

O descarte indevido de efluentes oriundos de indústrias é uma das principais causas de poluição e inutilização de corpos hídricos, a agressividade dos poluentes sintéticos produzidos durante os processos pode levar a graves impactos ambientais em curtos períodos de operação. Entre os ramos industriais potencialmente nocivos, a indústria têxtil apresenta um dos efluentes mais agressivos ao meio ambiente, pois além de utilizar quantidades consideráveis de água durante o processo de tingimento, os corantes sintéticos são capazes de afetar grandes volumes de reservatórios naturais mesmo em pequenas concentrações (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2012). Para amenizar este impacto, são utilizados métodos de tratamento como coagulação e filtração, no entanto, em alguns casos estes processos não são capazes de remover de forma completa os poluentes e permanecem deixando resíduos secundários em forma de sólidos, exigindo um posterior tratamento destes resíduos (AFTAB et al., 2011).

Nesse contexto, ao longo dos últimos trinta anos, pesquisa-se sobre os métodos de tratamento de água e efluentes através de Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA utilizam a reação de oxidação para transformar poluentes em substâncias não nocivas à natureza, como minerais e sais inorgânicos, em um fenômeno chamado mineralização. Os métodos de POA têm em comum a geração de espécies oxidantes muito fortes, com grupos radicais altamente instáveis que reagem com praticamente qualquer espécie no entorno, promovendo sucessivas reações de oxidação. Os POA têm como vantagem a ausência de resíduos secundários do tratamento, pois realiza a conversão dos poluentes presentes no efluente ao invés de apenas transferi-los de fase, além de possibilitar o tratamento de efluentes com compostos em baixas concentrações, devido ao grande potencial de oxidação das espécies geradas (FIOREZE, SANTOS, SCHMACHTENBERG; 2014).

Entre os métodos de POAs, pode-se citar a fotocatalise heterogênea, a ozonização com peróxido de hidrogênio, o processo fenton, a incidência de radiação ultravioleta de alta energia e a eletro-oxidação como exemplos. Este último método trata-se de um processo eletroquímico que utiliza eletrodos inertes para a geração de espécies oxidantes em reações anódicas, o mecanismo de oxidação e as espécies geradas dependem de fatores como o tipo de eletrodo, a matriz de tratamento e os tipos de eletrólitos presentes no efluente. A eletro oxidação ganha relevância na área de tratamento de água e efluentes por proporcionar uma elevada taxa de geração de radicais sem a necessidade de adição de reagentes, possibilitando a

mineralização do poluente dentro de algumas horas de processo, portanto é um método que se destaca pela eficiência entre os demais POAs (MARTÍNEZ-HUITLE, PANIZZA; 2018).

Uma maneira de potencializar a eficiência da eletro-oxidação é realizando a associação desse método com outra técnica de tratamento, essa associação pode ser feita utilizando um catodo de ferro, zinco ou alumínio para promover sua dissolução. A dissolução do catodo causa a hidrólise do metal, formando hidróxidos metálicos que atuam como coagulantes, a coagulação auxilia a remoção dos poluentes ao desestabilizar as espécies presentes no efluente, possibilitando uma melhor performance de tratamento. A associação de duas técnicas em uma mesma célula eletrolítica proporciona vantagens como o menor tempo de detenção do poluente no reator, menor gasto energético e redução do espaço físico do processo (AMAZONAS et al, 2018).

A dissolução catódica, mencionada na associação das técnicas, não é um fenômeno amplamente conhecido, por este motivo a associação dos processos de eletro oxidação e coagulação também é um método pouco estudado. Neste sentido, o presente trabalho foi realizado para proporcionar um melhor entendimento acerca deste método. Procurou-se entender quais fatores afetam o fenômeno da dissolução do catodo e consequentemente a performance da reação, além de estudar a eficiência do método em comparação com outros mais consagrados, como coagulação e eletro-oxidação separadamente. A hipótese sugerida foi a de que a associação de dois métodos de tratamento proporciona a remoção de poluentes por um maior número de mecanismos, portanto, a eficiência de um processo híbrido tende a ser maior do que a eficiência de apenas um processo no tratamento de efluentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O estudo do método de eletro oxidação com o uso de catodos de alumínio para promover simultaneamente a coagulação e a oxidação, realizando o tratamento de um efluente têxtil sintético.

2.2 Objetivos Específicos

- estudo de parâmetros que possam afetar a performance do processo, realizando a otimização da técnica em termos de pH do efluente, tipo de anodo utilizado e tipo de eletrólito de suporte
- comparar a técnica híbrida com a aplicação das duas técnicas separadamente, procurando provar a eficiência do método de associação de técnicas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A água é o principal recurso a ser protegido dos efeitos antrópicos decorrentes do crescimento populacional e do avanço do desenvolvimento humano. A escassez deste recurso pode levar a crises humanitárias de grandes proporções, sendo a distribuição adequada da água potável e de qualidade um dos principais desafios em determinadas regiões (BRANCO, 1993). Nesse sentido, o avanço industrial em regiões com dificuldades no fornecimento de água pode ser um grande problema, pois o uso desprovido de planejamento adequado e principalmente o descarte de efluentes de forma irresponsável pode gerar grandes dificuldades para a população local, pois mesmo em pequenas concentrações, efluentes industriais podem inutilizar completamente as fontes de fornecimento de água potável, a depender da natureza do efluente gerado na indústria em questão.

2.1 Efluentes Industriais

Os efluentes industriais são uma das maiores causas de contaminação dos corpos hídricos e degradação dos ambientes aquáticos, causando diversos impactos por conta da natureza agressiva e recalcitrante dos descartes industriais. A legislação falha e a falta de fiscalização da destinação dos efluentes em indústrias são os principais responsáveis pela presença de substâncias agressivas oriundas de indústrias, provocando efeitos como a eutrofização de corpos hídricos e contaminação das lagoas de abastecimento (ROBINSON et al. 2001).

2.1.1 Efluentes Têxteis

Entre os tipos de indústrias potencialmente agressivas ao ambiente local, a indústria têxtil se destaca pelo alto consumo de água nos seus processos e pela natureza recalcitrante dos corantes e sais presentes em seus efluentes (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2012). A etapa de tingimento realizada na indústria é responsável pela maior parte do consumo de água, sendo feita a modificação das fibras com a aplicação dos corantes neste momento do processo. Estima-se que em torno de 10% dos resíduos de corantes gerados durante o tingimento são descartados em águas residuais e de abastecimento (ABIT, 2018; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Diante disso, um dos fatores que tornam os corantes potencialmente agressivos ao ambiente é que a absorção de luz na região da luz visível intensifica a ação da eutrofização

pois reduz a capacidade de fotossíntese da vegetação, causando a redução do oxigênio dissolvido e a morte dos organismos aeróbios, favorecendo a proliferação dos microrganismos anaeróbios. Somado a isso, o impacto causado pelo descarte de efluentes dessa categoria é mais grave pois a remoção de corantes estáveis é dificultosa com o uso de métodos tradicionais, dada a complexidade do efluente contendo corantes sintéticos, pois além de conter alta carga orgânica, trata-se de um gênero de substâncias muito solúveis e estáveis, exigindo técnicas de tratamento mais sofisticadas para a sua completa remoção (AFTAB et al., 2011; MORALI; UZAL; YETIS, 2016)

Nesse contexto, a presença do eletrólito em altas concentrações no efluente aumenta a concentração de sais no corpo hídrico, causando diversos impactos no ecossistema local. Uma vez presentes no efluente, a solução para a remoção de sais é obtida através de processos com custos mais elevados e de operação mais complexa, como a osmose reversa e as resinas de troca iônica, inviabilizando o consumo e utilização de águas salinas ou salobras dependendo do local.

2.2 Tratamento de Efluentes Industriais

Existem diversos métodos disponíveis para a escolha do processo de tratamento dos efluentes industriais, é preciso um estudo de caso detalhado para obter a melhor rota de tratamento para o caso específico. Fatores como o tipo de poluente, o volume de efluente a ser tratado, o espaço disponível na estação de tratamento, a legislação vigente no local de descarte e o capital disponível para investimento na estação influenciam na decisão das técnicas empregadas no processo de tratamento. Os métodos podem ser divididos em processos primários, secundários e terciários, a depender da sua complexidade, dos mecanismos através dos quais o método remove os poluentes e do objetivo principal da técnica (CAVALCANTI, 2009).

2.2.1 Processos Primários

Podem ser processos físicos ou físico-químicos. Os processos físicos como filtração, sedimentação, decantação, gradeamento, peneiramento, flotação e centrifugação, que utilizam a gravidade ou barreiras físicas para separar os poluentes. Os processos físico-químicos como coagulação e floculação utilizam reagentes para promover a desestabilização dos poluentes. Um exemplo de processo primário físico-químico pode ser visto na Figura 1, ilustrando um tanque de sedimentação para remoção de sólidos suspensos.

Figura 1: Tanque de sedimentação

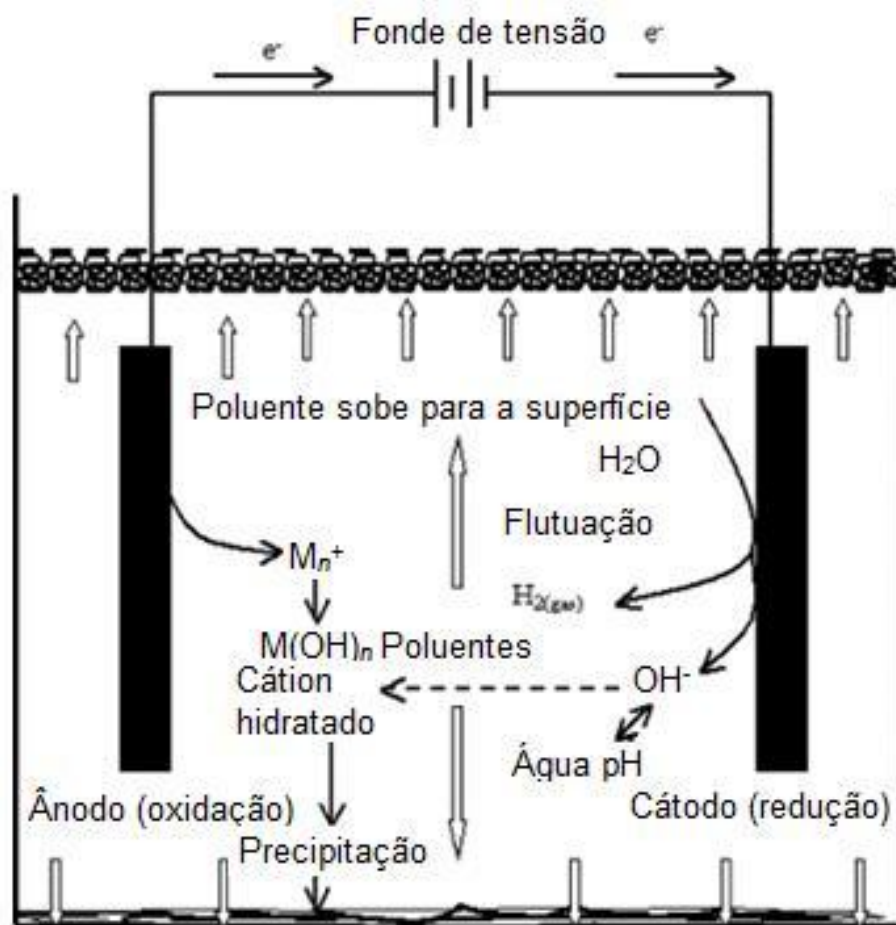


Fonte: Mecânica Industrial, 2021

2.2.1.1 Eletrocoagulação

Entre os processos primários físico-químicos, pode-se mencionar também a eletrocoagulação, trata-se de um tipo particular de coagulação que atua através de um processo eletroquímico para adicionar coagulantes na solução como um efeito da corrosão anódica dos eletrodos. A eletrocoagulação pode utilizar eletrodos de alumínio, ferro e zinco. Ao sofrer a corrosão e ser liberado em solução, o íon metálico reage com a água formando hidróxidos ou poli-hidróxidos metálicos, espécies que atuam desestabilizando as suspensões do poluente através de mecanismos como adsorção neutralização de cargas, varredura, adsorção formação de pontes e compressão da dupla camada difusa (MOLLAH, 2001), na Figura 2 é possível observar um esquema ilustrando o processo de formação dos hidróxidos metálicos e da eletroflotação.

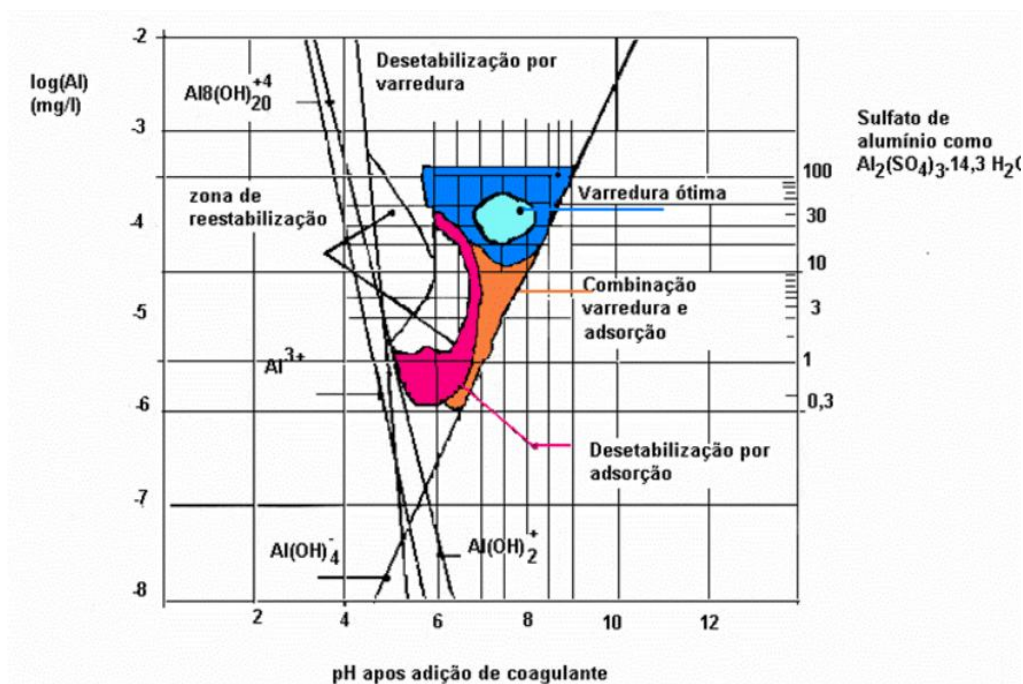
Figura 2: Processo de eletrocoagulação



Fonte: BALBINOT, 2015

A atuação dos mecanismos de desestabilização é influenciada pelas condições da matriz de tratamento, parâmetros como pH e dosagem de coagulante podem alterar o equilíbrio de espécies dos poli-hidróxidos metálicos, alterando a eficiência de coagulação no processo. Segundo Di Bernardo (1993), não é possível estabelecer uma condição específica na qual a coagulação é mais eficiente, pois estes resultados dependem de outros fatores, porém é possível buscar regiões de concentração de hidróxidos e de pH onde há a predominância de mecanismos mais eficientes de coagulação. Os diagramas de coagulação são ferramentas úteis para a visualização do comportamento das espécies ao longo do processo, a Figura 3 mostra o diagrama de coagulação proposto por Amirtharajah e Mills (1982).

Figura 3: Diagrama de coagulação para as espécies de alumínio



Fonte: AMIRTHARAJAR; MILLS, 1982

Em simultâneo à coagulação, a formação de gases decorrente de reações eletroquímicas no catodo provoca o fenômeno de eletroflotação, que consiste no deslocamento das partículas coaguladas em direção à superfície. Este fenômeno auxilia na compactação do lodo gerado na eletrocoagulação, aumentando consideravelmente a velocidade do processo. De acordo com Mollah (2001) A combinação da adição de coagulantes à solução através da corrosão do anodo (eletrocoagulação) e a flotação do lodo pelo deslocamento de gases (eletroflotação) confere diversas vantagens ao método em relação à coagulação tradicional:

- Menor tempo detenção hidráulica
- Geração de lodo mais compacto
- Ausência de contra-íon decorrente da adição de químicos
- Capacidade de operar em espaços reduzidos
- Maior eficiência de remoção de poluentes

2.2.2 Processos Secundários

São processos que utilizam microrganismos para realizar a metabolização de compostos orgânicos biodegradáveis e nutrientes como nitrogênio e fósforo. Os processos

biológicos removem os poluentes do efluente principalmente através da ação de bactérias, protozoários e algas. São métodos muito populares e amplamente utilizados para purificação de efluentes urbanos por oferecerem custo reduzido e desempenho satisfatório em relação às outras técnicas (GIORDANO et al. 2004)..

A utilização de processos secundários é indicada para a remoção de matéria orgânica biodegradável, estes poluentes são quantificados através de parâmetros como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Carbono Orgânico Total (COT). Os métodos podem ser classificados de acordo com a disponibilidade de oxigênio molecular para o metabolismo dos microrganismos em processos aeróbios e anaeróbios. Pode-se citar como exemplos de métodos o lodo ativado, reatores UASB e lagoas de estabilização.

2.2.3 Processos Terciários

São técnicas mais sofisticadas e específicas para tratamento de efluentes característicos, geralmente utilizam mecanismos físicos ou físico-químicos. Apesar de utilizarem princípios parecidos com processos primários, são classificados de forma diferente na literatura por terem como objetivo o polimento de um efluente já tratado por um método anteriormente aplicado. Esta categoria engloba processos como adsorção, microfiltração, osmose reversa, troca iônica, eletrodíálise, oxidação e os processos de oxidação avançada (CAVALCANTI, 2009).

2.2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A diferença da oxidação tradicional para os POAs está no potencial de oxidação das espécies geradas. A oxidação tradicional é normalmente aplicada após os processos biológicos ou em efluentes nos quais há uma grande presença de microrganismos e deseja-se realizar uma desinfecção. A ação das espécies de cloro ou ozônio adicionadas à solução realiza a inativação de uma das etapas da via metabólica da glicólise dos microrganismos presentes em solução, levando à eliminação dos mesmos (DI BERNARDO, 1993).

Um POA é caracterizado pela geração de espécies oxidantes como o radical hidroxila e o radical superóxido, os radicais são intermediários que ocorrem quando há um elétron desemparelhado na camada de valência da eletrosfera. São espécies altamente instáveis que possuem reduzido tempo de vida e capacidade de realizar reações com

praticamente qualquer espécie que esteja em seu entorno, portanto é característico deste tipo de espécie o alto potencial de oxidação (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER; 2018).

As espécies oxidantes podem degradar a molécula do poluente através de diferentes mecanismos, como a desidrogenação (retirada de hidrogênios de grupos C-H, N-H ou O-H), reações redox, hidroxilação ou adição de oxigênio molecular. Estas reações geram espécies radicalares, que podem ocorrer com a adição de oxigênio molecular (Equação 2) ou com o próprio $\text{OH}^\bullet$ (OPPENLÄNDER, 2007). Com a formação destas espécies, na sequência ocorrem as reações oxidativas responsáveis por degradar os poluentes. Estas reações podem ser exemplificadas nas seguintes equações.



Entre as técnicas de POA mais estudadas, pode-se citar a ozonização, fenton, foto-fenton, radiação UV (UV-B, UV-C e UV no vácuo), UV/ H_2O_2 , fotocatalise heterogênea e eletro-oxidação. Muitas vezes estas operações são associadas com o objetivo de aumentar a geração das espécies oxidantes, desta forma é possível degradar o efluente de forma mais eficiente e obter melhores resultados de remoção (JO, DIETRICH, TANKO; 2011).

2.2.3.1.1 Eletro Oxidação

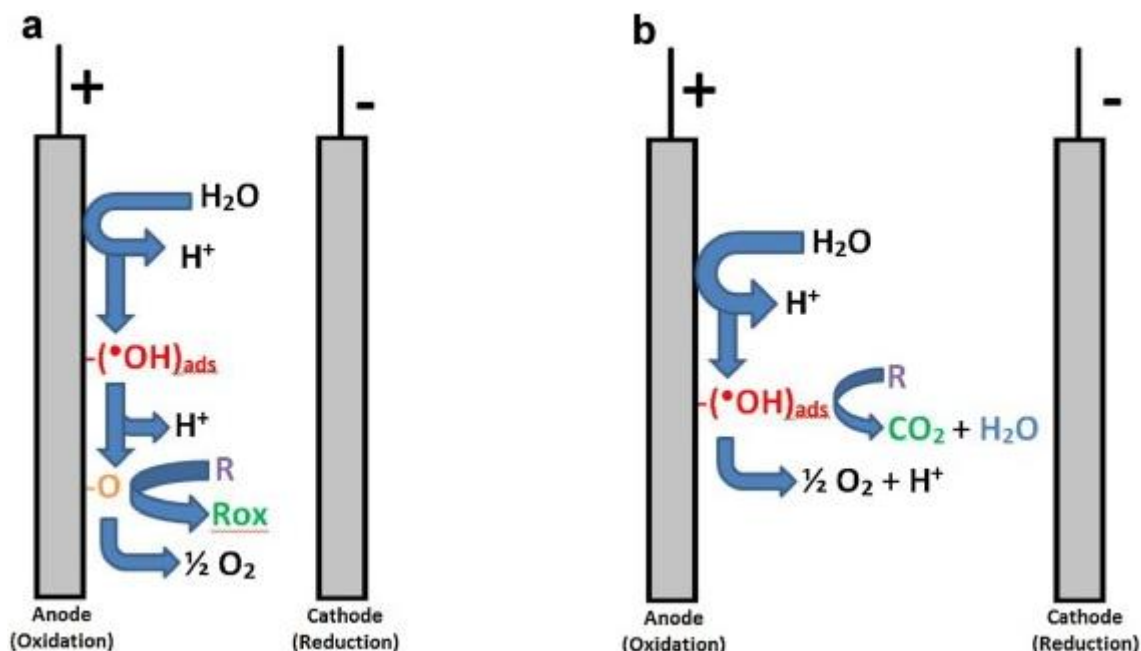
Assim como em qualquer processo eletroquímico, na eletro-oxidação ocorrem reduções no catodo e oxidações no anodo, a ideia fundamental da aplicação deste processo eletroquímico é utilizar as reações redox para oxidar poluentes orgânicos e reduzir metais pesados (CHAPLIN, 2014; SIRÉS *et al.*, 2014). A oxidação de poluentes orgânicos no anodo ocorre através de dois mecanismos distintos, chamados de oxidação anódica direta e oxidação indireta.

Na oxidação anódica direta ocorre a transferência de carga diretamente entre a superfície do eletrodo e a molécula do poluente, o mecanismo é promovido apenas através da troca de elétrons, que são capazes de oxidar poluentes orgânicos em potenciais definidos acima do potencial de evolução do oxigênio, para que esta etapa ocorra, é necessária a adsorção do poluente na superfície do eletrodo (DEWIL *et al.* 2017; COMNINELLIS, 2008).

Já na oxidação indireta ocorre a geração de espécies com alto potencial de

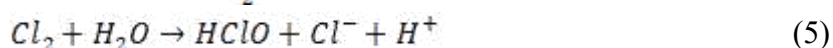
oxidação na superfície do eletrodo, diversas espécies podem ser geradas durante o processo de eletro oxidação, com destaque para as espécies reativas de oxigênio e as espécies de cloro.

Figura 4: Mecanismos de eletro oxidação, (a) oxidação indireta e (b) oxidação direta

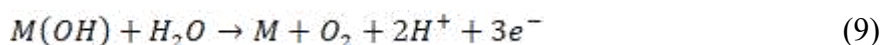
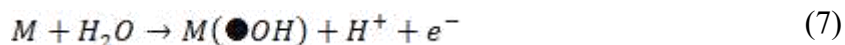


Fonte: GARCIA-SEGURA, 2017

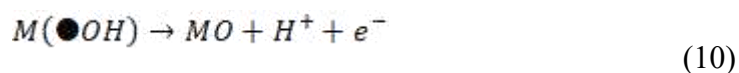
A geração indireta de espécies ativas de cloro ocorre através da oxidação do cloreto no anodo gerando o gás cloro (4), dependendo das condições do meio, ao passar da camada de difusão do eletrodo o cloro é rapidamente hidrolisado convertendo-se a ácido hipocloroso (5), que em solução mantém equilíbrio ácido-base com o hipoclorito (6) (SERRANO, 2018).



A geração indireta de espécies depende da geração do radical hidroxila adsorvido no eletrodo, pois as espécies são geradas como intermediários na reação de evolução do oxigênio (Eq 7) e suas reações paralelas (Eqs 8, 9) onde M é o anodo e $M(\bullet OH)$ é o radical hidroxila adsorvido.



Com o objetivo de produzir mais radicais hidroxila adsorvidos, anodos com maiores sobrepotenciais da reação de evolução do oxigênio devem ser usados para promover a reação 7 e evitar que as reações paralelas 8 e 9 consumam o radical e levem à formação de oxigênio (MARSHALL, HERRITSCH, 2018). A influência eletrocatalítica do material do anodo no processo na mineralização dos poluentes é amplamente estudada, levando à classificação dos materiais anódicos em “ativos” e “não-ativos”. A diferença na performance destes eletrodos está associada à entalpia de adsorção dos radicais hidroxila na superfície do metal, espécies fisissorvidas ou adsorvidas fisicamente (representadas na reação da Eq.7) são mais oxidantes que espécies quimissorvidas ou adsorvidas quimicamente (Eq 10), onde MO representa as espécies oxidantes geradas na superfície do anodo através da quimissorção dos radicais.



Como regra geral, quanto maior o potencial de evolução do oxigênio para o material anódico, menor é a interação do radical hidroxila com a superfície do eletrodo e maior é a reatividade química para a oxidação de compostos orgânicos. Os anodos ativos são apenas capazes de induzir a conversão de compostos orgânicos a substâncias mais biodegradáveis como ácidos carboxílicos de cadeia curta, no entanto, este tipo de eletrodo não possibilita a completa mineralização do carbono, levando a molécula à combustão. Isto ocorre pelo fato do potencial deste tipo de metal estar próximo ao potencial de evolução do oxigênio ($E=1,23$ V), levando à formação preferencial de espécies quimissorvidas, normalmente o potencial destes materiais não ultrapassa 1,8 V (MARTÍNEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

Para os anodos não-ativos, os radicais hidroxila que são gerados pela reação 7 situam-se fisissorvidos na superfície do eletrodo, possibilitando assim o maior poder oxidante para a completa incineração dos poluentes orgânicos a CO_2 . Vale salientar que os materiais anódicos não são exclusivamente ativos ou não-ativos, esta classificação é realizada com base no comportamento majoritário das reações de cada material, no entanto, o mesmo eletrodo pode apresentar ambos mecanismos de adsorção do radical hidroxila (MIKLOS et al, 2018).

O potencial de evolução de oxigênio dos materiais anódicos pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1- Potencial de evolução de O₂ para os materiais anódicos.

Material Anódico	Potencial de evolução de O ₂
Ti/RuO ₂	1,4-1,70
Ti/IrO ₂	1,5-1,8
Pt	1,6-1,9
Grafite	1,7
Ti ₄ O ₇	1,7-1,8
Ti/PbO ₂	1,8-2,0
Ti/SnO ₂	1,9-2,2
BDD (Diamante dopado com Boro)	2,2-2,6

Fonte: CHEN, 2004

2.3 Dissolução Catódica

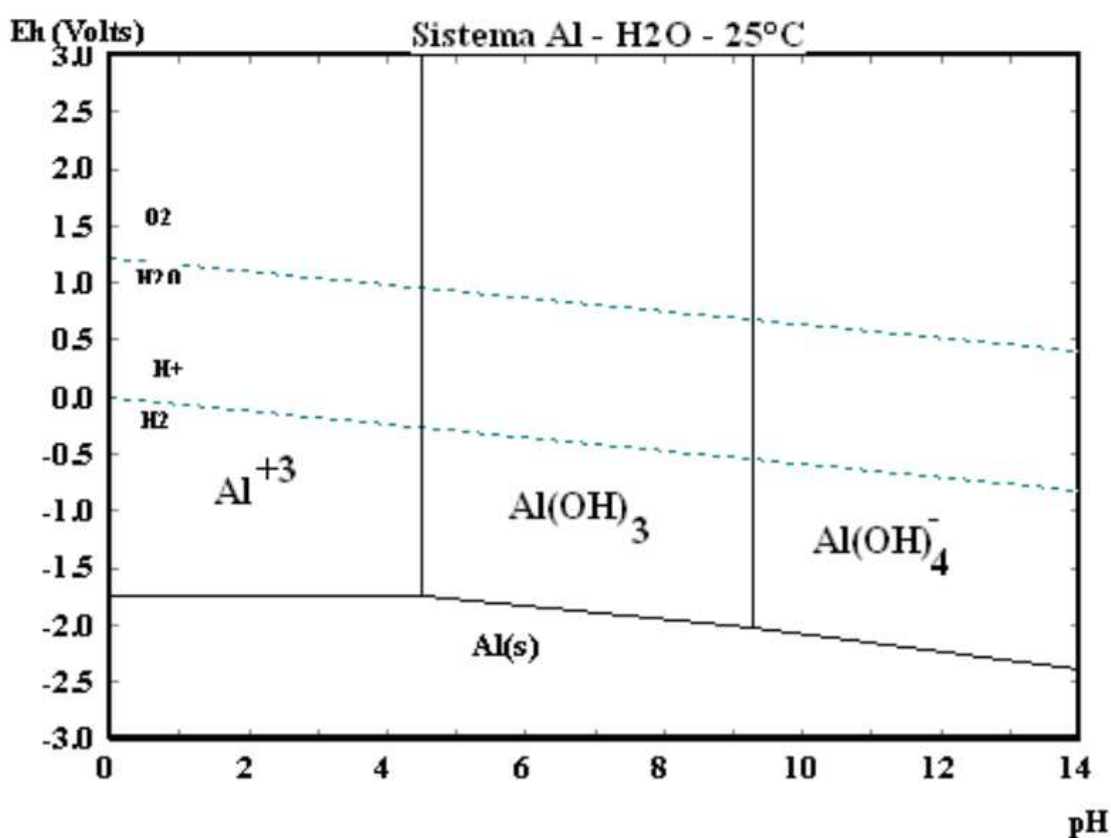
É de amplo conhecimento que em processos eletroquímicos a corrosão ocorre no anodo, no entanto, há um caso particular no qual o catodo sofre o ataque químico de espécies geradas na reação de redução da água: a dissolução catódica. Trata-se de um fenômeno relativamente pouco conhecido, o primeiro relato deste efeito foi observado pelo alemão Fritz Haber (1868-1934) em um estudo de síntese eletroquímica (BREDIG, HABER, 1898). Durante todo o século XX, este foi um fenômeno que intrigou cientistas por parecer contraditório que o polo realizador das reações de redução sofra um processo típico de oxidação (DESPÍC *et al*, 1990; CALDWELL, ALBANO, 1939).

A dissolução dos catodos ocorre com maior intensidade em situações de polarização por transporte de massa, normalmente ocorrendo quando a corrente do processo é maior. A intensa ação da reação de redução da água nos catodos gera grande quantidade de íons hidroxila na zona de difusão do eletrodo, causando o aumento do pH nessa região. Muitos metais possuem sensibilidade a maiores regiões de pH elevado, em especial, o alumínio dissolve com maior facilidade sua camada superficial de óxido, gerada naturalmente em condições de passivação (Ver figura 5). Nesse sentido, sabe-se que a ocorrência da dissolução dos catodos ocorre pelo ataque químico dos hidróxidos gerados pela reação de

redução da água (MOON, PYUN, 1997; PICARD et al, 2000; UENO, AZUMI, SEO, 2003; TRAN, TRIBOLLET, SUTTER, 2016).

A representação de fases dos metais em sistemas eletroquímicos é mostrada através de Diagramas de Pourbaix. Na visualização desses diagramas, é possível observar a vulnerabilidade de certos metais à ação química do pH e do potencial de célula aplicado durante o processo em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio, calculado a partir da equação de Nernst. Analisando o diagrama das espécies de alumínio, podemos perceber zonas de corrosão em condições extremas de pH, indicando o fenômeno de ataque químico do eletrodo de alumínio nessas condições, que é observado no processo de dissolução do catodo. O diagrama de Pourbaix para espécies de alumínio pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 : Diagrama de Pourbaix para espécies de alumínio



Fonte: WIMMER, 2007.

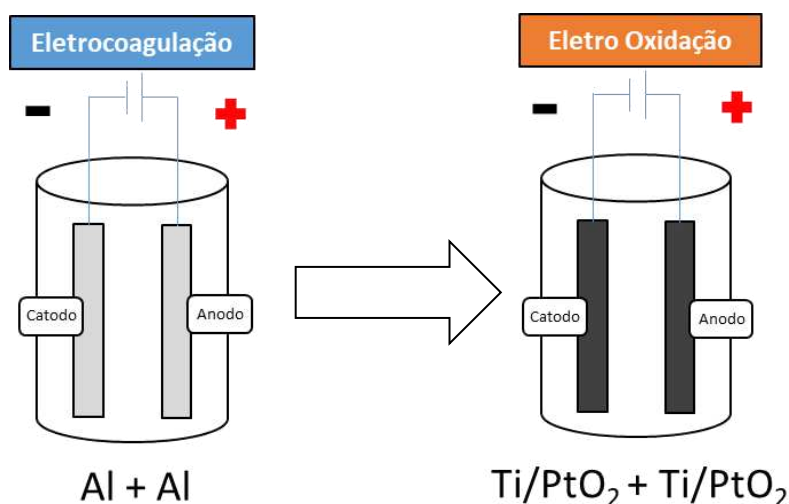
2.4 Processo Híbrido de Eletro-oxidação com eletrocoagulação por dissolução catódica

A aplicação da dissolução catódica como meio para associar duas técnicas tem sido estudada recentemente (AMAZONAS et al, 2018), mostrando-se um método promissor

para o tratamento de efluentes mais complexos. A técnica consiste no uso de uma célula de eletro-oxidação tradicional, porém empregando um catodo reativo ao invés de outro eletrodo inerte, em células tradicionais de eletro-oxidação, é utilizado um catodo de platina ou do mesmo material do anodo para realizar a função de contra-eletrodo. No processo híbrido, o catodo reativo fornece íons metálicos para promover a coagulação do efluente, acumulando a função de contra-eletrodo e de fornecedor de coagulantes *in situ*.

Uma das principais vantagens da associação é a ausência de um processo posterior de oxidação após a coagulação, já que os dois processos ocorrem dentro da mesma célula eletrolítica. A ordem tradicional desta associação é ilustrada na Figura 6.

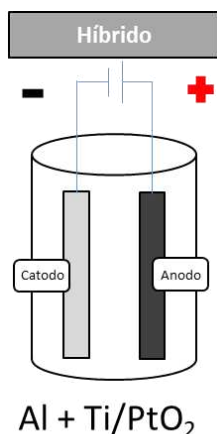
Figura 6: Associação de reatores de eletrocoagulação e eletro oxidação



Fonte: autor.

Esta configuração pode ser substituída pelo processo híbrido de dissolução catódica, que inclui as duas técnicas em apenas um reator, apenas com a desvantagem de necessitar de um tempo de retenção maior para o tratamento satisfatório. Entre as vantagens dessa substituição, é possível mencionar a economia de energia elétrica, economia de espaço, menor número de operações unitárias envolvidas e menor custo de operação. A ilustração de um reator híbrido de eletro-oxidação com coagulação por dissolução catódica pode ser observada na figura 7.

Figura 7: Reator de processo híbrido, com anodo inerte e catodo reativo



Fonte:Elaborado pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

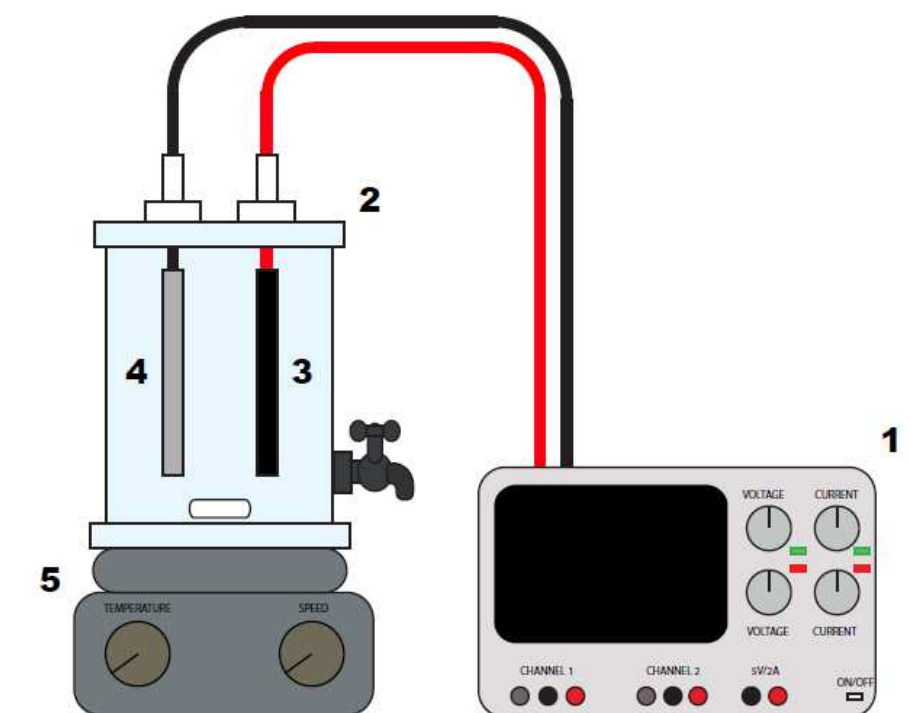
3.1-Célula Eletrolítica

A célula eletrolítica utilizada era composta por um reator cilíndrico de acrílico com capacidade volumétrica para 500 mL de efluente. Três materiais foram testados como eletrodos: alumínio, titânio revestido com óxido de platina (Ti/PtO₂) e Grafite; todos com dimensões 25x50x1 mm. Os eletrodos foram separados com presilhas em um espaçamento de 3,6 mm.

O reator foi conectado a uma fonte (MINIPA MPL-3305M) em modo galvanostático, operando a uma densidade de corrente constante de 80 mA/cm². Para promover a agitação, foi utilizado um agitador magnético com a barra a 400 rpm. Entre a fonte e o reator, um multímetro de bancada (MINIPA MDM-8145A) foi utilizado para monitorar a tensão e obter assim o consumo de energia do processo.

A estrutura da célula eletrolítica pode ser observada no esquema mostrado na Figura 8. Onde 1-Fonte galvanostática, 2-Reator de acrílico, 3-Anodo Inerte (no caso do processo híbrido), 4-Catodo de alumínio e 5-Agitador magnético.

Figura 8: Célula Eletrolítica



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Reagentes

Para simular um efluente têxtil industrial, foi adicionado à água de abastecimento o corante Red Remanzol RB 133% em uma concentração de 50 mg/L. Para reproduzir os eletrólitos de suporte adicionados no processo, três sais foram utilizados durante o estudo: NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄, todos da marca NEOQUÍMICA, em uma concentração de 0,017 mol/L.

3.3 Parâmetros Analíticos

3.3.1 Cor

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS (SHIMADZU UV-1800) para determinar a cor da amostra. A concentração foi determinada através do comprimento de onda de 518 nm, obtendo o percentual de remoção com a utilização da equação 11.

Equação 11: Percentual de remoção de cor

$$R_c(\%) = 100 - \frac{(A_f * 100)}{A_i} \quad (11)$$

Onde R_c : Remoção de cor; A_i : Absorbância inicial; A_f : Absorbância final

3.3.2 pH

O pH foi monitorado através das análises de amostras com o pHmetro HI 2550 (HANNA).

3.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi medido através das análises de amostras com o equipamento TOC-L (Shimadzu) utilizando o método Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) para carbono não purgável. As amostras recebiam tratamento com filtração de 0,45 micrômetros.

3.3.4 Perda de massa

A perda de massa foi realizada com os eletrodos de alumínio, utilizando a diferença entre a massa anterior e posterior ao processo em balança analítica (MARCONI 2104N). Os eletrodos recebiam tratamento com banho de ácido nítrico concentrado e aquecido para remover impurezas adsorvidas provenientes do processo antes da pesagem.

3.3.5 Energia consumida

Foi utilizado um multímetro de bancada para registrar a tensão aplicada pela fonte nos eletrodos, a energia consumida foi calculada a partir da equação a seguir.

Equação 12: Cálculo de energia consumida

$$EC = Qit \quad (12)$$

Onde EC: Energia consumida Q: Tensão I: Corrente t: Tempo

3.4 Planejamento Experimental

3.4.1 Etapa 1: Testes preliminares

Os testes preliminares tiveram duração de 10 minutos para cada experimento e foram organizados de acordo com a Tabela 2, a qual representa a distribuição de experimentos para cada pH, eletrólito de suporte e anodo utilizados.

Tabela 2- Planejamento dos testes preliminares

	Anodo de Grafite (GFT)			Anodo de Platina (Ti/PtO₂)		
pH inicial/Sal	NaCl	NaNO₃	Na₂SO₄	NaCl	NaNO₃	Na₂SO₄
pH 4	NaCl/4	NaNO ₃ /4	Na ₂ SO ₄ /4	NaCl/4	NaNO ₃ /4	Na ₂ SO ₄ /4
pH 7	NaCl/7	NaNO ₃ /7	Na ₂ SO ₄ /7	NaCl/7	NaNO ₃ /7	Na ₂ SO ₄ /7
pH 10	NaCl/10	NaNO ₃ /10	Na ₂ SO ₄ /10	NaCl/10	NaNO ₃ /10	Na ₂ SO ₄ /10

Fonte: autor.

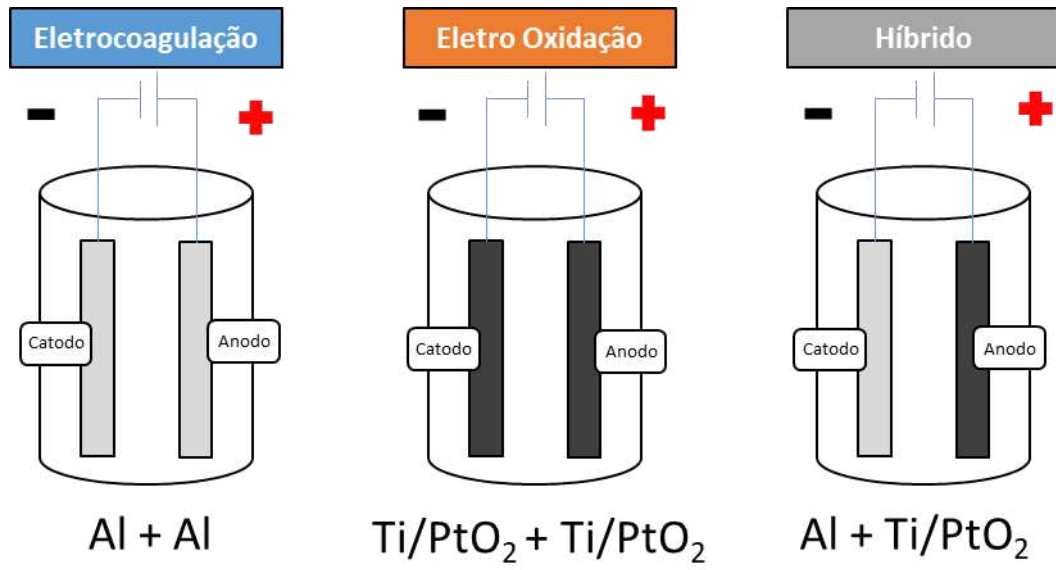
3.4.2 Etapa 2: Comparação

A etapa de comparação foi realizada nas condições obtidas pela otimização (etapa 1 anterior). Foram comparadas três técnicas de tratamento:

1. Eletrocoagulação - utilizando dois eletrodos de alumínio,
2. Eletro-Oxidação - utilizando dois eletrodos de titânio revestido com óxido de platina
3. Modelo híbrido (Dissolução Catódica)– modelo proposto no presente trabalho, utilizando eletrodos de alumínio e óxido de platina.

O modelo híbrido de eletro-oxidação com coagulação foi estudado utilizando o eletrodo inerte (Ti/PtO₂) no anodo e o eletrodo de alumínio no catodo. Os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições operacionais da etapa anterior, porém com duração total de 30 minutos, com coletas em 2,5; 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de experimento.

Figura 9: Configuração das células eletrolíticas nos experimentos de comparação



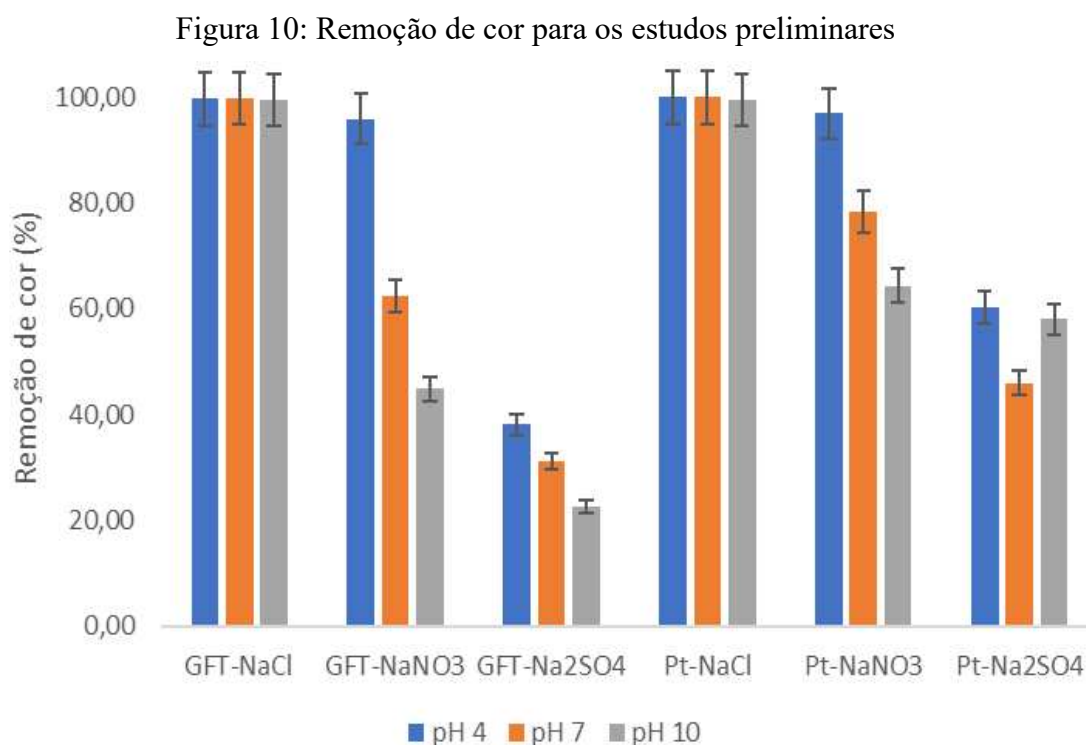
Fonte: autor.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa 1: Testes Preliminares

4.1.1 Remoção de cor

Durante as análises de remoção de cor, os melhores resultados foram observados durante os experimentos com cloreto de sódio como eletrólito de suporte (GFT-NaCl e Pt-NaCl), apresentando entre 99 e 100% de remoção para todas as faixas de pH estudadas. Em seguida, foi observada como segundo melhor eletrólito de suporte o nitrato de sódio, apresentando melhores remoções em condições ácidas (pH inicial igual a 4), seguido do sulfato de sódio como eletrólito menos eficiente. A remoção de cor pode ser observada na Figura 10.

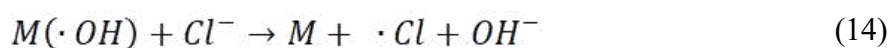
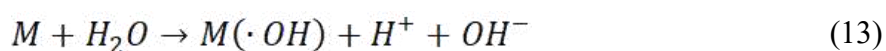


Fonte: autor.

A maior eficiência de remoção de cor com o uso de cloreto de sódio como eletrólito de suporte se deve à ação das espécies ativas de cloro geradas no anodo. As espécies geradas são capazes de degradar o grupo cromóforo do corante e remover o aspecto de cor do efluente, porém, não necessariamente a remoção de cor tem relação com a purificação da água ou mineralização das moléculas do poluente (MOUEDHEN, G. et al, 2008; LEE, Woo-Jin;

PYUN, Su-Il; 2000). Existem mecanismos das espécies de cloro capazes de causar a conversão das moléculas orgânicas em CO₂, H₂O e sais inorgânicos, como o equilíbrio de hipoclorito e ácido hipocloroso, no entanto, estas espécies são geradas apenas em condições mais específicas. Como regra, a ação das espécies de cloro causa apenas a degradação parcial das moléculas, sendo a etapa de cloração utilizada apenas em oxidação tradicional, na etapa de desinfecção (PERIYASAMY; MUTHUCHAMY, 2018). A geração das espécies ativas de cloro pode ser observada nas equações 13, 14, 15 e 16.

Reações com espécies ativas de cloro



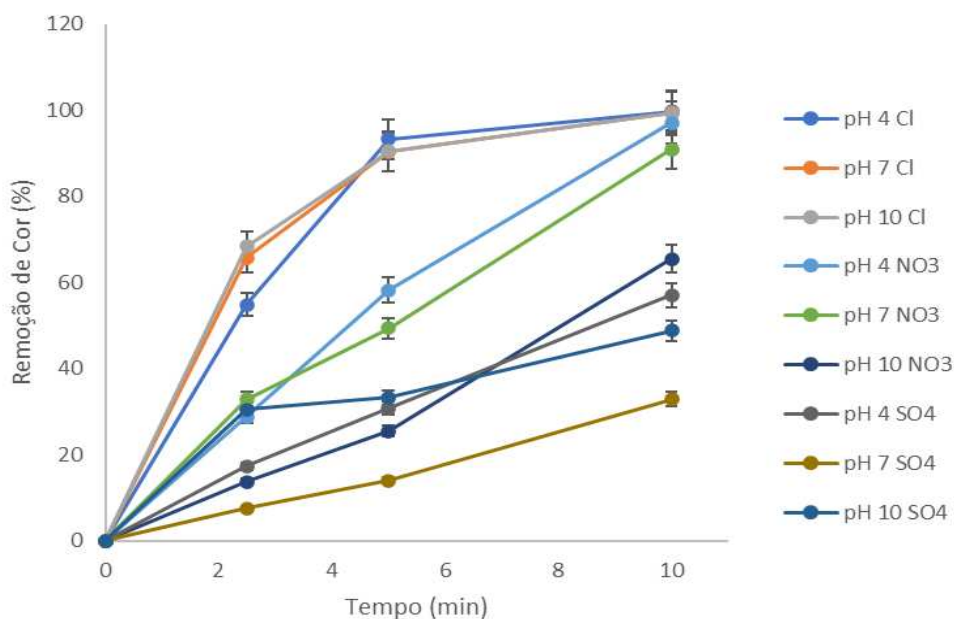
Foi observado também o melhor desempenho do método em pH mais ácido (pH=4), seguido do pH neutro (pH=7) e do pH básico (pH=10). Este fenômeno é explicado na literatura pela maior intensidade da reação de evolução do oxigênio na eletro-oxidação em condições mais ácidas, a geração de oxigênio é em grande parte responsável pelas demais reações secundárias de oxidação das espécies, portanto o aumento da intensidade desta reação é determinante para a melhor eficácia do método (CHEN; CHEN; YUE, 2000, MARTINEZ-HUITLE; FERRO 2006; ROCHA *et al* 2014). A reação de evolução do oxigênio (equação 17) ocorre no anodo da célula eletrolítica.



A respeito do efeito do anodo no processo, partindo de uma análise da remoção de cor ao longo do tempo de experimento, pode-se perceber maior velocidade de remoção com o uso do eletrodo de platina, principalmente quando analisados os experimentos com eletrólitos de cloreto. Este comportamento pode ser justificado pelo maior potencial de evolução de oxigênio da platina em relação ao eletrodo de grafite, este parâmetro é responsável pela maior cinética de geração de espécies oxidantes do eletrodo, e consequentemente da maior taxa de oxidação das moléculas de corantes (COMNINELLIS, 1994; MARTINEZ-HUITLE, FERRO, 2006; GARCIA-SEGURA *et al*, 2018) . A cinética de remoção de cor pode ser observada na

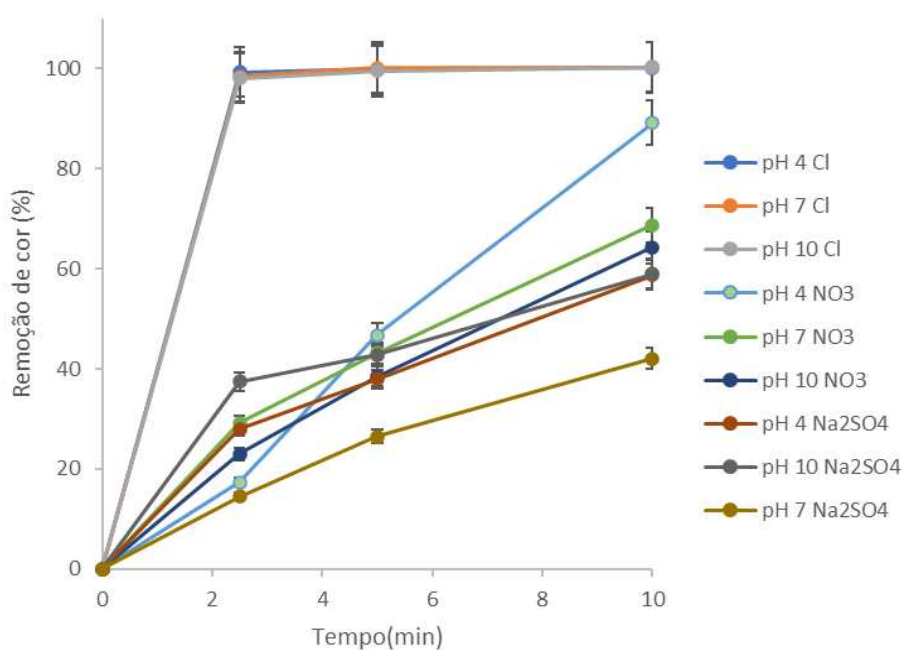
figura 11 para os experimentos com anodos de grafite e na figura 12 para os experimentos com anodos de platina, percebe-se que aos 2,5 minutos a cor já atinge aproximadamente 100% de remoção com o eletrodo de platina, comportamento que não ocorre com o uso do eletrodo de grafite.

Figura 11: Remoção de cor com eletrodo de grafite (GFT)



Fonte: autor.

Figura 12: Remoção de cor com eletrodo de titânio revestido com óxido de platina (Ti/PtO₂)

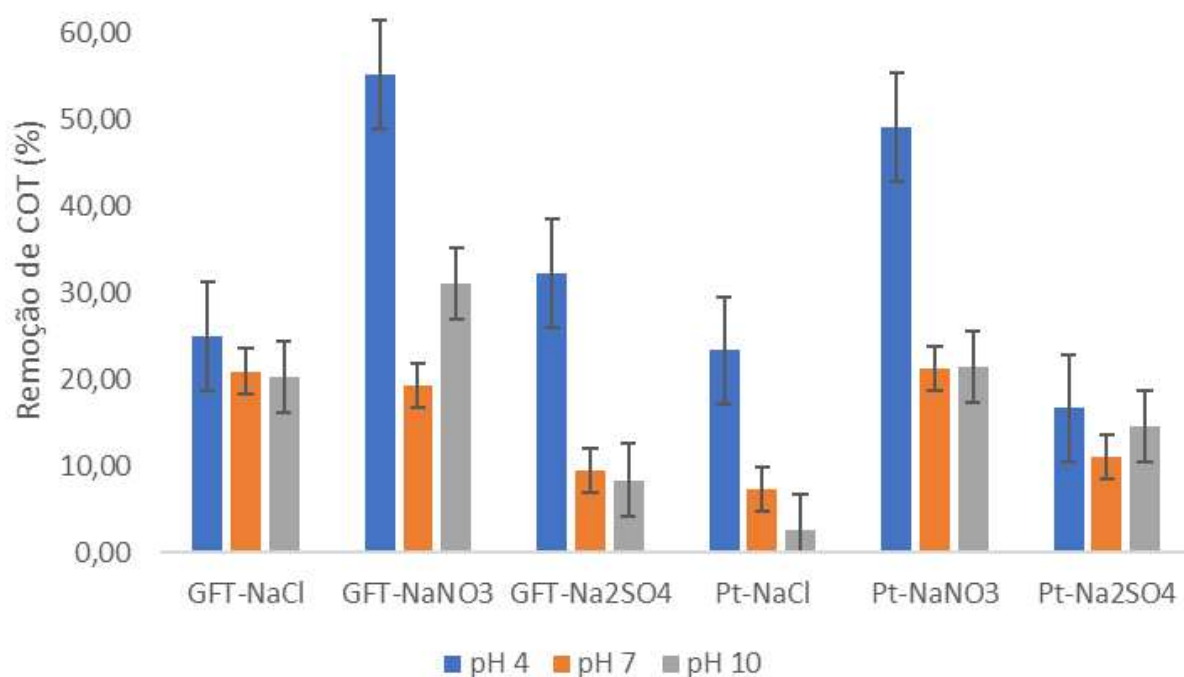


Fonte: autor.

4.1.2 Remoção de Carbono Orgânico Total (COT)

Quanto à remoção COT, a melhor condição foi obtida utilizando o anodo de grafite, pH inicial igual a 4 e nitrato de sódio como eletrólito de suporte (GFT- NaNO_3 em pH inicial igual a 4). Inicialmente, é importante observar que as condições ótimas para a remoção de carbono orgânico são diferentes das condições de remoção de cor, isto significa que a degradação causada pelas espécies de cloro de fato não chegou a promover a mineralização do poluente, já que a remoção da matéria orgânica com o uso de cloreto de sódio se mostrou baixa: em torno de 25% em pH inicial ácido. Os resultados de remoção de COT podem ser observados na Figura 13.

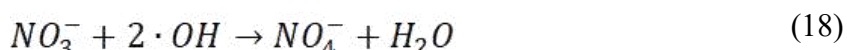
Figura 13: Remoção de COT



Fonte: autor.

Inicialmente, acreditou-se que os melhores resultados de remoção com o uso de nitrato como eletrólito aconteciam devido a interações entre o ânion e a superfície dos catodos, promovendo corrosões por diferentes mecanismos. Esta hipótese foi descartada com base na análise da morfologia e composição química da superfície dos eletrodos, que se mostrou semelhante para os três sais testados, as análises de MEV e EDS dos catodos de alumínio estão disponíveis respectivamente no ANEXO A e no ANEXO B.

Posteriormente a essa análise, estudos encontrados na literatura utilizando nitrato como eletrólito de suporte sugerem que este eletrólito é capaz de formar fortes espécies oxidantes com peroxinitrito NO_3^- e peroxinitrato NO_4^- (LI, CHURCH, 2018; BURSTEIN, ORGAN, 2005; CODDINGTON, HURST, LYMAR, 1999; ZHANG et al, 2019) dessa forma, a mineralização dos poluentes com o uso deste eletrólito é estimulada. Neste sentido, acredita-se que a divergência entre os resultados de remoção de cor e remoção de COT se explica pela facilidade das espécies ativas de cloro para degradar o grupo cromóforo das moléculas de corante, no entanto, estas espécies não possuem potencial para mineralizar completamente os poluentes. Por outro lado, as fortes espécies oxidantes geradas por conta do uso do nitrato como eletrólito de suporte promovem a mineralização das espécies, proporcionando maior remoção de COT. As reações radicalares mencionadas estão ilustradas nas equações 18 e 19.



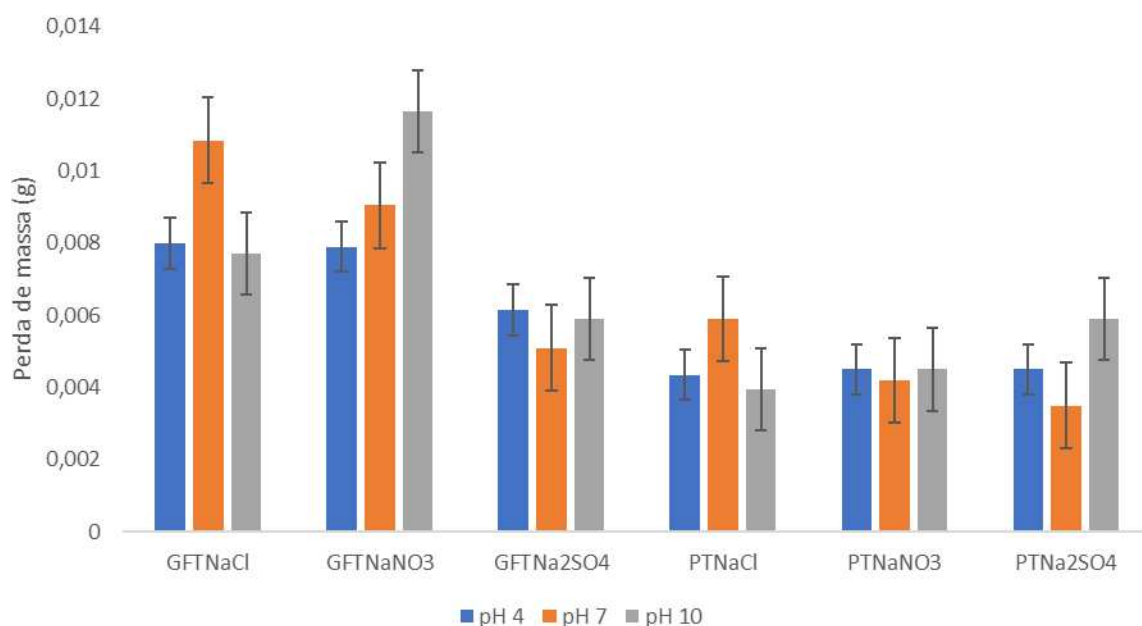
A maior eficiência de remoção com o uso do grafite como anodo também contradiz os resultados de remoção de cor. Este fenômeno pode ser justificado pela maior perda de massa do catodo de alumínio com o uso de grafite como eletrodo, levando a maior dosagem de coagulante no processo. Apesar do melhor resultado com o grafite, considerou-se que o desprendimento de sólidos do eletrodo, observado durante os experimentos, é prejudicial ao efluente, portanto, a escolha do eletrodo de platina como anodo ideal foi mais viável para aplicação.

4.1.3 Perda de massa do catodo

Observa-se a maior perda de massa do catodo com o uso do grafite como eletrodo (GFT) em relação ao eletrodo de titânio revestido com óxido de platina (Ti/PtO_2). O fator de empacotamento do grafite utilizado durante os experimentos promove a lenta dissolução da superfície do eletrodo, causando irregularidades que aumentam sua área superficial, o aumento de área superficial favorece a passagem de corrente entre os eletrodos (TICIANELLI, GONZALEZ, 2013). Portanto, acredita-se que este aumento de área

superficial neste caso foi responsável pela maior intensidade no processo eletroquímico, causando uma dissolução mais intensa do catodo. Consequentemente, a dosagem de alumínio para a solução foi intensificada, gerando mais poli-hidróxidos metálicos para a coagulação, hipótese que confirma os resultados de maior remoção de COT com o eletrodo de grafite. A perda de massa dos catodos pode ser observada na Figura 14.

Figura 14: Perda de massa dos catodos



Fonte: autor.

4.2 Etapa 2: Comparação

Observando os resultados na etapa de testes preliminares, foram obtidos os seguintes pontos ótimos para o processo híbrido estudado: pH inicial igual a 4, nitrato de sódio como eletrólito de suporte e anodo de Ti/PtO₂. Os testes mostrados nesta etapa foram conduzidos nestas condições, com exceção dos eletrodos, que alternaram sua configuração conforme a técnica estudada, como foi mostrado na metodologia.

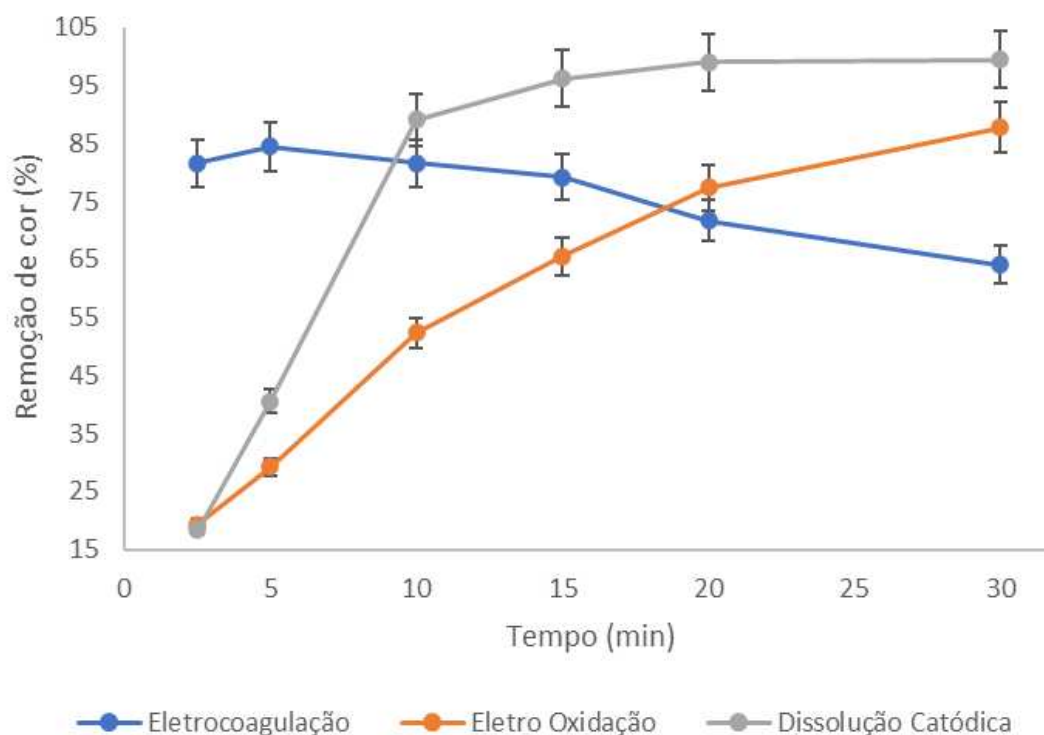
4.2.1 Remoção de cor

Durante os primeiros cinco minutos de processo, observa-se o aumento drástico da remoção com o uso do processo de eletrocoagulação, no entanto, percebe-se a estagnação deste índice nos minutos seguintes, seguido da queda de remoção até o final do experimento.

Esse efeito pode ser explicado pelo excesso de dosagem de coagulantes durante o processo, a densidade de corrente utilizada 80 mA/cm^2 é relativamente elevada para o processo em comparação com outros trabalhos na literatura (BUTLER *et al*, 2011; SHAHEDI *et al*, 2020; GARCIA-SEGURA, OCON, CHONG, 2018). O efeito da dosagem excessiva de alumínio provoca a redissolução do corante na solução, atrapalhando os mecanismos de coagulação e poluindo a matriz com hidróxidos metálicos precipitados (PAVANELLI, 2001).

Outra justificativa para a estagnação da remoção durante o processo de eletrocoagulação pode ser encontrada pelo poder recalcitrante do corante Red Remanzol 133%, sendo um composto de difícil remoção por processos primários (RIBEIRO *et al*, 2014; MACHADO, 2007). A comparação da remoção de cor para os processos pode ser observada na figura 15.

Figura 15: Percentual de remoção de cor para os processos de EC, EO e DC.

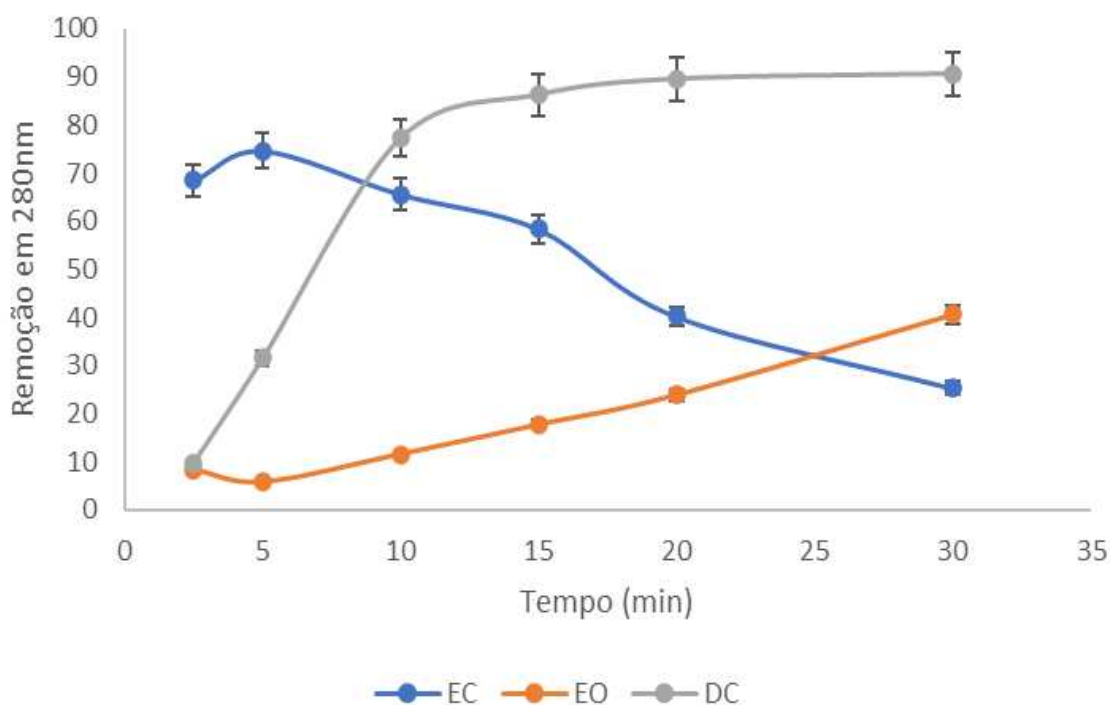


Fonte: autor.

Com relação ao processo híbrido de dissolução catódica (DC), foi observada a remoção de 99,5% da cor presente no efluente ao final dos 30 minutos de experimento, resultado este superior ao resultado final do processo de EO e EC, com 87,7% e 64,1% de remoção, respectivamente.

Com o objetivo de estudar o perfil de degradação dos compostos, foi realizada a varredura do espectro na região UV-VIS de 240 a 590 nm. Sabe-se que o pico de 518 nm da molécula do corante Red Remanzol RB 133% corresponde ao grupo cromóforo, o pico de 280 nanômetros é indicativo dos grupos aromáticos (CRISTINA DA SILVA, 2009). A figura 16 mostra a redução da absorbância no pico de 280 nm para os processos de EC e o processo híbrido DC, indicando que a cor removida corresponde não apenas à degradação do grupo cromóforo como também dos núcleos aromáticos, que podem ser removidos por mineralização ou eletrocoagulação.

Figura 16: Percentual de redução da absorbância no comprimento de onda de 280 nm

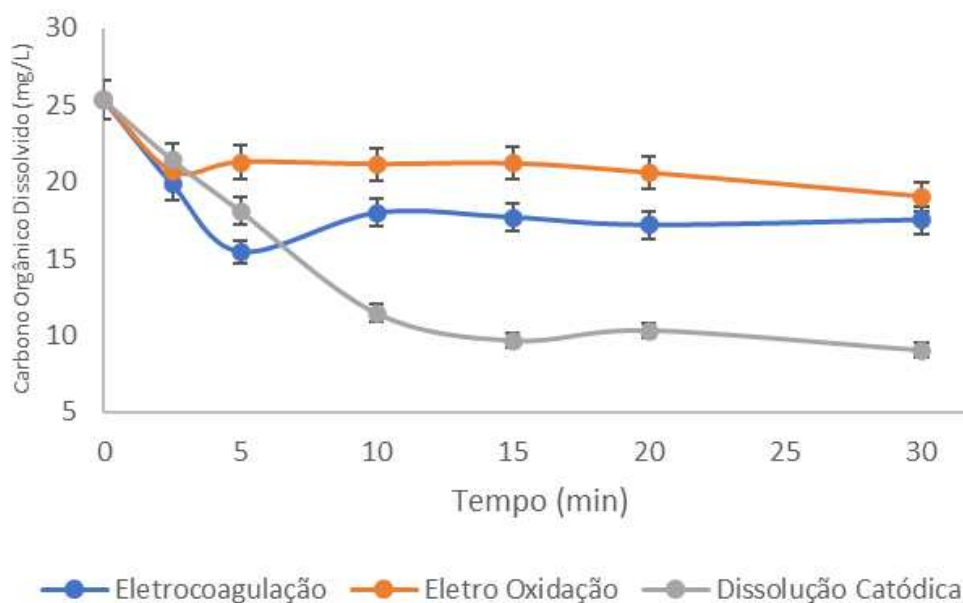


Fonte: autor.

4.2.2 Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Um comportamento similar ao observado na remoção de cor foi obtido nas análises de remoção de COD, de início, a remoção com o uso do processo de eletrocoagulação foi mais acentuada entre as três técnicas, no entanto, a partir dos cinco minutos de experimento há a estagnação da concentração de carbono na solução, finalizando o processo com apenas 32,29% de remoção, com uma concentração final de 18,53 mg/L. A remoção de COD pode ser observada na figura 17.

Figura 17: Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido



Fonte: autor.

O processo de eletro oxidação também proporcionou baixas remoções de matéria orgânica, estagnando a concentração de COD a partir dos cinco minutos, obtendo remoção final de 31,49% e 19,02 mg/L de carbono orgânico dissolvido. Os resultados insatisfatórios deste processo se devem principalmente a dois fatores: o potencial de oxidação do anodo utilizado e o tempo de experimento. O eletrodo de Ti/PtO_2 atua principalmente através da oxidação indireta, gerando espécies oxidantes para promover a reação secundária da molécula do poluente, por via de regra, este mecanismo não é capaz de realizar a combustão total do poluentes, mas sua simples degradação. Quanto ao tempo de experimento, a eletro oxidação possui uma cinética diferente da eletrocoagulação, necessitando de tempos de detenção mais elevados para mostrar seu potencial, da ordem de horas de tratamento ao invés de apenas minutos, portanto, o processo pode ter sido prejudicado pelo curto tempo empregado no procedimento experimental (GARCIA-SEGURA, OCON, CHONG, 2018; MARTÍNEZ-HUITLE, PANIZZA 2018).

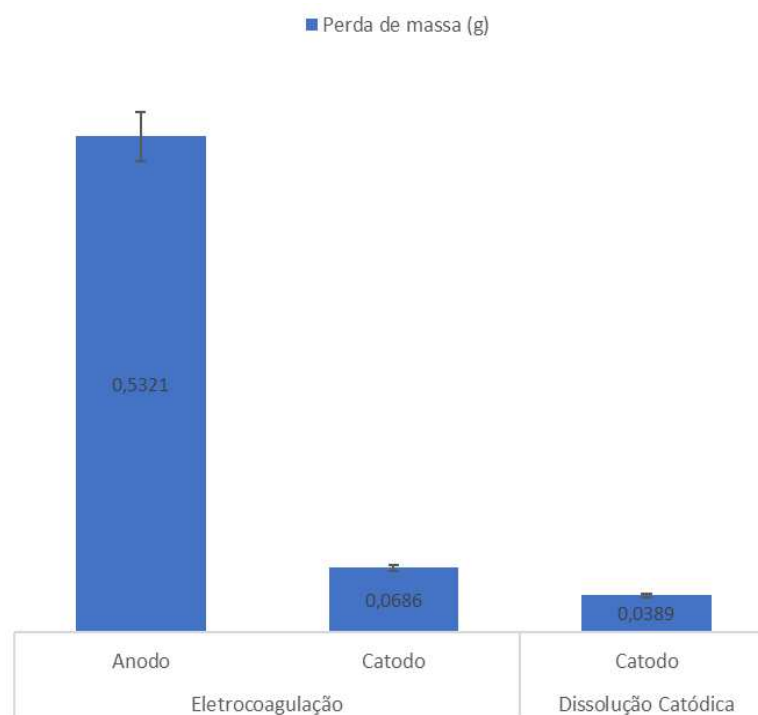
Os melhores resultados de remoção de COD foram observados com o uso da técnica híbrida de dissolução catódica, promovendo a remoção de 74,68% do carbono orgânico e obtendo uma concentração final de 6,93 mg/L, compatível com a concentração observada em águas superficiais da região metropolitana de Fortaleza (DE OLIVEIRA, 2020). A alta eficiência da técnica pode ser uma confirmação da hipótese de que a combinação dos mecanismos dos dois métodos empregados (oxidação e coagulação) atua de forma complementar para promover o tratamento do efluente da matriz. Nesse contexto, os melhores

resultados dentro das condições estudadas são um indício do potencial da técnica híbrida, proposta no presente trabalho, em relação às demais técnicas já amplamente conhecidas na literatura (eletrocoagulação e eletro oxidação).

4.2.3 Perda de massa

A análise de perda de massa dos catodos proporcionou um melhor entendimento da proporção entre a dosagem de alumínio entre as técnicas estudadas. Somado a isso, a observação desse parâmetro confirmou que a dissolução do catodo não só ocorre também na eletrocoagulação como é ainda mais intenso durante esse processo. A possível explicação para a maior intensidade dessa dissolução pode ser o aumento da área superficial do eletrodo com a corrosão anódica, fenômeno semelhante ao que ocorre com o grafite, como foi anteriormente explicado (TICIANELLI, GONZALEZ, 2013). A perda de massa dos catodos para o processo de eletrocoagulação e de dissolução catódica, decorrida em razão da corrosão do anodo (apenas na eletrocoagulação) e do aumento do pH na zona de difusão do catodo, pode ser observada na Figura 18.

Figura 18: Perda de massa dos eletrodos.



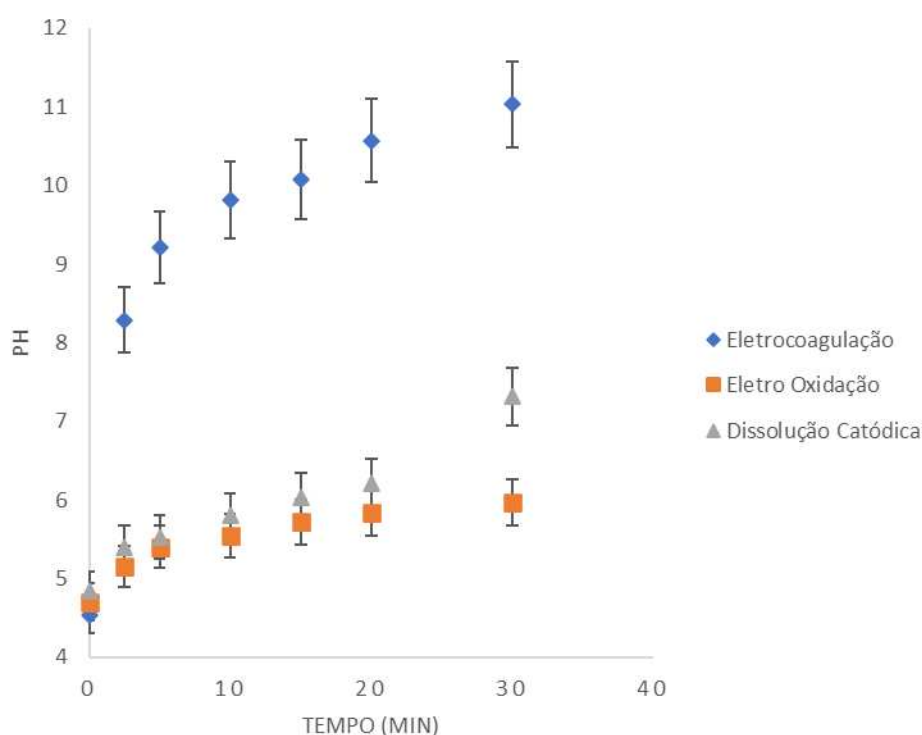
Fonte: autor.

Observa-se a perda de $0,5321+0,0686=0,6007$ gramas de alumínio somando as perdas anódica e catódica durante o processo de eletrocoagulação, enquanto o processo de dissolução catódica promoveu apenas a perda de 0,0389 gramas de alumínio, percebendo uma dosagem 15,44 vezes maior no processo de eletrocoagulação.

4.2.4 Variação de pH

A alta dosagem de coagulantes na solução é responsável pelo aumento acentuado do pH durante o processo de eletrocoagulação. A geração de hidróxidos e de gases pelas reações eletrolíticas torna rapidamente o meio básico, fenômeno que não acontece durante o processo de eletro oxidação (CHEN, CHEN, YUE, 2000; MOUEDHEN, G. et al, 2008) . Este comportamento é ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Variação de pH



Fonte: autor.

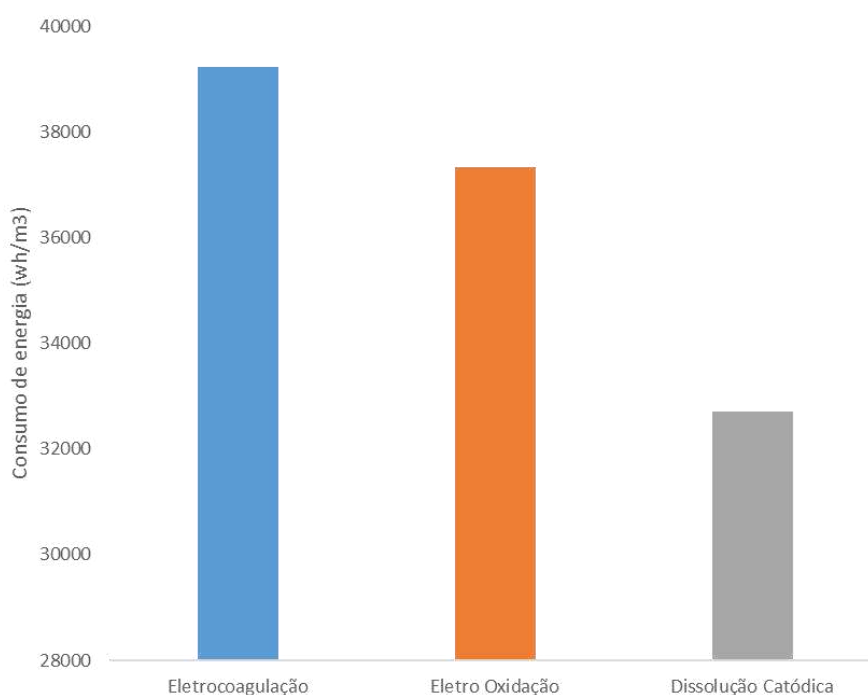
A combinação das técnicas no processo de dissolução catódica proporciona o aumento moderado do pH da solução, realizando a neutralização ao finalizar o experimento com o pH próximo a 7. Este comportamento também foi observado nos demais experimentos preliminares, inclusive em diferentes condições de pH inicial, mostrando uma tendência de

neutralização da solução, esta tendência é mostrada gráfico do Anexo C, avaliando a variação de pH.

4.2.5 Consumo de energia

A comparação do gasto energético entre as três técnicas mostrou mais uma vantagem para o método híbrido, obtendo consumo cerca de 16% menor em relação ao processo de eletrocoagulação. Acredita-se que o comportamento é justificado pela natureza dos eletrodos utilizados, a configuração envolvendo o processo de dissolução catódica pode favorecer o processo eletroquímico reduzindo a necessidade de aplicação de uma tensão maior. O material utilizado como eletrodo é determinante para o consumo energético, pois a resistência à passagem de energia e os efeitos de polarização variam de acordo com a morfologia e o tipo de metal presente (TICIANELLI, GONZALEZ, 2013).

Figura 20: Consumo de energia



Fonte: autor.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho proporcionou com sucesso um avanço no entendimento do fenômeno de dissolução catódica e a sua aplicação no tratamento de efluentes. Foi proposto e estudado o método híbrido de eletrocoagulação e eletro-oxidação, analisou-se os efeitos das condições operacionais do processo e foi constatada a condição ótima dentro das condições estudadas com pH 4, anodo de titânio revestido com óxido de platina e nitrato de sódio como eletrólito de suporte.

Foram obtidos melhores resultados de consumo energético, com gasto 16% menor que os demais métodos estudados, e de consumo dos eletrodos, com perda de massa cerca de 15,44 vezes menor em comparação com a eletrocoagulação. Constatou-se ainda a vantagem do método híbrido proposto no trabalho em relação aos métodos de eletrocoagulação e eletro oxidação, mostrando melhores desempenhos de remoção dos poluentes da indústria têxtil, obtendo 100% de remoção de cor e 69,71% de remoção de COD ao final de 30 minutos de tratamento.

6 PERSPECTIVAS

Para a melhor compreensão da técnica proposta e desenvolvimento para aplicação industrial, é interessante o desenvolvimento dos seguintes estudos:

- Comparação com outras técnicas de tratamento de água como técnicas biológicas e físico-químicas, incluindo análises de viabilidade econômica
- Variação da densidade de corrente e do tempo de detenção hidráulica, procurando sintonia entre os métodos empregados
- Uso de eletrodos com maior potencial de oxidação
- Testes em diferentes matrizes de efluentes industriais e águas de abastecimento
- Estudo da degradação dos compostos orgânicos, visando analisar a toxicidade dos subprodutos.

7 REFERÊNCIAS

ASHBY, Michael F.; JONES, David RH. Engineering Materials. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). Perfil do Setor – Dados Gerais do setor referentes a 2017. São Paulo. ABIT, 2018.

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

AMAZONAS, Á. A et al ; "EFEITO DO CATODO DE ALUMÍNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL POR ELETRO-OXIDAÇÃO/ELETROCOAGULAÇÃO", In: . São Paulo: Blucher, p. 4420-4423, 2018.

AMIRTHARAJAH, Appiah; MILLS, Kirk M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal-American Water Works Association**, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982.

BAIRD, C., **Química Ambiental**, 2. ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

BALBINOT, E. Eletrocoagulação No Tratamento De Efluentes Da Filetagem De Pescado. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

Boukerche, I., et al. "Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions." *Corrosion Science* 78, p. 343-352. (2014)

BRANCO, Samuel Murgel. Água: origem, uso e preservação. 4. ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1993.

Bredig, G., F. Haber. "Ueber Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom." *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 31.3. 2741-2752. (1898).

BURSTEIN, G. T.; ORGAN, R. M. Repassivation and pitting of freshly generated aluminium

surfaces in acidic nitrate solution. **Corrosion science**, v. 47, n. 12, p. 2932-2955, 2005.

BUTLER, Erick et al. Electrocoagulation in wastewater treatment. **Water**, v. 3, n. 2, p. 495-525, 2011

CALDWELL, B. P.; ALBANO, V. J. Rate of solution of zinc and aluminum while cathodic. **Transactions of The Electrochemical Society**, v. 76, n. 1, p. 271, 1939

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. **São Paulo: Engenho**, p. 2423-2428, 2009.

CODDINGTON, John W.; HURST, James K.; LYMAR, Sergei V. Hydroxyl radical formation during peroxynitrous acid decomposition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 11, p. 2438-2443, 1999.

COMNINELLIS, Christos et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008

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

CHAPLIN, Brian P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1182-1203, 2014.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CHEN, Xueming; CHEN, Guohua; YUE, Po Lock. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and purification technology**, v. 19, n. 1-2, p. 65-76, 2000.

Cristina da Silva, Lêda; Lins da Silva, Valdinete. Estudo da remoção e degradação dos corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de Processos Oxidativos Avançados. 2009. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

Despić, A. R., et al. "Abnormal yields of hydrogen and the mechanism of its evolution during cathodic polarization of aluminium." *Electrochimica Acta* 35, 11-12, p. 1743-1746 (1990)

DE OLIVEIRA, André Gadelha et al. Removal of natural organic matter from aqueous solutions using electrocoagulation pulsed current: optimization using response surface methodology. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 1, p. 56-66, 2020.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: Abes, 1993

DEWIL, Raf et al. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

Garcia-Segura, Sergi, Joey D. Ocon, and Meng Nan Chong. "Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review." *Process Safety and Environmental Protection* 113, p. 48-67 (2018)

GIORDANO, Gandhi et al. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, p. 1-84, 2004.

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

JO, Chang Hyun; DIETRICH, Andrea M.; TANKO, James M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation

process. **Water research**, v. 45, n. 8, p. 2507-2516, 2011.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

LEE, Woo-Jin; PYUN, Su-Il. Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution. **Electrochimica acta**, v. 45, n. 12, p. 1901-1910, 2000.

Li, Shengyi, and Benjamin C. Church. "Effects of sulfate and nitrate anions on aluminum corrosion in slightly alkaline solution." *Applied Surface Science* 440. 861-872 (2018).

MACHADO, L.L. Utilização de Compósito de Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

MARSHALL, Aaron T.; HERRITSCH, Alfred. Understanding how the oxygen evolution reaction kinetics influences electrochemical wastewater oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 448-458, 2018.

MARTINEZ-HUITLE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; PANIZZA, Marco. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 62-71, 2018.

MIKLOS, David B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC)-science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 29-41, 2001.

MOON, S.-M.; PYUN, S.-I. The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 39, n. 2, p. 399-408, 1997

MORALI, E. K; UZAL, N; YETIS, U. Ozonation pre and post-treatment of denim textile mill effluents: Effect of cleaner production measures. *Journal of Cleaner Production*, v.137, p.1-9, 2016.

MOUEDHEN, G. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 1, p. 124-135, 2008.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons, 2007.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P.A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, p. 206 – 214, 2001.

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

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PERIYASAMY, Selvendiran; MUTHUCHAMY, Muthukumar. Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: effect of pH, electrolyte concentration and current density. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 6, p. 7358-7367, 2018.

PICARD, Thibaut, et al. "Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes." *Journal of Environmental Monitoring* 2.1, p. 77-80. (2000).

RIBEIRO, Jefferson Pereira et al. ESTUDO DO EFEITO DOS ÂNIONS NA

DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133% POR H₂O₂/UV. **Holos Environment**, v. 14, n. 1, p. 62-72, 2014.

ROBINSON, Tim et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROCHA, JH Bezerra et al. Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 419-426, 2014

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, p. 1-12, july 2012

SERRANO, Karine Groenen. Indirect electrochemical oxidation using hydroxyl radical, active chlorine, and peroxodisulfate. In: **Electrochemical water and wastewater treatment**. Butterworth-Heinemann, 2018. p. 133-164

SHAHEDI, A. et al. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. **Current opinion in electrochemistry**, v. 22, p. 154-169, 2020

TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

Tran, T. T. M., Bernard Tribollet, and E. M. M. Sutter. "New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods." *Electrochimica Acta* 216. p. 58-67 (2016)

UENO, Tomohiro; AZUMI, Kazuhisa; SEO, Masahiro. Study of cathodic dissolution of an aluminum wire electrode using ac resistometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, p. 97-104, 2003.

WIMMER, A.C.S. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica 195f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. (2007)

ZHANG, Chunyong et al. The role of nitrite in electrocatalytic oxidation of phenol: An unexpected nitration process relevant to groundwater remediation with boron-doped diamond electrode. **Journal of hazardous materials**, v. 373, p. 547-557, 2019.

Zhang, Chunyong, et al. "New insights into the relationship between anode material, supporting electrolyte and applied current density in anodic oxidation processes." *Electrochimica Acta* 229 (2017): 55-64.

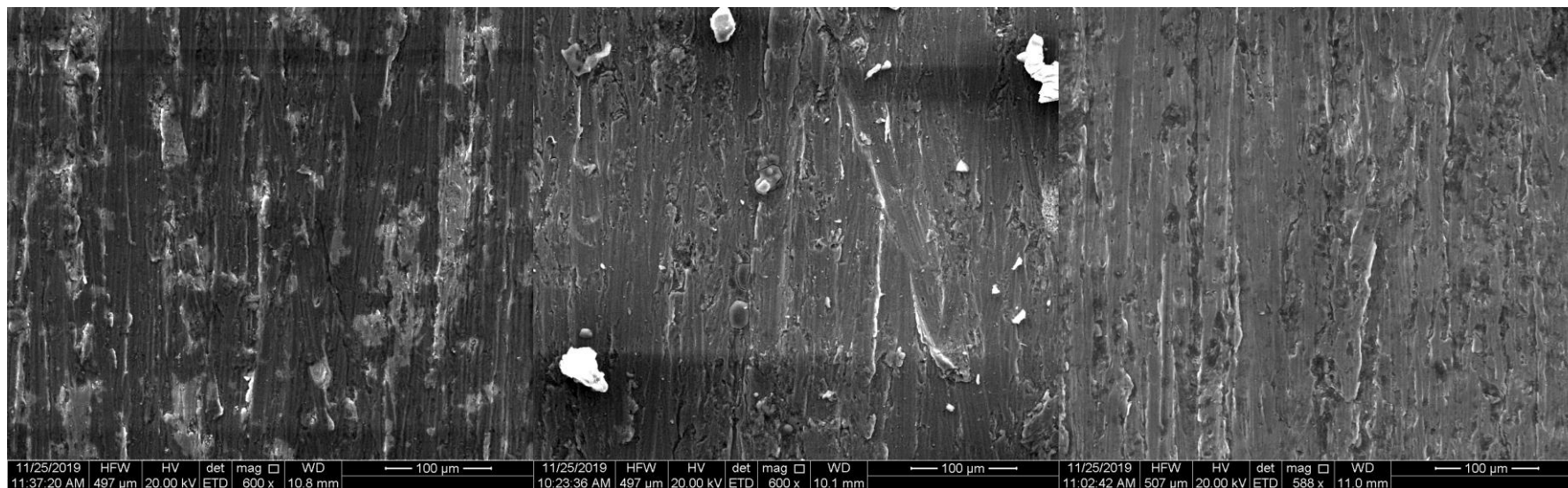
Figuras

Figura 1: <https://tratamentodeagua.com.br/filtro-prensa-no-tratamento-de-agua-e-e%E1%AC%82uentes/> (Acesso em 30/07/2021)

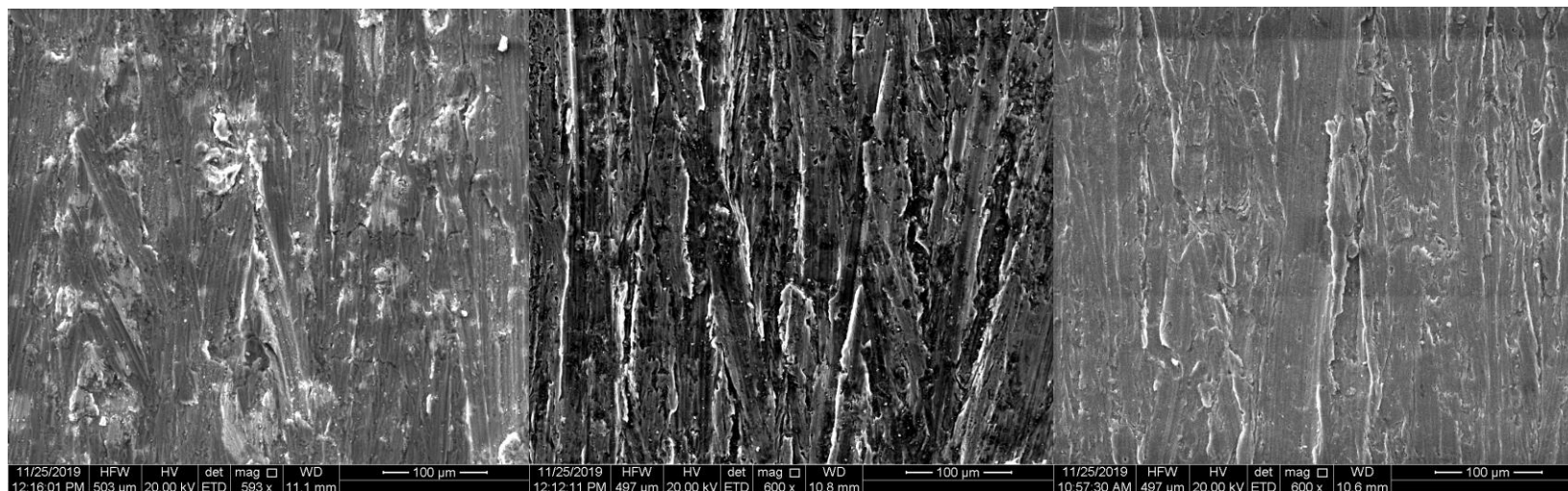
Figura 2: <https://www.hoganas.com/en/business-areas/water-treatment/industrial-wastewater/how-it-works/> (Acesso em 15/09/2018)

Anexo A – Microscopia Eletrônica de Varredura dos catodos na fase preliminar (anodo de Pt)

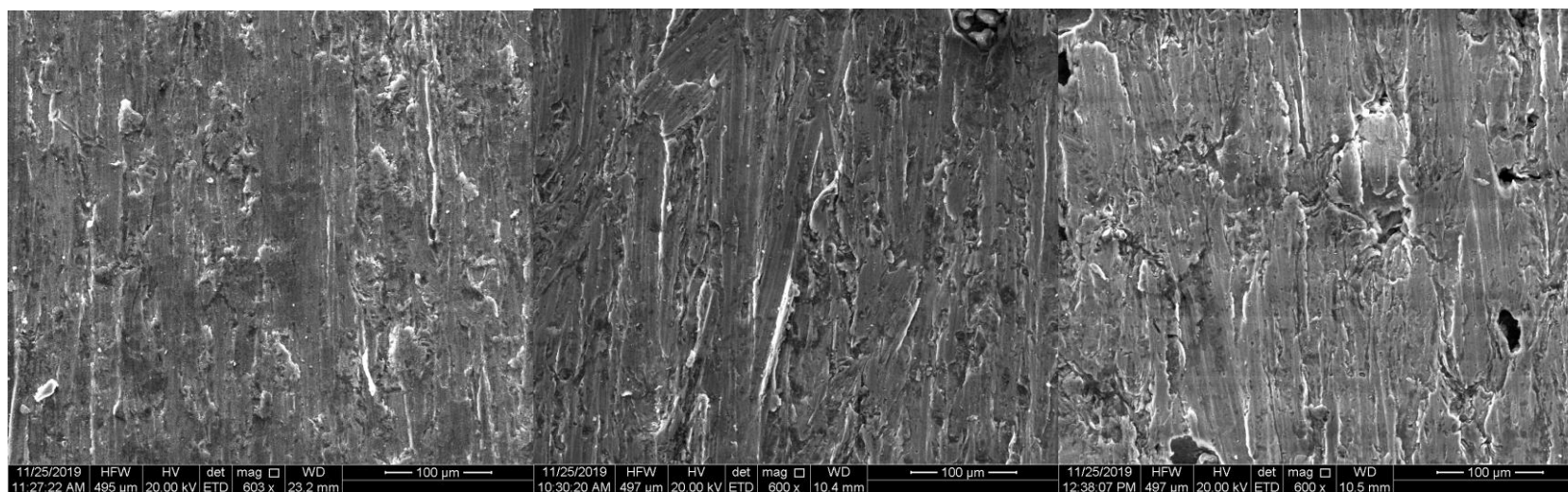
NaCl-Da esquerda para a direita: pH 4; pH 7 e pH 10.



NaNO_3 -Da esquerda para a direita: pH 4; pH 7 e pH 10.

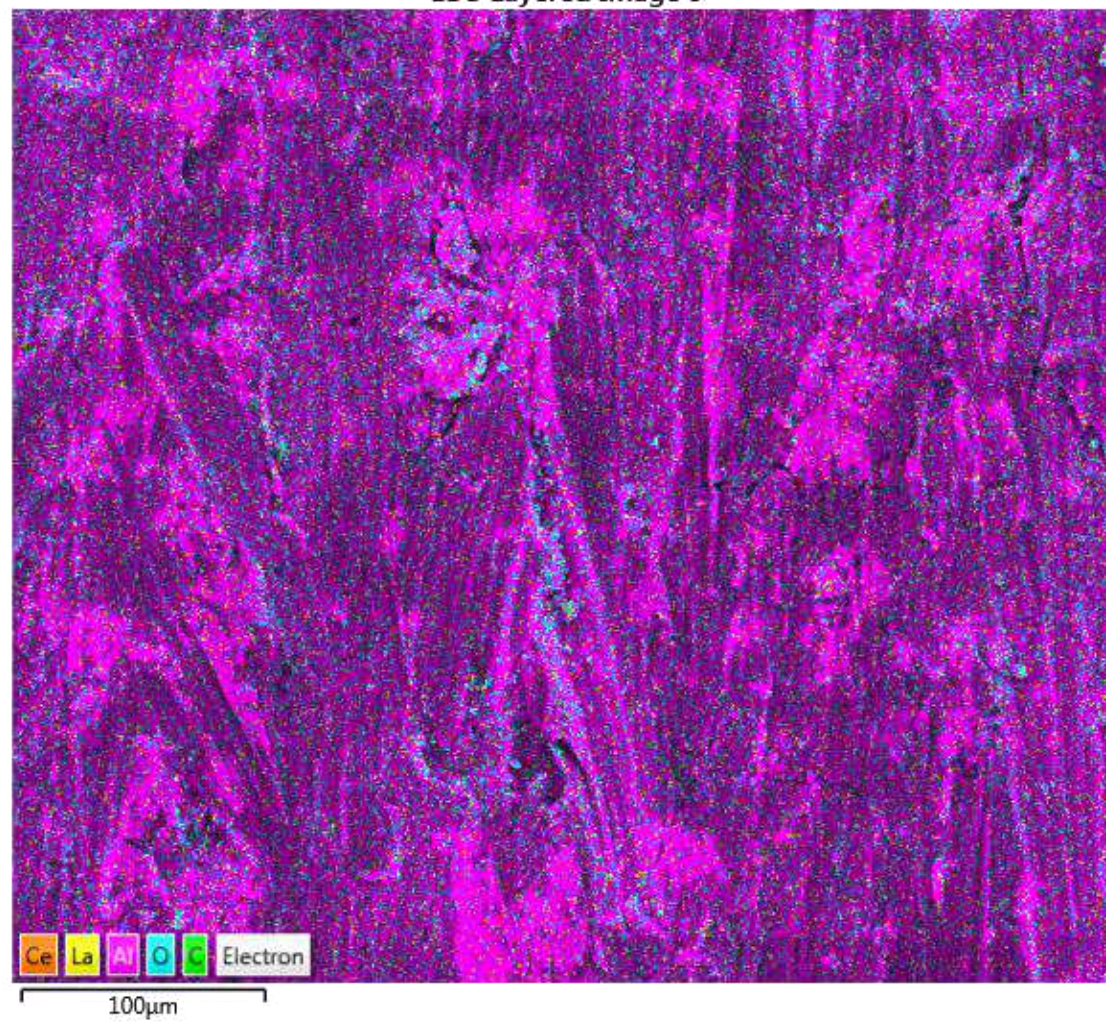


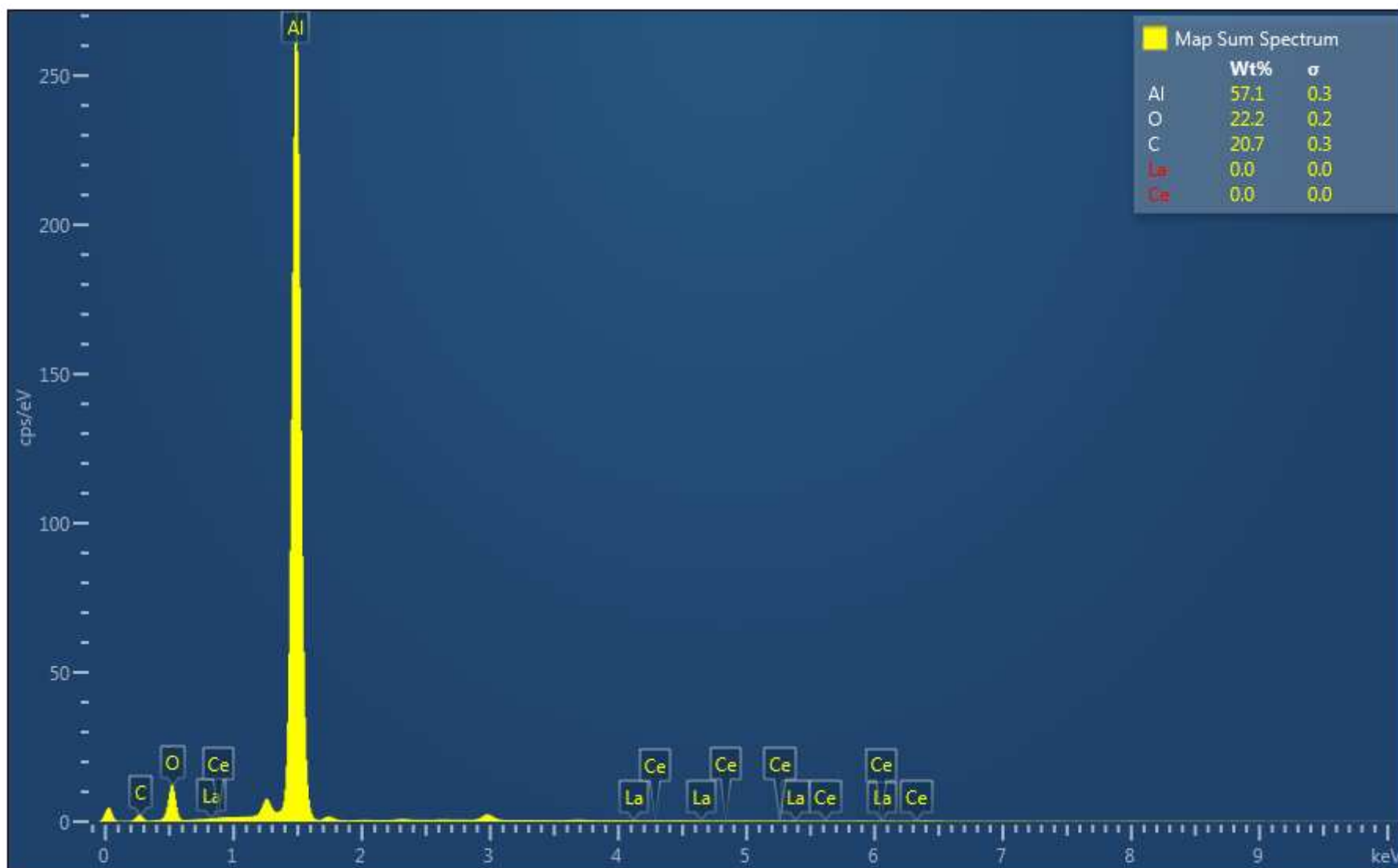
Na_2SO_4 -Da esquerda para a direita: pH 4; pH 7 e pH 10.



Anexo B- EDS para o catodo do experimento Pt- NaNO_3 em pH ácido (pH=4)

EDS Layered Image 9





Anexo C – Variação de pH nos experimentos de otimização

