UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
UNIOESTE CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

UTILIZAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

PAULO SERGIO THEODORO

TOLEDO - PR
2010

PAULO SERGIO THEODORO

UTILIZAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando R.Espinoza Quiñones
Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

TOLEDO-PR
2010

Catalogação na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Theodoro, Paulo Sergio
T388u Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica / Paulo Sergio Theodoro. -- Toledo, PR : [s. n.], 2010.
112 f.

Orientador: Drº Fernando R. Espinosa Quiñones
Co-orientador: Drº. Aparecido Nivaldo Módenes
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química 2. Efluentes industriais - Tratamento 3. Indústria galvânica – Tratamento de efluentes 4. Eletrocoagulação 5. Águas residuais - Purificação 6. Metais pesados - Remoção 7. Resíduos industriais – Galvanoplastia I. Espinosa Quiñones , Fernando R. Or.. II. Módenes, Aparecido Nivaldo, Or.. III. T.

CDD 20. ed. 660.284245
628.43

A Deus, a minha esposa Joseane a minhas filhas Taylla e Taynara, minha mãe Arnalda e toda minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Altíssimo por tudo.
À minha esposa Joseane pelos incentivos e compreensão.
À minha mãe Arnalda pelos conselhos e incentivos.
Aos meus irmãos e irmãs e toda a família pela presença, amizade e companheirismo.
À Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Ao Laboratório Nacional de Luz Sincronton (LNLS)
Ao Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones pela orientação e ensinamentos.
Ao Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela co-orientação, conselhos e dedicação ao curso.
Aos meus amigos de trabalho Deoclecio e Juliana pela amizade, incentivo e contribuição e a todos os funcionários da Unioeste que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.
À Ana Paula de Oliveira pelo auxilio e ajuda com as atividades do laboratório.
Aos amigos acadêmicos do mestrado em Engenharia Química, pelas alegrias e conhecimentos compartilhados.
A todos os professores do mestrado em Engenharia Química que deram sua contribuição na minha formação.
À Cleusa, secretaria do curso de mestrado em Engenharia Química pelas datas lembradas e toda ajuda com os papeis.

Tudo posso naquele que
me fortalece
Fl. 4,13

THEODORO, Paulo Sergio. Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria galvânica. 2010. Dissertação submetida para o grau de Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo remover os poluentes de um efluente de galvanização, de modo a reduzir o impacto ambiental dos efluentes da indústria galvânica. Para a remoção dos poluentes, orgânicos e inorgânicos, gerado nos processos de galvanização foi aplicada a eletrocoagulação (EC) em escala de laboratório utilizando eletrodos de ferro. Foi construído um reator de EC, constituído por um recipiente cônico com capacidade de 1,5 L e um eletrodo de ferro montado firmemente com seis placas de ferro, que foram dispostas paralelamente com uma distância de 1(um) centímetro, operado em modo mono-polar. O sistema de agitação mecânico foi construído com duas pás de geometria cilíndrica de 2,7 cm e uma haste de 31,5 cm feito com material não condutor acoplado em um motor elétrico. Durante o experimento da EC foi utilizada uma área efetiva de 225 cm^2 do eletrodo. A fim de obter valores ideais do tempo de eletrolise, corrente elétrica, agitação e pH inicial do efluente, foi aplicado o planejamento estatístico composto central (DCCR) com fatorial 2^4+2X4 pontos axiais + 4 ponto centrais, totalizando 28 ensaios experimentais. Os valores aplicados as variáveis independentes foram de 0,3 a 3 A para a corrente, de 10 a 60 min. para o tempo de eletrolise, de 3 a 10 para o pH inicial e agitação como valores entre 50 e 300 rpm. Foram utilizadas como variáveis resposta os parâmetros físico químico tais como, a demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez, Sólidos totais e concentração dos metais Cr, Ni, Zn e Cu.Todos os parâmetros físico-químicos foram determinados através o Método Padrão para análise de água, enquanto que as concentrações dos metais foram determinadas através da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, (SR-TXRF). Utilizando o software Statistica, com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), os modelos preditos e os efeitos de interação entre as variáveis de operação do reator e as variáveis respostas foram avaliados, utilizando as curvas 3-D de superfície de resposta e a análise de variância. Com o planejamento fatorial foi obtido as seguintes condições ótimas de trabalho do reator, 35 minutos para o tempo de eletrolise, 170 rpm para a agitação, 2,2 A para a corrente elétrica e 6,5 para o pH. Nestas condições a remoção da cor e turbidez alcançaram 100%, outro valor

considerável foi a remoção em torno de 90% da DQO e sólidos totais. Além disso, uma remoção em torno de 99% de Zn e Cu também foi obtida, enquanto que para o Cr e Ni obteve-se uma remoção de 100%. Finalmente, os resultados da análise técnico-econômica mostraram o baixo custo obtido pelo tratamento, evidenciando claramente que o método da eletrocoagulação é muito promissor para aplicação industrial.

Palavras-chave: Eletrofloculação; efluente de indústria galvânica; planejamento experimental; parâmetros físico-químicos; metais

THEODORO, Paulo Sergio. Use of electrocoagulation in the treatment of wastewater from galvanizing industry. 2010. Dissertation submitted for master's degree of Chemical Engineering. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ABSTRACT

The aim of this work is devoted to reduction of the environmental impact of galvanic industry effluents. An electro-coagulation (EC) laboratory scale system using iron plates electrodes was studied for the removal of organic and inorganic pollutants as a by-product from the treatment of galvanic process based-platining industry. An EC reactor consisting of a 1,5 L conical container and a set of seven firmly assembled iron electrode plates, which were parallelly arranged to each other and electrically operated in mono-polar mode, was built. A 1.0 cm gap between the anode and cathode plates using a non-conducting horizontal support was chosen in order to operate the EC reactor in a low electrical current range. A long, electrical rotating cilindrical rotor, with 2,7cm blades at the end of it, made in non-conducting material, was used to turn mechanically the effluent around the rotor axis during the EC treatment. In addition, a 225 cm^2 active electrode surface area was kept during the whole EC experiments. In order to obtain optimal values of reaction time, electrical current, rotor angular velocity, and initial effluent pH, a central composite rotatable design (CCRD) was applied. A wide range of reaction time (10-60 min), electrical current (0.3-3.0 A), rotor angular velocity (50-300 rpm), and initial efluent pH (3-10) were used, performing a total of 28 runs with 2^4+2x4 axial points and 4 central points. Physico-chemical parameters such as chemical oxygen demand (COD), color, turbidity, total solids, and metals (Cr, Ni, Zn, and Cu) were used as response variables. The measurements of physico-chemical parameter and metal concentration values in non- and treated waste waters were carried out by applying the Standard Methodology and the Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (SR-TXRF) technique, respectively. Using the Statistica software, a 95%-significance level ($p<0.05$) of the predicted models and interaction effects between reactor operating variables on response variables were evaluated using 3-D response surface curves and analysis of variance. With the factorial design was obtained the following optimum conditions of the reactor, 35 minutes for the time of electrolysis, 170 rpm for agitation, 2.2 A for the electric current and 6.5 for pH. Under these conditions the removal of color and turbidity reached 100%, another considerable

value was the removal of around 90% of COD and total solids. Moreover, a removal of around 99% of Zn and Cu was obtained, whereas for Cr and Ni obtained a removal of 100%. Finally, the results of technical and economic analysis showed the cost obtained by the treatment, indicating clearly that the method of electro-coagulation is very promising for industrial application.

Key words: Electro-coagulation; galvanic industry effluent; experimental design; physico-chemical parameters; metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática do processo de separação por membranas _____ 12
Figura 2.2. Esquema do funcionamento do processo da osmose reversa no tratamento de efluente (CLARK, VIESSMAN & HAMMER,1977). _____ 13
Figura 2.3. Conceito de potencial zeta derivado da teoria de camada dupla difusa 16
Figura 2.4. Etapas principais envolvidas na coagulação pela eletroquímica assistida. (CAÑIZARES et.al., 2005). _____ 27
Figura 2.5. Esquema de um reator EC, escala de bancada, monopolar. _____ 27
Figura 2.6. Esquema de um reator de EC escala de bancada com eletrodos bipolares de conexões paralelas (MOLLAH, 2004). _____ 28
Figura 2.7. Diagrama esquemático de um reator de EC escala de bancada com eletrodo monopolar arranjado em paralelo (MOLLAH, 2004)._____ 29
Figura 2.8. Esquema de um reator de EC escala de bancada com eletrodos monopolar arranjado em serie (MOLLAH, 2004). _____ 29
Figura 2.9. Sistema de Fluorescência de raios X por reflexão total, utilizando detectores de estado sólido, monocromadores de raios X (TASCH, 2000)._____ 40
Figura 2.10. Sistema SR-TXRF na linha de luz D09-XRF do LNLS. (ESPINOZA-QUIÑONES, 2007)_____ 42
Figura 3.1 Esquema do reator de eletrocoagulação, nível de bancada. _____ 48
Figura 3.2. Sistemas de eletrodos monopolares do reator de eletrocoagulação. __ 50
Figura 4.1. Espectros típicos de TXRF, na região de 2 a 20 keV, usando um feixe monocromático de 17 keV. _____ 58
Figura 4.2. Espectro típico SR-TXRF de padrão multielementar para as séries K e L _____ 59
Figura 4.3. Curva de sensibilidade elementar SR-TXRF obtida para as linhas Kα. 60
Figura 4.4. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de níquel, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm._____ 73
Figura 4.5. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de Cromo, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em

175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm. 74
Figura 4.6. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de Zinco, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrólise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm. 75
Figura 4.7. Superfícies de resposta do percentual de remoção de Zinco, com as seguintes restrições: (a) tempo de eletrólise em 35 minutos e o pH inicial em 6,5; (b) tempo de eletrolise em 35 minutos e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm. 77
Figura 4.8. Superfícies de resposta do percentual de remoção dos sólidos totais, com as seguintes restrições: (a) tempo de eletrolise em 35 minutos e o pH inicial em 6,5; (b) tempo de eletrolise em 35 minutos e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm. 83
Figura 4.9**.** Superfície de resposta do percentual de remoção da turbidez, com as seguintes restrições: corrente em 2,2 A e a agitação em 175 rpm. 84
Figura 4.10. Superfícies de resposta do percentual de remoção da cor, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) agitação em 175 rpm e tempo de eletrólise em 35 minutos 85
Figura 4.11. Superfícies de resposta do percentual de remoção da DQO, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) agitação em 175 rpm e tempo de eletrolise em 35 minutos 87
Figura 4.12 Gráfico da porcentagem de remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função da agitação no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_3=2,22 A, q_4=6,5 88
Figura 4.13 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função da agitação no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min, q_3=2,22 A, q_4=6,5 89
Figura 4.14 Gráfico da porcentagem de Remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função da corrente elétrica no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_4=6,5. 90

Figura 4.15 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função da corrente elétrica no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_4=6,5. 91
Figura 4.16 Gráfico da percentagem de Remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função do pH inicial do efluente no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_3=2,2 A. 92
Figura 4.17 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função do pH inicial do efluente, no processo de eletrocoagulação, nas condições: q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_3=2,2 A. 93
Figura 4.18. Percentagem de remoção de sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função do tempo de eletrolise no processo de eletrocoagulação. Nas seguintes condições: q_2=175 rpm, q_3=2,2 A, q_4=6,5. 94
Figura 4.19. Percentagem de remoção dos elementos traços zinco, cobre, níquel e cromo nos efluentes tratados em função do tempo de eletrolise no processo de eletrocoagulação,nas condições experimentais onde: q_2=175 rpm, q_3=2,2 A e q_4=6,5. 95
Figura 4.20. Aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrólise de 5 a 20 min, com agitação em 175 rpm, corrente em 2,2 A e pH em 6,5. 96
Figura 4.21. Aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrolise de 25 a 60 min. 97
Figura 4.22 Cinética de remoção dos elementos traços, cromo, níquel, cobre, e zinco nos efluentes tratados em função do tempo de eletrólise no processo de eletrocoagulação. 100
Figura 4.23. Comparação entre o método convencional e a eletrocoagulação no tratamento do efluente de galvanização. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Toxicidade dos metais pesados e quantidades máximas permitidas para lançamento no meio ambiente. _____ 8
Tabela 2.2 Atividades industriais e os metais pesados que são encontrados em seus despejos. _____ 10
Tabela 3.1 Parâmetros independentes fatores e níveis dos parâmetros no planejamento DCCR. _____ 51
Tabela 3.2. Matriz do planejamento DCCR e valores dos fatores: Tempo, Agitação, Corrente e pH. _____ 52
Tabela 3.3. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados de agitação (175 rpm), corrente elétrica (2,22 A)e pH (6,5), com tempo de eletrólise (min.), variável. _____ 53
Tabela 3.4. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35 min.), agitação (175 rpm) e pH (6,5), com a corrente elétrica (A) variável. _____ 53
Tabela 3.5. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35min.), pH (6,5) e corrente (2,22 A), com a agitação (rpm) variável. _____ 53
Tabela 3.6. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35 min.), agitação (175 rpm) e corrente elétrica (2,22 A), com pH variável. _____ 54
Tabela 4.1. Resultados analíticos dos parâmetros do efluente bruto _____ 62
Tabela 4.2. Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico DCCR, e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos. _____ 63
Tabela 4.3. Condições experimentais dos ensaios de eletrocoagulação, realizados a partir do planejamento estatístico PCC, e resultados das análises de concentrações elementares. _____ 64
Tabela 4.4. Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico DCCR, e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos. _____ 65
Tabela 4.5 Valores ótimos dos parâmetros independentes _____ 67

Tabela 4.6. Máxima porcentagem de remoção alcançada para cada parâmetro resposta, nas condições de operação: q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_3=2,2 A e q_4=6,5, como mostrada na Tabela 4.5. _____ 67
Tabela 4.7. Coeficientes dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95% (p< 0,05), para o percentual de remoção dos metais, de acordo com planejamento estatístico DCCR. _____ 69
Tabela 4.8. Análise de Variância do modelo de remoção para cada metal analisado. _____ 71
Tabela 4.9. Coeficientes dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95% (p< 0,05) e para a % de remoção dos parâmetros físicos e químicos, de acordo com planejamento estatístico PCC. _____ 79
Tabela 4.10. Análise de variância do modelo de remoção, para os parâmetros físicos e químicos._____ 81
Tabela 4.11. Valores dos parâmetros físicos, químico e elementos traços com variação do tempo de eletrólise (min.), mantendo fixos agitação (175 rpm), intensidade de corrente (2,2A) e pH inicial (6,5). _____ 96
Tabela 4.12 Valores das constantes k_1,k_2 das funções objetivo e dos coeficientes de correlação _____ 98
Tabela 4.13. Consumo do eletrodo, custo do eletrodo, custo da energia elétrica e custo total por m^3 de efluente de galvanização. _____ 101

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 Reação química global do processo de remoção dos metais 11

Equação 2.2 Representação das interações físico-químicas durante a remoção dos metais 14

Equação 2.3 Cálculo do potencial zeta 17

Equação 2.4 Cálculo do potencial zeta pela mobilidade eletróforetica 17

Equação 2.5 Equação de Henry 17

Equação 2.6 Reação de oxidação do ferro 24

Equação 2.7 Reação de oxidação do ferro em condições alcalinas 24

Equação 2.8 Reação de oxidação do ferro em condições ácidas 24

Equação 2.9 Reação na superfície do eletrodo catódico 24

Equação 2.10 Reação de formação dos compostos férricos 24

Equação 2.11 Reação de oxidação do ferro no anodo mecanismo 1 25

Equação 2.12 Reação de formação de hidróxidos no anodo mecanismo 1 25

Equação 2.13 Reação de formação do gás hidrogênio mecanismo1 25

Equação 2.14 Reação global da produção de hidróxidos mecanismo 1 25

Equação 2.15 Reação de oxidação do ferro no anodo mecanismo 2 25

Equação 2.16 Reação de formação de hidróxidos no anodo mecanismo 2 25

Equação 2.17 Reação de formação dos íons OH^- no catodo 25

Equação 2.18 Reação Global do mecanismo 2 25

Equação 2.19 Reação de formação do complexo hidratado de hidróxido de ferro 26

Equação 2.20 Reação de formação do complexo oxi-hidróxido de ferro 26

Equação 2.21 Equação do consumo de energia 32

Equação 2.22 Equação do consumo de eletrodo 33
Equação 2.23 Equação do tempo de consumo do eletrodo 33
Equação 2.24 Equação da intensidade do feixe incidente 42
Equação 2.25 Equação da sensibilidade elementar 42
Equação 2.26 Equação da concentração elementar absoluta 42
Equação 2.27 Equação da concentração elementar relativa ao padrão interno 43
Equação 3.1 Equação da determinação dos sólidos totais 55
Equação 4.1 Resposta instrumental relativo ao padrão interno 59
Equação 4.2 Função matemática do comportamento da sensibilidade 60
Equação 4.3 Cálculo das concentrações elementares relativa 61
Equação 4.4 Modelo linear da função resposta multiparamétrica 68
Equação 4.5 Modelo polinomial da função reposta multiparamétrica 68
Equação 4.6 Função resposta da porcentagem de redução do cromo 70
Equação 4.7 Função resposta da porcentagem de redução do níquel 70
Equação 4.8 Função resposta da porcentagem de redução do zinco 70
Equação 4.9 Função resposta da porcentagem de redução do cobre 71
Equação 4.10 Função resposta da porcentagem de redução dos sólidos totais. 80
Equação 4.11 Função resposta da porcentagem de redução da DQO 80
Equação 4.12 Função resposta da porcentagem de redução da cor 80
Equação 4.13 Função resposta da porcentagem de redução da turbidez 81
Equação 4.14 Modelo cinético 97
Equação 4.15 Função objetiva 98
Equação 4.16 Custo total do processo de tratamento 101

LISTA DE SIMBOLOS

rpm	Rotação por minuto
min.	Minuto
pH	Potencial hidrogenionico
A	Amperes
Conama	Conselho nacional do meio ambiente-
EPA	Environmental Protection Agency
EPD	Environmental Protection Department
PCD	Pollution Control Department
SAR	Special Administrative Region
USA	United States of America
ζ	Potencial zeta
η	Viscosidade
ε_r	Constante dielétrica
ε_0	Permissividade do ar
v	Mobilidade eletroforética
f(ka)	Função de Henry
E	Intensidade do campo elétrico
IUPAQ	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CEn	Consumo de energia elétrica
U	Tensão elétrica
i	Corrente elétrica
t	Tempo de aplicação
V	Volume de efluente
m_{el}	Massa do eletrodo consumida
M	Massa molar do elemento predominante do eletrodo
n	Número de elétrons envolvidos

F	Constante de Faraday
α	Equivalente eletroquímico
T	Tempo de desgaste do eletrodo
t_s	Tempo de aplicação da corrente
NTU	Unidade Nefelometrica de Turbidez
APHA	American Public Health Association
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental (Minas Gerais)
TXRF	Total reflection X-ray Fluorescence
Φ_{feixe}	Fluxo de raios X
ε	Eficiência do detector
$\frac{\rho_Z}{\rho}$	Concentração do elemento
Kα	Energia de raio-x característico
$[1+R(\varphi)]$	Refletividade
Ω	Angulo solido
C_Z	Concentração elementar
$S_{K\alpha}$	Sensibilidade elementar
$I_{K\alpha}$	Intensidade fluorescente
Z	Número atômico
N_{Avo}	Número de Avogadro
ω_K	Rendimento fluorescente para a série K
C_{pad}	Concentração do padrão
DCCR	Design central composite rotatable
q_1	Tempo
q_2	Agitação
q_3	Corrente
q_4	pH

DQO	Demanda química de oxigênio
ST	Sólidos Totais
CE	Consumo do eletrodo de Ferro
CF	Custo da Chapa de Ferro
CEn	Consumo de energia elétrica
Kev	Kilo elétron volt
ppm	Parte por milhão
μL	Micro litro
s	Segundo
mm	Milímetro
β	Coeficiente
K_1	Constante cinética
K_2	Constante cinética
F_{OBJ}	Função objetivo
R^2	Coeficiente de correlação
Custo En	Custo da energia elétrica
KWh	Kilo watts hora

SUMÁRIO

RESUMO iv
ABSTRACT vi
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS xi
LISTA DE EQUAÇÕES xiii
LISTA DE SIMBOLOS xv

1. Introdução 1
2. Revisão Bibliográfica 4
2.1. Poluição Industrial 4
2.2. Origem e Característica dos efluentes de Galvanização 7
2.3. Metal Pesado 7
2.4. Tipos de Tratamento 10
2.4.1. Precipitação química 11
2.4.2. Ultrafiltração 11
2.4.3. Osmose Reversa 12
2.4.4. Troca de íons 13
2.4.5. Adsorção 14
2.4.6. Processo de coagulação-floculação 14
2.4.7. Mecanismos de coagulação 18
2.4.7.1. Mecanismo de varredura 18
2.4.7.2. Mecanismo de adsorção-neutralização de cargas 19
2.4.7.3. Mecanismo de compressão da camada difusa 19
2.4.7.4. Adsorção-formação de pontes 19
2.5. Eletrocoagulação 19
2.5.1. Definições. 19
2.5.2. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais 20
2.5.3. Mecanismos dos processos de eletrocoagulação 23
2.5.4. Tipo de reatores 27
2.5.5. Parâmetros associados ao processo eletrolítico 30
2.5.5.1. pH 31
2.5.5.2. Condutividade Elétrica do Efluente 31

2.5.5.3. Corrente elétrica 31
2.5.5.4. Agitação e Mistura 31
2.5.5.5. Consumo de energia 32
2.5.5.6. Desgaste do eletrodo 33
2.5.5.7. Passivação do eletrodo 33
2.5.6. Vantagens e Desvantagens 34
2.5.7. Parâmetros Físicos - Químicos 35
2.5.7.1. Cor 36
2.5.7.2. Turbidez 36
2.5.7.3. pH 37
2.5.7.4. Sólidos 37
2.5.7.5. Condutividade 38
2.5.7.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 38
2.6. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X 39
2.6.1. Fundamentos 39
2.6.2. Equação Fundamental da TXRF 41
2.6.3. Sensibilidade elementar da TXRF 42
2.6.4. Concentração elementar absoluta 43
2.6.5. Concentração elementar relativa ao padrão interno 43
2.7. Planejamento experimental 44
2.7.1. Planejamento Composto Central 45
2.7.2. Metodologia da Superfície de Resposta 45
2.7.3. Análise de Variância (ANOVA) 46
3. Materiais e Métodos 47
3.1. Coleta do Efluente 47
3.2. Reagentes químicos e soluções 47
3.3. Reator da eletrocoagulação 48
3.4. Reator 48
3.5. Eletrodo 49
3.5.1. Fonte de corrente continua 49
3.5.2. Sistema de agitação 50

3.5.3. Eficiência da remoção em função de apenas um parâmetro variável 53
3.6. Experimentos EC 54
3.7. Medidas dos parâmetros físicos e químicos 54
3.7.1. Medidas de pH 54
3.7.2. Medidas de cor 54
3.7.3. Medida de Condutividade 54
3.7.4. Medida de Turbidez 55
3.7.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 55
3.7.6. Sólidos totais, fixos e voláteis 55
3.7.7. Determinação de metais por TXRF 56
4. Resultados e Discussões 58
4.1. Resultados de concentração elementar por TRF 58
4.1.1. Determinação das intensidades fluorescentes 58
4.1.2. Curva de Sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF 59
4.1.3. Cálculo das concentrações elementares 61
4.2. Caracterização do efluente bruto 61
4.3. Caracterização dos efluentes tratados por EC 62
4.4. Condições ótimas de operação do reator EC 66
4.5. Modelos e Testes estatísticos da remoção de poluentes 68
4.5.1. Função resposta multiparamétrica 68
4.5.2. Modelagem da remoção de metais 68
4.5.3. ANOVA para os modelos dos metais 71
4.5.4. Análise da Superfície resposta da remoção de metais 72
4.5.4.1. Níquel 73
4.5.4.2. Cromo 74
4.5.4.3. Cobre 77
4.5.5. Modelagem da redução dos valores dos parâmetros físico-químicos 78
4.5.6. ANOVA para os modelos dos parâmetros físico-químicos 81
4.5.7. Superfície resposta dos parâmetros físico-químicos 81
4.5.7.1. Sólidos Totais 82
4.5.7.2. Turbidez 83

4.5.7.3. Cor ____ 84
4.5.7.4. DQO ____ 86
4.6. Comportamento da resposta em função de apenas uma variável ____ 87
4.6.1. Comportamento da resposta em função da agitação ____ 88
4.6.2. Comportamento da resposta em função da corrente ____ 89
4.6.3. Comportamento da resposta em função do pH do efluente ____ 91
4.6.4. Comportamento da resposta em função do tempo de eletrolise ____ 93
4.6.5. Cinética de remoção dos metais ____ 97
4.7. Análise de custo ____ 100
5. Conclusões e sugestões ____ 103
5.1. Conclusão ____ 103
5.2. Sugestões ____ 104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ____ 105

1. INTRODUÇÃO

A água, um dos elementos de maior importância para todas as formas de vida na terra, é um bem precioso, de valor inestimável que deve ser obtido a qualquer custo, conservado e protegido. A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substancias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70 por cento da superfície do planeta.

Na natureza, a água pode ser encontrada em três diferentes fases, sólida, liquida ou gasosa. Na fase sólida se apresenta como gelo e constitui aproximadamente 2% do volume total de água do planeta, na fase líquida representa cerca de 98% de todo o seu volume na terra, sendo 97% constituída pelos mares e oceanos e cerca de 1% é constituído pelas águas continentais, que podem ser superficiais ou subterrâneas. As águas superficiais correspondem aos rios, lagos e lagoas, e as subterrâneas aos depósitos d'água (lençóis freáticos) e toda a atmosfera possui água na forma de vapor.

O uso dos recursos hídricos tem se intensificado com o crescimento econômico, em que se acham inseridos três classes de consumo: o consumo para fins domésticos, o consumo para o desenvolvimento de animais e vegetais e o consumo nos processos industriais e geração de energia. Todas as formas de consumo dos recursos hídricos geram resíduos ao final de seus processos de utilização. Estes resíduos gerados possuem contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos que podem causar alterações significativas aos ecossistemas. O consumo de água pela atividade industrial se destaca das demais classes consumidoras por ser responsável pela maioria das diferentes substâncias poluentes encontradas na água. Dentre as varias substancias tóxicas lançadas nos corpos receptores pela atividade industrial destacam-se os lançamentos de efluentes industriais contendo elevada carga de íons e compostos contendo metais pesados. Os metais pesados, quando em contato com a matéria orgânica, formam compostos com elevada estabilidade, causando enfermidades e se acumulando nos organismos vivos quando ingeridos.

No Brasil, atualmente, um grande número de atividades industriais nas mais variadas áreas, geram ao final dos seus processos produtivos, compostos com a

presença de metais pesados. Dentre as atividades industriais existentes está inserida as atividades metalúrgicas, onde estão presentes os processos galvânicos, que se baseiam na deposição de diversas camadas metálicas sobre objetos.

Nos efluentes líquidos gerados pelas atividades dos processos galvânicos tem-se a presença de íons metálicos de cobre, níquel, cromo, zinco, prata, estanho etc., na forma de sais dissolvidos, vindo dos banhos de recobrimento e lavagem das peças. De acordo com a resolução do CONAMA n^{o} 357 de 2005, o lançamento de qualquer fonte poluidora só poderá ser feito desde que atendam às condições disposta na resolução.

Para que as fontes poluidoras possam atender as normas de lançamento estabelecidas pelas leis ambientais e reduzir os impactos gerados ao ecossistema, vários métodos de tratamento de efluente estão disponíveis para serem empregados. Estes métodos podem ser divididos em métodos convencionais, com adição de produtos químicos, e métodos alternativos como a eletrocoagulação.

A eletrocoagulação se destaca de outros métodos de tratamento por ser uma técnica versátil de fácil operação e sem custos com reagentes químicos. Basicamente, a eletrocoagulação é produzida por reações de oxidação e redução com a dissolução anódica do ferro e a produção de hidróxidos através da hidrólise da água, formando hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam e agregam as partículas, em suspensão no meio aquoso promovendo a remoção dos poluentes por eletroflotação.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo reduzir a quantidade de poluentes de um efluente oriundo do processo de galvanização visando atender as normas de lançamento estabelecidas pelas leis ambientais, por meio do uso da eletrocoagulação.

No capitulo 2 deste trabalho é apresentada uma breve revisão bibliográfica na qual é abordada a poluição industrial gerada pela galvanização. É apresentado alguns tipos de tratamentos que podem ser aplicados na redução da poluição dos efluentes líquidos, mais em especial a eletrocoagulação como método alternativo para o tratamento de efluentes poluídos. É abordado também o histórico e as definições da eletrocoagulação, os parâmetros físicos e químicos usados para

caracterizar e monitorar os tratamentos dos efluentes e o método de análise espectroscopia por fluorescência de raios –X.

No capitulo 3, denominado Materiais e Métodos, é apresentado o local de coleta do efluente, os reagentes e soluções utilizadas, é feito uma descrição dos equipamentos usados para realizar a eletrocoagulação, é mostrado à elaboração do planejamento dos experimentos usando a estatística, e também relatado os parâmetros físicos e químicos e os métodos aplicados na determinação destes.

No capitulo 4 é exposto os resultados obtidos, com as discussões sobre os valores otimizados ou melhores condições experimentais, do tempo de eletrolise, agitação, corrente e pH inicial, é apresentado a análise estatística com os modelos matemáticos obtidos ou a função resposta de cada parâmetro físico e químico.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões referente a aplicação da eletrocoagulação, como método alternativo para o tratamento do efluente de galvanização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluição Industrial

A água encontra-se disponível sob varias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70 por cento da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. Todos os organismos necessitam de água para sobreviver, sendo a sua disponibilidade um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas. É fundamental que os recursos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos. Eles devem conter substâncias essenciais à vida e estar isentos de outras que possam produzir efeitos deletérios aos organismos que compõem as cadeias alimentares. Assim, disponibilidade de água significa que ela esteja presente não somente em quantidade adequada em uma dada região, mas também que sua qualidade seja satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (biota) (BRAGA et al., 2004).

Segundo Braga, et al. (2004), estima-se que a quantidade de água total existente no planeta seja aproximadamente igual a 265400 trilhões de toneladas, deste apenas 0,5 por cento representa água doce explorável sob o ponto de vista tecnológico e econômico, que pode ser extraída dos lagos, rios e aqüíferos.

Tucci (2002) relata que o uso dos recursos hídricos têm se intensificado com o desenvolvimento econômico, tanto no que se refere ao aumento da quantidade demandada para determinada utilização, quanto no que se refere à variedade dessas utilizações. Originalmente a água era usada para dessedentação, usos domésticos, criação de animais e para usos agrícolas a partir da chuva e, menos freqüentemente, como suprimento irrigado. À medida que a civilização se desenvolveu outros tipos de uso foram surgindo, disputando os usos de recursos hídricos muitas vezes escassos e estabelecendo conflitos entre os usuários. Os usos acham-se inseridos em três classes:

Infra-estrutura social: refere-se aos usos gerais disponíveis para a sociedade nos quais a água entra como bem de consumo final.

Agricultura, florestamento e aquacultura: Refere-se aos usos da água como bem de consumo intermediário visando à criação de condições ambientais adequadas para o desenvolvimento de espécies animais ou vegetais de interesse para a sociedade.

Indústria: usos em atividades de processamento industrial e energético nos quais a água entra como bem de consumo intermediário. O uso industrial da água visa o seu aproveitamento para arrefecimento de processos, como geração de calor, como fonte de energia hidráulica ou para a geração de vapor com altas pressões, objetivando a geração de energia elétrica, como elemento de desagregação ou diluição de partículas em mineração, como insumo de processo industrial e, finalmente, como meio fluido para transporte.

Para Tucci (2002), em grande parte das atividades humanas, e especialmente naquelas que usam a água, existe a geração de resíduos. A água pode ser usada como meio de transporte desses resíduos, e para suas diluições e depurações. O lançamento contínuo de resíduos oxidáveis na água pode promover uma demanda acelerada de oxigênio, para a sua oxidação, eventualmente superior a taxa de reoxigenação. Sob este desequilíbrio esgota-se o oxigênio e perecem as formas de vida dele dependentes, incluindo os peixes. Também cessa o processo de degradação aeróbico e em seu lugar surgem condições anaeróbicas, as quais geram alterações substanciais no ecossistema, caso persista o desequilíbrio. Estas alterações são percebidas como poluição.

Na Política Nacional do Meio Ambiente, define-se que poluição é a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afete desfavoravelmente a biota; afete as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Esta lei define também que poluidor é toda pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividade causadora de degradação ambiental (BRASIL, 1981).

Durante milênios, as causas da poluição foram pouco numerosas e de importância limitada, resultando, sobretudo da contaminação localizada das águas

superficiais e dos lençóis freáticos por bactérias patogênicas e substâncias fermentáveis introduzidas nas redes hidrológicas pelos dejetos domésticos. Nos últimos duzentos anos, a civilização industrial se caracterizou por um crescimento espetacular (MACHADO, 2004). Junto com o desenvolvimento industrial, também surgiram os prejuízos ambientais, como a poluição do ar, das águas e o desmatamento, com conseqüências não só a nível local, mas planetário.

Toda atividade industrial é essencial para o desenvolvimento econômico e social do mundo. Estas atividades se dividem em potencialmente poluidora ou não poluidora. O grande desafio atualmente é conciliar a atividade industrial poluidora com a preservação ambiental, ou seja, o desenvolvimento sustentável. Para Berté (2007), o conceito de desenvolvimento sustentável é importante, mas de uma complexidade operacional muito grande, já que, a questão ambiental a partir da gestão ambiental tem de sair do seu campo, de sua especialidade buscando a compreensão de conflitos sociais que envolvam o desenvolvimento econômico, as políticas públicas, as questões de etnia e de gênero. Este conceito exige um leque de competências e, qualquer iniciativa se torna um grande desafio.

Certamente, o desafio para os países em desenvolvimento é maior em função de demandas técnicas e econômicas, nem sempre compatíveis com as suas disponibilidades. A situação não é diferente no Brasil, onde a poluição dos recursos hídricos é causa de enormes prejuízos econômicos pelo aumento nos custos de tratamento de águas, cada vez mais poluídas para abastecimento público e uso industrial, pela maior demanda dos serviços de saúde decorrente do incremento de doenças de veiculação hídrica e pela queda de produtividade no trabalho, pelas horas paradas em função destas doenças (MACHADO, 2004).

No Brasil, dentre as atividades industriais que contribuem para o crescimento econômico, seja na geração de mão de obra direta, ou seja, na agregação de valor ao produto acabado, tem-se a indústria metalúrgica, presente em todo o território brasileiro. Dentro deste ramo metalúrgico estão presentes os processos galvânicos. Estes processos baseiam-se na deposição de diversas camadas metálicas sobre objetos metálicos de variados tamanhos, onde estes objetos passarão por processos de lavagem, antes e após a galvanização, gerando efluentes líquidos contendo concentrados ácidos ou alcalinos, óleos e graxas, compostos aromáticos, solventes e, especialmente, contendo metais pesados; sendo assim, caracterizado como uma

atividade industrial contaminadora, em que, os efluentes gerados podem ter como destino final os rios, lagos, o sistema público de esgoto, ou mesmo diretamente no solo.

2.2. Origem e Característica dos efluentes de Galvanização

Os efluentes líquidos das seções de galvanização têm 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. Esse processo ocorre semanal ou mensalmente.
c) Descarga dos lavadores de gases após saturação, para renovação da água de lavagem. Esse processo ocorre semanal ou mensalmente.
d) Respingos entre os tanques, por ocasião de transferência dos objetos de uma unidade para outra.
e) Vazamento de tanques e canalizações.

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 de cobre, níquel, cromo, zinco, prata, estanho etc., na forma de sais dissolvidos, proveniente dos banhos de recobrimentos das peças no processo de galvanização.

2.3. Metal Pesado

Quando o efluente sem tratamento é lançado nos rios, os metais pesados presente neste efluente são absorvidos e acumulados pelos organismos vivos presente no meio aquático, tornando-se uma fonte de contaminação para o homem, através do consumo de peixe, onde os metais pesados podem acumular-se no corpo humano. Se os metais pesados forem ingeridos além da concentração tolerada, podem causar graves distúrbios à saúde humana. Como apresentado na Tabela 2.1, que relata as possíveis enfermidades que podem ser adquiridas pelo ser humano frente a exposição a determinados metais pesados, também se relata as máximas quantidades permitidas por órgãos e agencias internacionais para o lançamento dos

metais pesados como cromo, zinco, cobre, cádmio e níquel (KURNIAWAN et al.,2006).

Tabela 2.1. Toxicidade dos metais pesados e quantidades máximas permitidas para lançamento no meio ambiente.

Íon metálico	Distúrbios (Toxicidade)	Quantidades máximas permissíveis para descarga do efluente (mg/L)			
		EPA[a] (USA)	EPD[b] (Hong Kong SAR)	PCD[c] (Thailand)	CONAMA 2005 (Brasil)
Cr(VI)	Dor de cabeça, náusea, diarréia, vômitos, carcinogênico, para humanos	0,05	0,05-2,0	0,25	0,5[d]
Cr(III)		0,1		0,75	
Zn (II)	Depressão, letargia, sinais neurológicas como aumento de sede, apreensões e ataxia	1,0	0,60-5,0	5,00	5,0
Cu(II)	Danos de fígado de Cu(II), doença de Wilson, insônia	0,25	0,05- 4,0	2,00	1,0
Cd(II)	Danos renais, desordem renal, provável carcinogênico para humanos	0,01	0,001-0,2	0,03	0,2
Ni(II)	Dermatite, náuseas, asma crônica, tosse, agente cancerígeno para humano	0,20	0,1- 4,0	1,00	2,0

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
d Cromo Total

Fonte: (KURNIAWAN et al., 2006).

Os elementos químicos considerados como metal pesado, possuem densidade superior a 5 $g.cm^{-3}$, também considerados como elementos-traços por serem naturalmente encontrados em partes por milhão ou baixa concentração. O termo elemento-traço tem sido preferido em diversas publicações que trata de assuntos relacionados a metal pesado. Para a IUPAC o termo metal se refere ao elemento puro, que possui propriedades físicas e químicas bem características, e

não dos seus compostos, cujas propriedades físicas, químicas, ação biológicas e toxicológicas são muitas vezes diferentes.

Existem cerca de vinte metais, ou elementos químicos, considerados metais pesados, tóxicos para os humanos, incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os 10 primeiros são os de maior uso industrial. Esses elementos pesados não são biodegradáveis e reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, as vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar as concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (TAVARES, 1992).

A principal fonte de contaminação das águas de rios por metais pesados é a indústria, com seus despejos de resíduos líquidos ricos em metais pesados, onde em sua maioria são descartados sem tratamento nos cursos d'água, após serem usados na linha de produção. A Tabela 2.2 apresenta a relação dos principais setores industriais e os metais pesados que estão presentes em seus despejos.

Para se preservar o meio ambiente evitando o contato da fauna e flora com todos estes metais pesados e outros contaminantes que irão causar alterações ou mudança no ecossistema, afetando o desenvolvimento de plantas, peixes e a própria vida do ser humano, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o descarte de efluentes industriais obrigando as empresas geradoras de resíduos, promoverem o tratamento dos seus efluentes a fim de atender a legislação vigente. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA n.º 357 (BRASIL, 2005), o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos de água, desde que atendam às condições dispostas nesta resolução, e não venha a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

Tabela 2.2 Atividades industriais e os metais pesados que são encontrados em seus despejos.

Indústria	Metais
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima do carvão	Cu, Cd,Mn, Zn
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Petroquímica	Cd, Cr, Ag, Pb, Sn, Zn
Refinarias de petróleo	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn
Usinas Siderúrgicas	Cd, Cr, Cu, Ag, Pb, Ni, Sn, Zn
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cd, Cu,

Fonte : (CLARISSE et.al, 1999), (VOLESKY, 2001), (MAGOSSI& BONACELLA, 2006)

Atualmente, vários métodos de tratamento de efluente estão disponíveis para serem empregados, a fim de reduzir os impactos ambientais e atender as normas estabelecidas pelas leis ambientais, estes métodos podem ser como adição de produtos químicos e coluna de adsorção, e métodos alternativos como a eletrocoagulação.

2.4. Tipos de Tratamento

Nos últimos anos foram desenvolvidas varias técnicas para o tratamento de águas residuárias carregadas com metal pesado, com a finalidade de promover a redução do consumo de água pelas indústrias através do sistema de ciclo da água e também com a finalidade de melhorar a qualidade do efluente tratado, a ser lançado em um corpo receptor. Todas as técnicas de aplicação desenvolvidas no tratamento de águas residuárias apresentam benefícios e desvantagens quando colocadas em prática. As técnicas mais comumente empregadas para remover os metais pesados presente nas águas residuárias contaminadas, são: a precipitação química, a

coagulação-floculação, a flotação, a troca de íons e a filtração (KURNIAWAN et al., 2006). Emprega-se também a técnica da ultrafiltração, osmose reversa e adsorção.

2.4.1. Precipitação química

De acordo com Favaron (2004), no setor de galvanização, os tratamentos com precipitação química são os mais empregados no setor. A precipitação química é amplamente aplicada para remoção de metal pesado de efluentes inorgânicos. Após o ajuste do pH para as condições básicas com pH em 11, os íons metálicos dissolvidos formam uma fase sólida insolúvel no meio líquido, por meio de uma reação química, promovida pela adição de um agente básico, também chamado de agente precipitante, que fomenta a precipitação do metal pesado na forma de compostos básicos. A reação química global que representa o processo de remoção dos metais pesados por meio da precipitação química é de acordo com a Equação 2.1. Após a reação, a solução é filtrada, sendo o filtrado a solução a ser lançado e o retido no filtro o resíduo contendo os metais pesados.

$$M'Xn_{(aq)} + MYn_{(aq)} \rightarrow MXn_{(aq)} + M'Yn_{(s)} \quad (2.1)$$

Sendo: M' o metal tóxico a ser removido, M o metal não tóxico Xn e Yn são os anions (CLARK, 1995).

Basicamente, os efluentes, são tratados com soluções de cal hidratada e soda cáustica até a formação do precipitado. Neto (2008), com objetivo de promover o tratamento de efluentes líquidos galvânicos através da precipitação química, empregou como agente precipitante, soluções de NaOH, NH_4OH, CaO e MgO. Uma limitação deste método de tratamento é quando os metais estão presentes na forma de complexos, neste caso, torna-se necessário antes da aplicação básica do agente precipitante, fazer a quebra dos complexos com reagentes adequados, para posteriormente precipitar os metais (FAVARON, 2004).

2.4.2. Ultrafiltração

A filtração é aplicada na separação de dois ou mais componentes de uma corrente fluida baseada, primeiramente, na diferença de tamanhos. Convencionalmente, a filtração refere-se à separação de partículas sólidas de correntes líquidas ou gasosas. A filtração por membranas ou ultrafiltração (UF),

estende esta aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas. As membranas utilizadas na UF apresentam poros na faixa de 1-100 nm e podem reter solutos com uma ampla faixa de massa molecular. Esta técnica de separação é orientada em processo sob pressão, em que a membrana atua como barreira semipermeável, fazendo a retenção de partículas sólidas em suspensão, metais pesados e macromoléculas com base no tamanho do poro (KURNIAWAN et al., 2006). Este método de separação por membrana esta esquematizado na Figura 2.1, em que a fase 1 representa a solução a ser tratada e fase 2 representa a solução tratada sem os solutos indesejáveis.

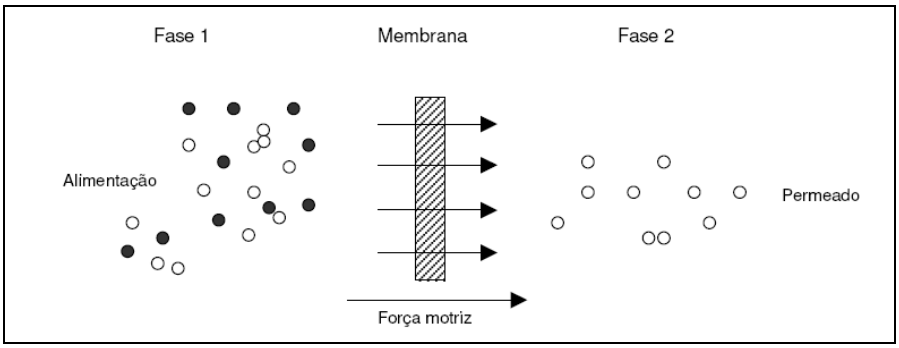


Figura 2.1. Representação esquemática do processo de separação por membranas

2.4.3. Osmose Reversa

O processo de osmose reversa se destaca de outras técnicas de separação de soluto, e é uma técnica muito empregada no processo de dessalinização da água do mar (LIU et al., 2008). Neste processo de tratamento, o efluente passa por membranas semipermeáveis capazes de remover grande quantidade de sais e íons metálicos dissolvidos. No processo de osmose reversa extrai-se a água pura da solução rica em concentrados dissolvidos (efluente), usando um sistema com pressão acima da pressão osmótica do efluente, cujos compartimentos são separados por uma membrana seletiva permeável (GEANKOPOLIS, 2003). O esquema da osmose reversa pode ser visualizado na Figura 2.2.

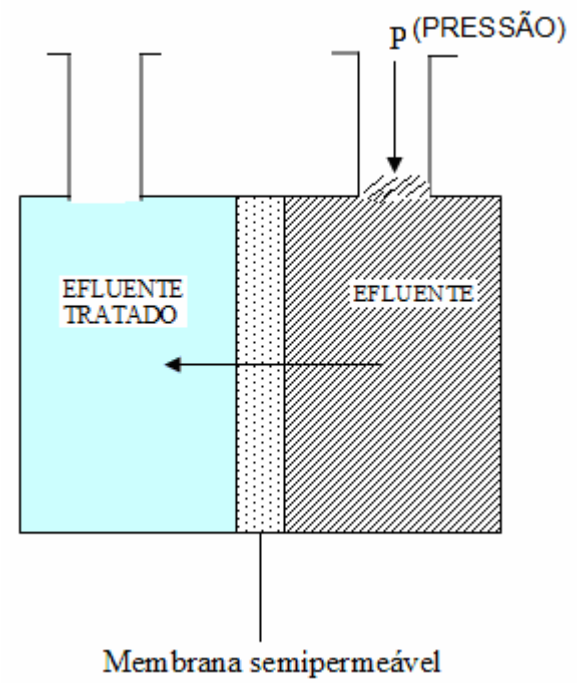


Figura 2.2. Esquema do funcionamento do processo da osmose reversa no tratamento de efluente (CLARK, VIESSMAN & HAMMER,1977).

2.4.4. Troca de íons

No tratamento de efluentes por troca iônica, o efluente a ser tratado é conduzido por um duto carregado por uma resina que possui a propriedade de reter os contaminantes iônicos, por exemplo, metais pesado em solução. Neste processo, os íons de mesma carga são trocados entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel em contato com ela. O sólido (trocador de íons) ou resina deve conter seus próprios íons para que a troca processe com rapidez e, na extensão suficiente para ter interesse prático. O sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da solução façam o movimento de dentro e para fora da estrutura. Os trocadores de íons têm uma natureza complexa e são, na realidade, polímeros (PIETROBELLI et al., 2007). Esses polímeros ou resinas são compostos sintéticos formados por macromoléculas orgânicas catiônicas ou aniônicas, que interagem com ácidos, bases e sais em meio aquoso. No entanto, deve-se evitar a passagem de efluentes muito ácidos ou básicos, o que pode deteriorar a resina. Quando a resina atinge a exaustão (o ponto no qual todos os sítios ativos disponíveis foram substituídos), deve-se efetuar a sua regeneração (Clark 1995, citado por FAVARON, 2004).

Este processo de troca dos íons dissolvidos ocorre segundo uma reação de equilíbrio e de acordo com Kurniawan (2006) as interações físico-químicas que podem ocorrer durante a remoção do metal presente em solução, podem ser expressas de acordo com a Equação 2.2.

$$\underset{(\text{resina})}{nRSO_3^- - H^+} + M^{n+} \quad \Leftrightarrow \quad \underset{(\text{solução})}{M^{n+}} + \underset{(\text{resina})}{nRSO_3^- - M^{n+}} + nH^+ \tag{2.2}$$

Sendo: $nRSO_3^-$ o grupo aniônico associado ao permutador e M^{n+} o metal

2.4.5. Adsorção

Aplicando o processo de adsorção, no tratamento de efluentes, os íons de metais pesados dissolvidos neste efluente são chamados de adsorvato, eles são transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A migração destes componentes dissolvidos de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo, por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2007).

No processo de adsorção, empregam-se, como adsorventes, compostos de natureza inorgânica como: carvão ativado, sílica gel, alumina, zeólitas, etc., e de natureza orgânica como: macrófitas aquáticas e diversas biomassas, tidas como resíduos industriais. Todos capazes de remover metais pesados de meios aquosos (PIETROBELLI et al., 2007; VEIT, 2006; HINES & MADDOX,1985).

2.4.6. Processo de coagulação-floculação

Um efluente industrial pode conter inúmeras substâncias, elementos químicos e microrganismos considerados como impurezas, que podem prejudicar o meio ambiente e a saúde humana, se não forem reduzidos ou eliminados antes do lançamento do efluente em um corpo receptor. Estas impurezas presentes em um efluente podem ser dispersões coloidais ou substâncias dissolvidas. Na maior parte

dos casos, estas impurezas possuem cargas superficialmente negativas, impedindo que as mesmas se aproximem.

Nos efluentes ou águas contaminadas, as dispersões coloidais estão presentes na forma de colóides hidrofílicos e colóides hidrofóbicos. Colóides hidrofílicos estão prontamente dispersos em água e não possuem tendência para aglomeração; são estáveis e eles possuem carga ligeiramente negativa. São exemplos de materiais coloidais hidrofílicos: sabões, amido solúvel, proteínas solúveis e detergentes sintéticos. Colóides hidrofóbicos não possuem nenhuma afinidade com água e devem sua estabilidade às cargas elétricas que possuem. Uma taxa de íons positivos, vindos a partir da água, são adsorvidos sobre os colóides e a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais carregadas produz uma dispersão coloidal estável (CLARK et al.,1977).

Assim, a aplicação do processo de coagulação sobre o meio a ser tratado irá promover a desestabilização e agregação inicial da matéria coloidal ou substâncias dissolvidas, pela adição de produtos químicos (RICHTER, 1991). Para desestabilizar as impurezas faz se necessário alterar suas características físico-químicas, por meio do processo de coagulação, geralmente, realizado com sais de alumínio e ferro, que resultam em um fenômeno químico, onde ocorrem reações do coagulante com a água, formando espécies hidrolisadas com a carga positiva e o surgimento do fenômeno físico que consiste no transporte das espécies hidrolisadas, para que haja contato com as impurezas presentes. (VALENZUELA, 2008).

O processo de coagulação é limitado pela presença do potencial zeta, a coagulação ocorre à medida que o potencial zeta é reduzido. O conceito de potencial zeta é derivado da teoria de camada dupla difusa aplicada aos colóides hidrofóbicos (Figura 2.3 e Equação 2.3). Uma cobertura fixa de íons positivos é atraída para a partícula carregada negativamente pela atração eletrostática. Esta zona estacionária de íons positivos é referida como a camada compacta, que é cercada pela camada (móvel) difusa de íons contrários. A concentração destes íons na camada difusa diminui à medida que os íons passam para a superfície externa da partícula coloidal. (CLARK et al.,1997)

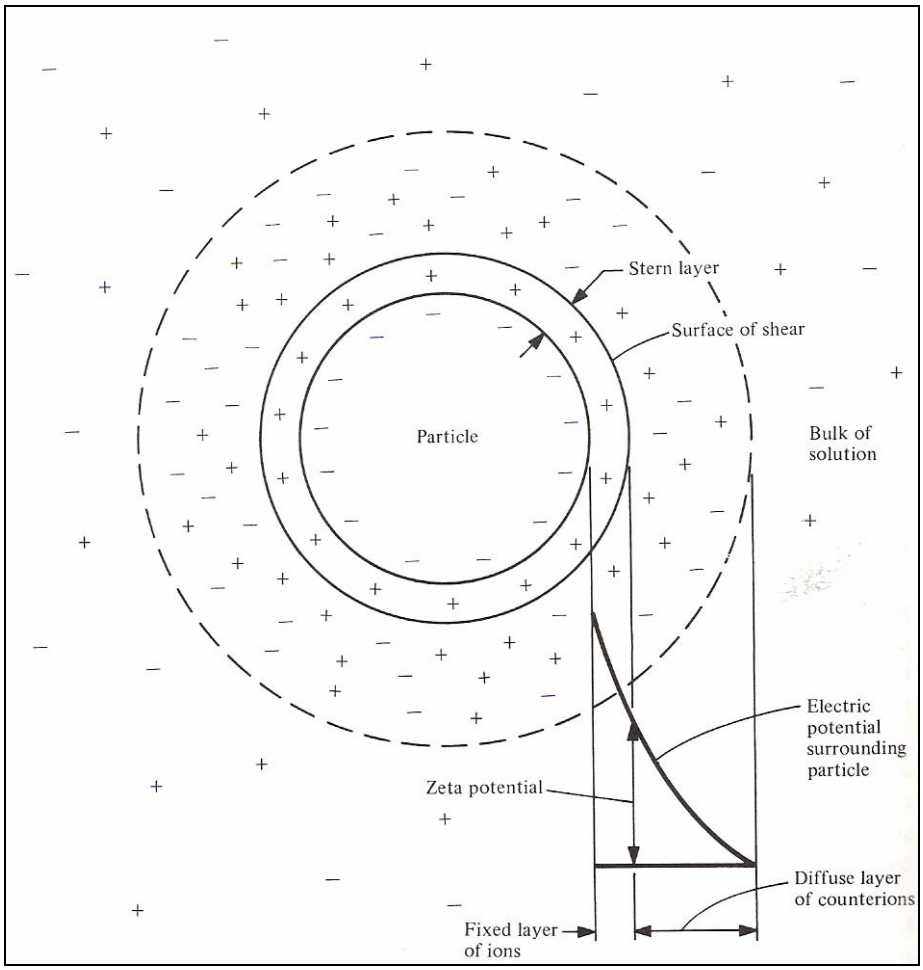


Figura 2.3. Conceito de potencial zeta derivado da teoria de camada dupla difusa (CLARK et al.,1997).

A superfície de fronteira entre a camada de íons e a solução, serve como um plano de cisalhamento quando a partícula sofre movimento relativo à solução. A amplitude do potencial zeta pode ser estimada pela medição eletroforética da mobilidade das partículas em um campo elétrico, assim, partículas com um elevado potencial zeta produzem uma suspensão estável (CLARK et al., 1997; Di BERNARDO, 2003). Também chamado de potencial eletrocinético, este potencial zeta pode ser utilizado para determinar a carga eletrostática da superfície das partículas coloidais (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A eletroforese é uma das técnicas mais utilizadas para a medição do potencial zeta. Através dela determina-se à mobilidade eletroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade eletroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado, é convertida em potencial zeta, a partir da relação Helmholtz-Smoluchowski (Equação 2.3).

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\nu}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.3)$$

Sendo ζ o potencial zeta, η a viscosidade do meio de dispersão, v mobilidade eletroforética, ε_r constante dielétrica, ε_0 permissividade do ar ($8{,}854 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-2}$)

Para a água a 25^{O}c (ε_r=79 e $\eta = 8{,}95 \times 10^{-4} Nm^{-2}s$), e obtém-se a expressão representada pela Equação 2.4, que relaciona a mobilidade eletroforética com o potencial zeta.

$$\zeta = 12{,}83v \quad (2.4)$$

Sendo o potencial zeta (ζ) expresso em mV e a mobilidade eletroforética (v) é expressa em μms^{-1}/ $v.cm^{-1}$.

O potencial zeta (ζ) e a mobilidade (v) também podem ser relacionados pela equação de Henry (Equação 2.5).

$$\nu = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} f(ka)E \quad (2.5)$$

Sendo E a intensidade do campo elétrico, f(ka) é uma função de Henry em que dois valores são geralmente usados como aproximações para a determinação de f(Ka)- 1,5 ou 1,0, η é a viscosidade, ε é a constante dielétrica.

O equipamento empregado para as medições do potencial zeta mede a mobilidade eletroforética das partículas, utilizando o princípio de espalhamento da luz. A força de atração de van der Waals e o movimento Browniano das partículas tende a desestabilizar os colóides. As forças de van der Waals atuam sobre as partículas de moléculas coesas, aproximando umas das outras. Estas forças são insignificantes quando as partículas são ligeiramente separadas, mas torna-se dominante quando próximas. A movimentação Browniana é o movimento aleatório do colóide causado pelo bombardeamento das moléculas do meio da dispersão. Este movimento tem um efeito desestabilizador sobre a dispersão coloidal, porque pode resultar na agregação (CLARK et al.,1997; DROSTE,1997).

A adição de eletrólitos à solução causa a desestabilização dos colóides hidrofóbicos. A introdução de um eletrólito estranho ao sistema coloidal provoca aumento da densidade de carga da camada difusa e diminui o tamanho da mesma, levando à coagulação das espécies envolvidas. Assim, quando a concentração iônica é relativamente elevada, ocorre aumento na concentração de íons da camada difusa, a qual, para permanecer eletricamente neutra tem seu volume reduzido, de

forma que as interações de van der Wals sejam dominantes diante das forças eletrostáticas repulsivas (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Em geral, os modelos que visam explicar o processo da coagulação são baseados em considerações da alteração da carga superficial das partículas presentes na água, utilizando a teoria da dupla camada elétrica, embora alguns autores enfatizem a importância de fatores químicos na desestabilização dos colóides. Pela teoria da dupla camada elétrica, a coagulação inicia-se a partir do instante em que o potencial zeta das partículas aproxima-se de zero, momento em que a repulsão entre as partículas de mesma carga superficial não é grande o suficiente para impedir a agregação destas. Segundo Di Bernardo (2003) o valor do potencial zeta para iniciar a coagulação, no caso de colóide de argila, pode variar de 0 a 10 mV, embora algumas contestações reforcem a importância das interações de natureza química durante a coagulação. Na prática, os melhores resultados para a tecnologia de filtração direta, com coagulação no mecanismo de adsorção-neutralização de cargas, são observados quando se tem valores de potencial zeta próximos a zero, enquanto que no mecanismo de varredura, essa condição tem menos importância

2.4.7. Mecanismos de coagulação

O mecanismo de coagulação-floculação das impurezas que estão contidas nas águas residuárias ou efluente industrial depende do tipo de coagulante utilizado, a fim de se obter água tratada para fins domésticos, industriais ou atender a legislação para o caso de lançamento. A coagulação resulta da ação individual ou combinada, de quatro mecanismos: compressão da camada difusa, adsorção–neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes (DI BERNARDO, 2003).

2.4.7.1. Mecanismo de varredura

Este mecanismo de varredura caracteriza-se por altas dosagens de coagulante, suficientes para a formação de precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro, quando são utilizados sais destes metais como coagulante. Este mecanismo possibilita a formação de flocos maiores, facilitando sua sedimentação ou flotação.

2.4.7.2. Mecanismo de adsorção-neutralização de cargas

Mecanismo adequado às tecnologias de tratamento que empregam a filtração direta, uma vez que neste caso não são formados flocos grandes, mas sim partículas desestabilizadas para serem retidas na filtração.

2.4.7.3. Mecanismo de compressão da camada difusa

Ao introduzir sais simples em um sistema coloidal ocorre o aumento da densidade de cargas na camada difusa e a diminuição da esfera de influência das partículas, ocasionando o que se chama de coagulação por compressão da camada difusa. O aumento de íons positivos e negativos na água acarreta o acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de modo que as forças de van Der Waals sejam dominantes, eliminando-se a estabilização eletrostática (DI BERNARDO, 1993).

2.4.7.4. Adsorção-formação de pontes

É observado principalmente quando é realizada a aplicação de polímeros como auxiliares de coagulação. Após o processo de redução das forças que tendem a manter separadas as partículas, ou seja, a coagulação começa a floculação. Este processo de floculação inicia-se através da aglomeração dos colóides sem carga eletrostática ou desestabilizados, vindo dos choques mecânicos sucessivos causados por um mecanismo de agitação, de modo a formar partículas maiores.

Através do mecanismo de agitação, o processo de floculação tem duas classificações: floculação pericinética, quando o movimento das partículas é causado pelo movimento browniano e; floculação ortocinética, quando os gradientes de velocidades são gerados por agitadores mecanizados (floculação mecânica) (RICHTER, 1991). Nesta etapa, em um tratamento não ocorre a remoção de matéria suspensa presente na fase aquosa. A finalidade é apenas acondicionar o tratado, que é encaminhado aos decantadores ou flotadores ou aos filtros (DI BERNARDO, 2003).

2.5. Eletrocoagulação

2.5.1. Definições.

A eletrocoagulação acontece quando o ânodo de sacrifício sofre a oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre a redução, ocorrendo à formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade do floco (BENSADOK et al., 2007).

Para Mollah et al. (2001), a eletrocoagulação é produzida pela dissolução anódica do ferro ou alumínio e pela produção de hidróxido através da hidrólise da água no catodo, que desestabilizam e agregam as partículas promovendo a adsorção dos contaminantes dissolvidos e a sua precipitação.

Koparal et al. (2002), define que eletrocoagulação é um processo que consiste em criar hidróxidos metálicos dentro de águas residuarias por eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio.

A técnica da eletrofloculação então consiste em utilizar a corrente elétrica continua para dar a condição necessária, para que ocorra uma reação de oxidação e redução através de eletrodos metálicos, propiciando a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que promovem a remoção dos poluentes.

Toda a teoria aplicada à coagulação citada anteriormente aplica-se também quando se usa a eletrocoagulação. As diferenças é que, o agente coagulante provém dos eletrodos utilizados ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação), e a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos metálicos, proporciona o crescimento dos flocos (eletrofloculação) e por fim a geração de micro-bolhas de oxigênio (O_2) no anodo e de hidrogênio (H_2) no catodo, formados pela hidrólise da água sobem à superfície carregando por arraste os flocos formados pelas impurezas, promovendo a clarificação do efluente (eletroflotação).

2.5.2. Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

A eletrofloculação vem ressurgindo como uma alternativa importante entre as técnicas não convencional e é uma alternativa bastante promissora no tratamento de

efluentes provenientes de diversos setores da cadeia produtiva, tais como, efluentes de curtume (FORNARI et al., 2007), efluente da indústria têxtil (PALÁCIO et al., 2009), remoção de metal pesado (CASQUEIRA et al., 2006); (ESCOBAR et al., 2006); (NJIKI et.al., 2009); (BHATTI et al., 2009), no tratamento de flúor em águas residuais (HU et al., 2008), na remoção de fosfato de águas residuárias (IRDEMEZ et at., 2006), na remoção de nitrato da água (KOPARAL & OUTVEREN, 2002), na remoção da DQO no tratamento de efluentes de destilaria de álcool (YAVUZ, 2007), descoloração de corantes (DANESHVAR et al., 2003), no tratamento de água residuária das refinarias de petróleo (EL-NAAS, 2009) e muitas outras aplicações da eletrocoagulação. Seja para redução de poluentes orgânicos ou inorgânicos, esta técnica vem sendo testada e aplicada por muitos pesquisadores em todo o mundo.

De forma resumida, segue a descrição de vários trabalhos citados, onde se empregou a eletrofloculação como meio de tratamento de efluentes. Fornari et al., (2007) aplicou a eletrocoagulação para o tratamento do efluente de curtume. Neste experimento foram utilizados eletrodos, formados por placas retangulares de ferro ou alumínio, em que foi avaliada a porcentagem de redução do valor da DQO, turbidez, sólidos totais e metais, principalmente, o cromo. Baseado em um planejamento estatístico do tipo fatorial fracionário $2^{(4-1)}$, foi estudado o efeito da intensidade de corrente, distância dos eletrodos, pH inicial do efluente e tempo de eletrólise. Os resultados mostraram uma ótima eficiência na redução dos valores de turbidez, cromo e zinco (superior a 85%), tanto para os eletrodos de ferro quanto para os eletrodos de alumínio. Segundo Fornari et al. (2007), a técnica de eletrofloculação possui um grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes de curtume.

Por outro lado, Palácio et al.,(2009) aplicou o processo da eletrocoagulação para tratar um efluente da indústria têxtil. Baseado em um planejamento fatorial 3^3 foi estudada a influência da intensidade de corrente, do pH e tempo de eletrolise, avaliando a redução da DQO, turbidez, COT e cor. Neste tratamento, o material utilizado como eletrodo no processo de eletrocoagulação foi o ferro, montadas com placas paralelas. Foi obtido e fixado os melhores valores para o pH e intensidade de corrente em 7,0 e 5,0 A, respectivamente. Com tempo de processo de 60 min foi atingido remoção de 77% da DQO, 95% da turbidez, 43% da COT, 100% da cor.

Casqueira et al. (2006) usaram a eletrofloculação no tratamento de efluente líquido, com o objetivo de remover zinco. Utilizaram um eletrodo de platina e aço

inoxidável, sendo o ânodo constituído pela platina e o cátodo constituído de aço inoxidável. O efluente era uma solução sintética cuja concentração de zinco era 20 mg/L. Foi avaliado a influencia do pH, densidade de corrente e tensão. Alcançando a remoção de 96% de zinco.

Escobar et al. (2006) estudaram a aplicabilidade da eletrofloculação em um sistema de fluxo contínuo para a remoção de cobre, chumbo e cádmio. As condições ideais de remoção foram em pH 7, taxa de fluxo de 6,3 cm^3min^{-1} e densidade de corrente entre $31Am^{-2}$ e 54 Am^{-2}. O eletrodo utilizado foi construído com chapas de aço inox comercial e o efluente utilizado foram soluções sintéticas contendo cobre, chumbo e cádmio, com concentrações iniciais de 2,73 mgL^{-1}, 0,288 mgL^{-1}, 0,818 mgL^{-1}, respectivamente. Estes dados mostram que o processo de eletrocoagulação é um meio eficiente de reduzir a concentração de metais pesados em águas residuais. A redução do cobre foi de 91%, a redução do chumbo foi de 99% e a redução do cádmio foi de 99%.

A técnica da eletrofloculação foi também aplicada por NJIKI et al. (2009) para avaliar o tratamento de uma solução sintética contendo mercúrio(II) num concentração $2x10^{-5}molL^{-1}$. Foram estudados os efeitos da distância entre os eletrodos, densidade de corrente, quantidade de carga elétrica e pH inicial sobre a eficiência de remoção, usando eletrodos de alumínio e ferro. Os resultados indicaram uma eficiência de 99,9% na remoção do Hg(II) quando a distância entre os eletrodos foi de 3 cm e densidade de corrente variando entre 2,5 a 312,5 Am^{-2} e pH entre 3 e 7. Porém, para o eletrodo de ferro a máxima redução foi atingida com tempo de 15 min de eletrolise e para o eletrodo de alumínio a máxima redução foi atingida com tempo de eletrolise de 25 min.

Bhatti et al. (2009), apresentou estudo sobre a remoção de Cr(VI). O estudo foi executado em um sistema de eletrocoagulação, em escala de laboratório, para a remoção de Cr(VI) de uma solução sintética, cuja concentração inicial foi 100 mgL^{-1}, utilizando placas paralelas de Al, com uma superfície útil de 100 cm^2, e afastadas 15 mm. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para a otimização das variáveis de processo (pH, tensão e tempo de tratamento). A máxima redução de Cr (VI) apresentou uma eficiência de 90,4%, obtida em pH 5, tensão 24 V e tempo de

tratamento de 24 min. O tratamento consumiu 137,2 kWh de energia elétrica por metro cúbico de efluente.

Irdemez et at. (2006), analisaram os efeitos da concentração inicial de fósforo e densidades de corrente sobre a remoção de fosfato por meio da eletrocoagulação, utilizando chapa de ferro e alumínio como eletrodos. Para o eletrodo de alumínio a eficiência de remoção foi de 100%, para todas as concentrações iniciais de fosfato. Para o eletrodo de ferro a taxa de remoção reduziu com aumento da concentração inicial de fosfato. O efeito causado pela densidade de corrente sobre a porcentagem de remoção foi proporcional, ao aumento da densidade de corrente; porém elevou o consumo de energia para ambos os eletrodos utilizados. Os autores ressaltam que, para remoção de fosfato, o eletrodo de alumínio é o mais adequado que o eletrodo de ferro.

Koparal & Outveren (2002), estudaram a viabilidade da remoção de nitrato da água, aplicando métodos eletroquímicos como a eletroredução e a eletrocoagulação. Com a eletroredução, a remoção de nitrato foi de 83% da concentração inicial, foi realizada, no intervalo de pH de 5–7 com valor de consumo de energia de $13x10^{-4}kWhg^{-1}$. Usando a eletrocoagulação, a remoção de nitrato foi de 83% da concentração inicial no intervalo de pH de 9–11, com valor de consumo de energia de $0,7x10^{-4}$ kWh g^{-1}. A remoção completa do nitrato foi possível; porém, com maior consumo de energia para ambos os métodos. Para realizar o experimento de eletrofloculação foi utilizado um reator bipolar empacotado.

Yavuz (2007), avaliou a remoção da DQO de efluentes de destilaria de álcool, aplicando a eletrocoagulaçao com e sem a presença de peróxido de hidrogênio no tratamento, empregando eletrodos de ferro. Aplicando somente a eletrocoagulação, os resultados não foram muito animadores, a maior redução da DQO foi de aproximadamente 15%; porém quando utilizado a eletrocoagulação com o peróxido de hidrogênio, o resultado alcançado foi bem diferente, a porcentagem de redução da DQO passou para 92,6%.

2.5.3. Mecanismos dos processos de eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo complexo, com mecanismos que operam simultaneamente para remover poluentes, pois este processo envolve muitos

fenômenos químicos e físicos. Para liberar o agente coagulante, íons de Fe e radicais hidroxilas, uma diferença de potencial aplicada nos eletrodos é requerida. À medida que o ânodo de sacrifício se corrói, o cátion ativo é liberado para a solução (WIMMER, 2007). Usando o ferro, como material constituinte dos eletrodos, (GOLDER, et al.,2007) sugere-se a forma mais simplificada do mecanismo envolvido no processo de eletrocoagulação, de acordo com as Equações 2.6 a 2.9.

Reações na superfície do elétrodo anódico:

Reação de oxidação do Ferro

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \tag{2.6}$$

Em condições alcalinas

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{2.7}$$

Em condições ácidas

$$Fe^{2+} + \tfrac{1}{4}O_2 + \tfrac{5}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 2H^+ \tag{2.8}$$

Reação na superfície do elétrodo catódico

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2(OH)^- \tag{2.9}$$

Segundo Alinsafi et al. (2005), há três processos principais que ocorrem durante a eletrocoagulação: (I) reações eletrolíticas na superfície do eletrodo, com a formação do agente coagulante na fase aquosa; (II) adsorção de poluentes solúveis ou dos colóides nos coagulantes; e (III) a remoção dos flocos por sedimentação e flotação.

Durante a eletrocoagulação, os hidróxidos de ferro insolúveis $Fe(OH)_n$ formam uma suspensão gelatinosa que podem remover os poluentes por complexação de superfície ou atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável dos compostos férricos é o oxi-hidróxido de ferro ($\beta - FeO(OH)$), o qual pode formar complexos em que o poluente age como um ligante(L), de acordo com a Equação 2.10 (DANESHVAR, et al., 2003; CRESPILHO & REZENDE, 2004)

$$L - H_{(aq)} + (OH)OFe \rightarrow L + OFe + H_2O \tag{2.10}$$

De acordo com Kennedy, citado por DANESHVAR et al.(2003), na atração eletrostática, os compostos de oxi–hidróxido de ferro, de carga aparente positivo e

negativo, atraem as espécies poluentes de cargas opostas, removendo-as da solução.

No estudo, usando o ferro como ânodo, dois mecanismos foram propostos para a produção dos hidróxidos metálicos. Segundo Ibanez et al. (1998) citado por (DANESHVAR et al., 2003), as reações químicas envolvidas no mecanismo I são visualizadas através das Equações 2.11 a 2.14 e no mecanismo II representadas pelas Equações 2.15 a 2.18.

Mecanismo I

Reação de oxidação do ferro no ânodo

$$4Fe_{(s)} \rightarrow 4Fe^{+2}_{(aq)} + 8e^{-} \quad (2.11)$$

Reação de formação de hidróxidos de Fe^{+3} no ânodo

$$4Fe^{+2}_{(aq)} + 10H_2O_{(L)} + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(S)} + 8H^{+}_{(aq)} \quad (2.12)$$

Reação de formação do gás hidrogênio no cátodo

$$8H^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4H_{2(g)} \quad (2.13)$$

Reação global do mecanismo 1

$$4Fe_{(S)} + 10H_2O_{(L)} + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(S)} + 4H_{2(g)} \quad (2.14)$$

Mecanismo II

Reação de oxidação do ferro no ânodo

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{+2}_{(aq)} + 2e^{-} \quad (2.15)$$

Reação de formação de hidróxidos de Fe^{+2} no ânodo

$$Fe^{+2}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(S)} \quad (2.16)$$

Reação de formação dos íons OH^{-} no catodo

$$2H_2O_{(L)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad (2.17)$$

Reação Global

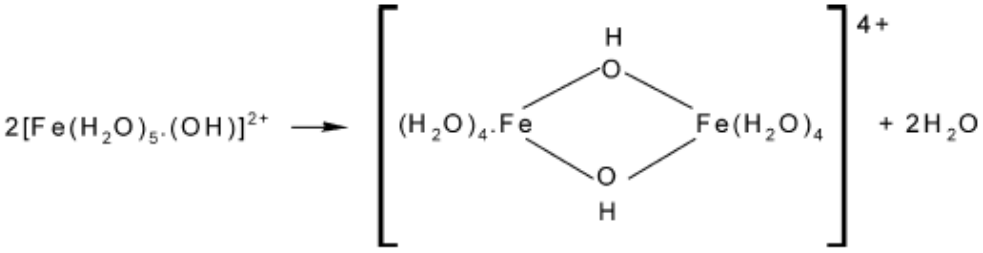
$$Fe_{(S)} + 2H_2O_{(L)} \rightarrow Fe(OH)_{2(S)} + H_{2(g)} \quad (2.18)$$

De acordo com Golder et al.(2007), dependendo do pH, os íons Fe^{+3} e ou Fe^{+2} formam vários complexos monoméricos e ou poliméricos de hidróxidos

metálicos. O complexo mais comum é o íon $\left[Fe(H_2O)_6\right]^{+3}$ (Equação 2.19). O complexo tende a hidrolisar, formando soluções amareladas no intervalo de pH 2 e 3.

$$\left[Fe(H_2O)_6\right]^{+3} \leftrightarrow \left[Fe(H_2O)_5(OH)\right]^{+2} + H^{+} \qquad (2.19)$$

Na faixa de pH entre 4-5 os complexos oxi- hidróxido são reorientados a uma espécies bi-nuclear, complexas de ferro tendo uma superfície de alta carga, Equação 2.20.



(2.20)

Sob circunstâncias alcalinas, os compostos $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$ estão presentes na solução em maior quantidade. Desse modo, pode-se esperar que ocorram adsorção e absorção de metais pesados por esses compostos. Alguns pesquisadores ressaltam a vantagem do uso do Fe, como agente coagulante no tratamento de água, por não apresentar efeitos tóxicos (CRESPILHO & REZENDE, 2004; GOLDER et al.,2007).

Em resumo, as principais fases envolvidas na eletrocoagulação são esquematizadas na Figura 2.4, onde uma célula eletroquímica é usada para fornecer os íons de ferro para os resíduos. Estes reagentes coagulantes desestabilizam os poluentes coloidais (ou quebram a emulsão). A turbulência gerada pelo oxigênio e a evolução de hidrogênio gera uma misturara suave, ajudando a gerar partículas maiores com os colóides desestabilizados, ocorrendo a floculação. Este processo muitas vezes é chamado de eletrofloculação. Por último, os poluentes são removidos por sedimentação, filtração ou flotação.

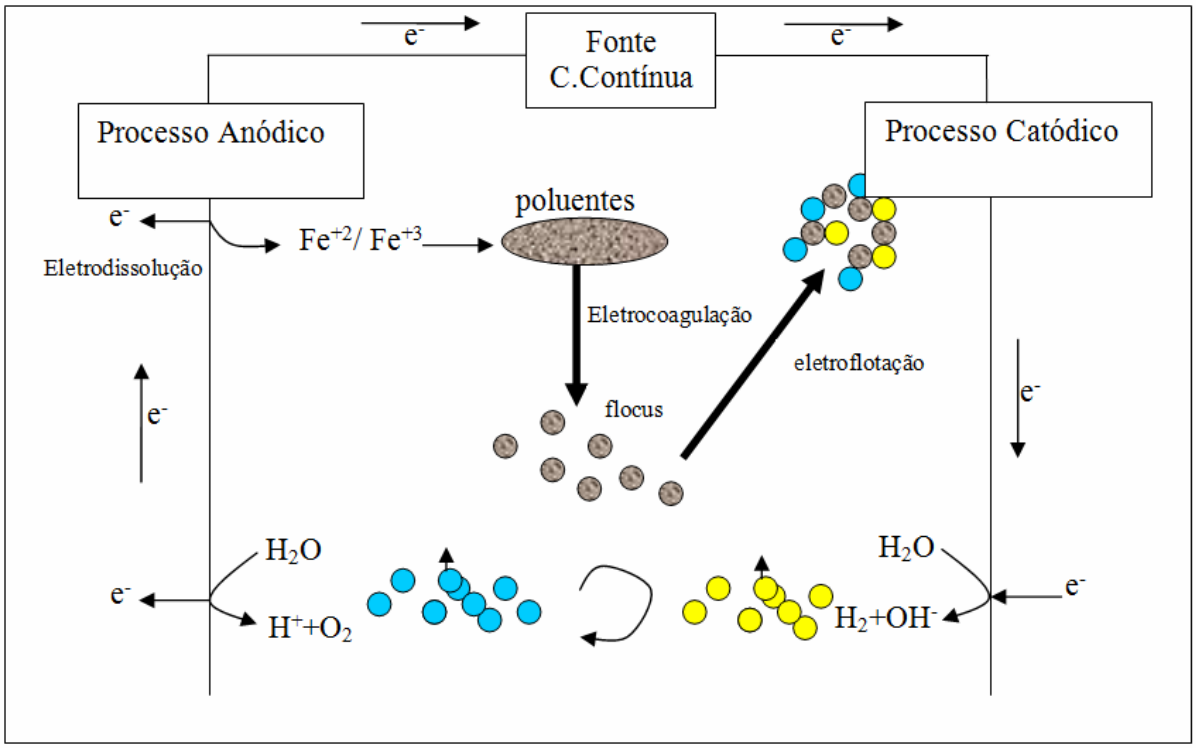


Figura 2.4. Etapas principais envolvidas na coagulação pela eletroquímica assistida. (CAÑIZARES et.al., 2005).

2.5.4. Tipo de reatores

São utilizados os mais variados modelos de reator. Em sua forma mais simples, um reator eletrolítico possui um eletrodo monopolar que é composto por um ânodo e um cátodo Figura 2.5. Quando uma diferença de potencial é aplicada a partir de uma fonte externa de energia, o material do ânodo sofre oxidação, enquanto que, o cátodo sofrerá uma redução ou deposição que produzem o coagulante in situ (MOLLAH et al., 2004).

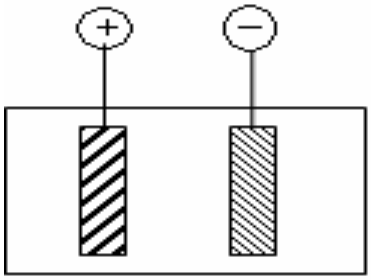


Figura 2.5. Esquema de um reator EC, escala de bancada, monopolar.

Um reator eletrolítico pode também ser montado com eletrodos bipolares Figura 2.6, com eletrodos em serie ou em paralelo. De acordo com Mollah et al.

(2001), para os eletrodos arranjados em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. A mesma corrente, entretanto, fluiria através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais.

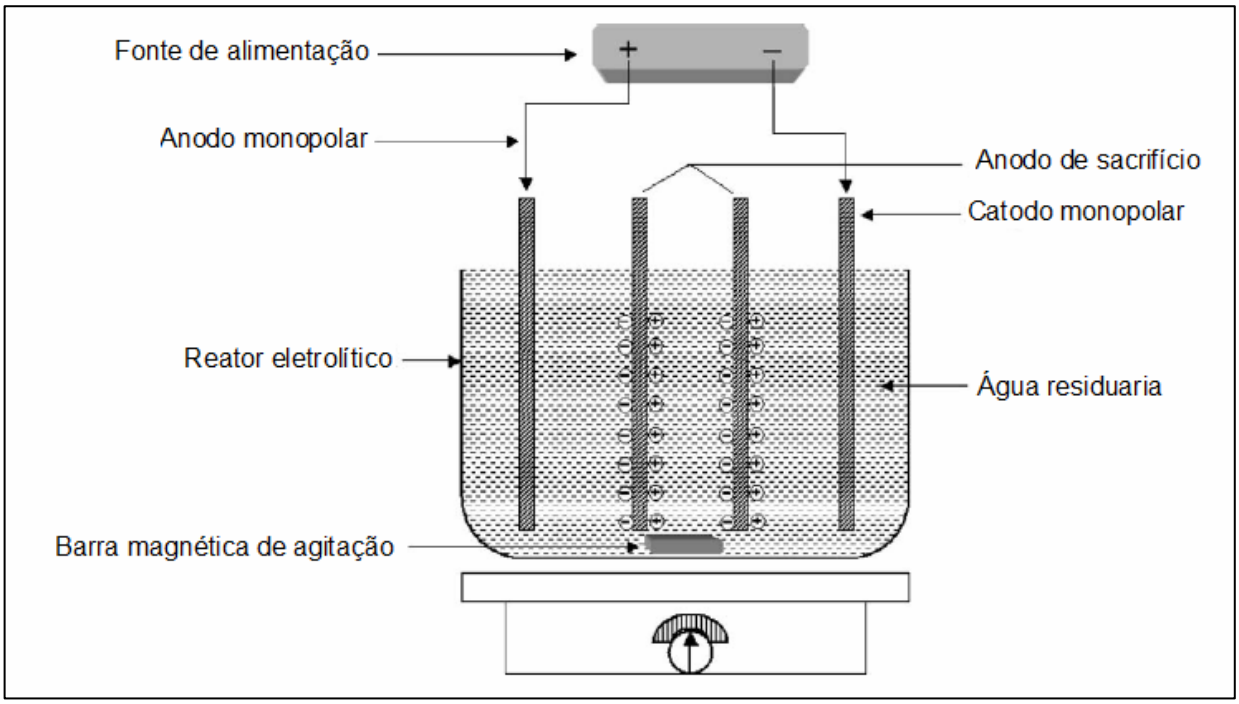


Figura 2.6. Esquema de um reator de EC escala de bancada com eletrodos bipolares de conexões paralelas (MOLLAH, 2004).

Um esquema simples de uma célula de eletrocoagulação com um par de ânodos e um par de cátodos, arranjados em paralelo, e, em série, podem ser visualizados nas Figuras 2.7 e 2.8.

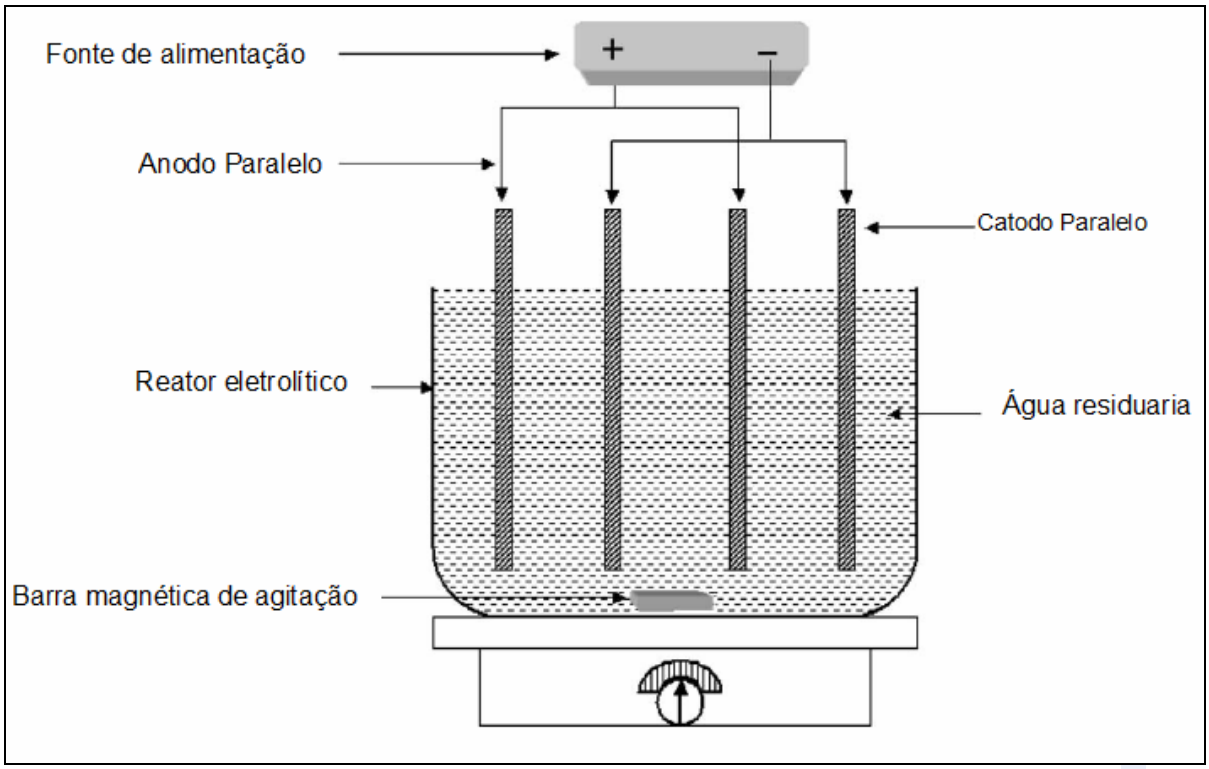


Figura 2.7. Diagrama esquemático de um reator de EC escala de bancada com eletrodo monopolar arranjado em paralelo (MOLLAH, 2004).

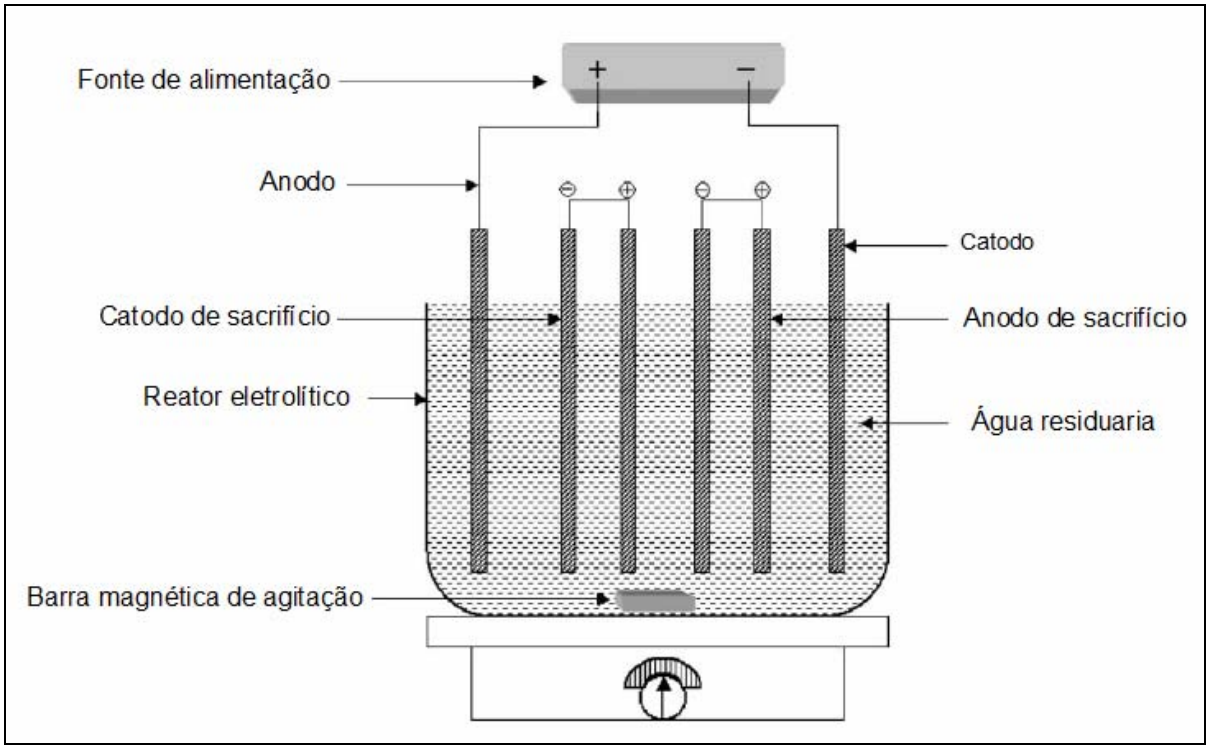


Figura 2.8. Esquema de um reator de EC escala de bancada com eletrodos monopolar arranjado em serie (MOLLAH, 2004).

Existe uma variedade de reatores citados na literatura, tanto na forma geométrica, quanto no material utilizado ou no arranjo dos eletrodos. As variações

de projeto incluem: um reator de leito-fluidizado, que emprega pastilhas de alumínio e eletrodos em paralelo (WIMMER, 2007); reatores com sistemas de agitação mecânica ou por barra magnética ou com recirculação externa; reatores com eletrodos colméias em ferro (WIENDL,1998); reatores em série com eletrodos em malha plana de fio de aço (MATTESON et al., 1995), reatores com placas de alumínio arranjadas em paralelo na forma monopolar e bipolar (Drogui, 2008; Woytowich et al., 1993; citado por HOLT, 2004). MOLLAH et al., (2004), relata o uso de reatores de fluxo continuo, com fluxo na vertical e fluxo na horizontal com eletrodos de placas quadradas ou retangulares montadas em paralelo, também relata o uso de reatores formado por tubos concêntricos, sendo estes dutos de fluxo e também eletrodos cátodo e ânodo.

Não há certamente nenhum “reator dominante” da EC em uso. As condições de operação relatadas e o desempenho, espelhados em uma larga variação de projeto, fazem com que os reatores sejam “ajustados” para servir a uma aplicação específica (Holt et al. 2002 citado por WIMMER, 2007). Cada sistema eletrolítico tem seu próprio conjunto de vantagens e desvantagens, entre as quais vários graus de tratamento e habilidade; porém, o importante em um projeto de um reator de eletrocoagulação é fazer que seja alcançada a máxima eficiência do equipamento (MOLLAH et al., 2004).

2.5.5. Parâmetros associados ao processo eletrolítico

Os processos de tratamento são elaborados de maneira a alcançar a máxima remoção dos contaminantes ao menor custo operacional. Assim, torna-se de grande importância na especificação de um projeto de tratamento, explicitar quais os parâmetros que influenciam o desempenho do método aplicado. No processo da eletrocoagulação, destaca-se entre outros o pH, a condutividade elétrica, a corrente elétrica, a agitação, o consumo do eletrodo, o consumo de energia elétrica, a passivação do eletrodo como parâmetros ou fatores que influênciam no processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

2.5.5.1. pH

Os efeitos do pH da água ou de águas residuais na eletrocoagulação, afeta a eficiência, bem como, a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Quando há íons cloreto presentes, a liberação de cloro também é afetada. A eficácia do tratamento depende da natureza dos poluentes, com a melhor remoção de poluentes encontrados em pH 7. O consumo de energia é, no entanto, superior em pH neutro, devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

2.5.5.2. Condutividade Elétrica do Efluente

Condutividade elétrica afeta a eficiência da corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica (DANESHVAR et al., 2007). A condutividade elétrica pode ser aumentada, adicionando ao sistema de tratamento compostos de sais. Em geral, usa-se o cloreto de sódio por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico; porém, em altas concentrações deste sal, ocorre a liberação de grande quantidade dos íons Cl^{-}, podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxidade considerável. Segundo Chen (2004), a presença dos íons cloreto poderia reduzir significativamente o efeito adverso de ânions, tais como HCO_3^{-}; SO_4^{-2}. A existência de íons carbonato ou íons sulfato levaria à precipitação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2}, que forma uma camada isolante na superfície dos eletrodos, aumentando a resistência elétrica dos eletrodos causando uma diminuição significativa na intensidade de corrente.

2.5.5.3. Corrente elétrica

A corrente utilizada na eletrofloculação vai determinar a quantidade de metal (Fe, por exemplo) que será oxidada no ânodo. Os cuidados devem ser tomados ao escolher o valor da corrente elétrica aplicada. Elevada corrente pode significar perda de potência; pois parte dela se dissipará pelo efeito Joule e também maior freqüência de manutenção dos eletrodos (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.5.5.4. Agitação e Mistura

No processo de eletrofloculação e flotação, o transporte de massa pode ser mais eficiente através do aumento da turbulência ou mistura. A mistura do fluido pode ser aumentada, aumentando a taxa de fluxo dentro do reator de eletrocoagulação. O aumento no nível de turbulência ajuda a reduzir a passivação das placas dos eletrodos (MOLLAH, 2004).

Para Holt (2002), a mistura influencia fortemente o desempenho e a eficácia dos reatores de eletrocoagulação. Reatores batelada são geralmente bem misturados. A mistura do fluido num reator batelada é principalmente uma função da agitação. Agitação aumenta a homogeneidade em todo o reator e é geralmente devido a uma fonte mecânica, como um agitador. Na eletrocoagulação, os reatores batelada eletrolíticos produzem bolhas de gás *in situ* que são o oxigênio e hidrogênio que podem ajudar na agitação. Porém, segundo Mollah (2004), estas bolhas são esferas com propriedade isolantes, e se estas acumularem-se na superfície do eletrodo irá aumentar a resistência elétrica da célula e, como resultado, mais energia elétrica devera ser utilizada para alcançar melhor eficiência de remoção. Assim, para minimizar ou eliminar o acúmulo de bolhas em torno dos eletrodos, o fluxo dentro do reator deverá ser suficiente.

2.5.5.5. Consumo de energia

Segundo Wiendl (1998), as principais despesas operacionais do processo eletrolítico referem-se ao desgaste de eletrodos e o consumo de energia. O consumo de energia esta relacionado com a intensidade de corrente utilizada, condutividade do efluente, espaçamento e passivação dos eletrodos. De acordo com Kobya et al. (2006), o consumo de energia em um reator batelada pode ser calculado utilizando a Equação 2.21.

$$C = \frac{U \cdot i \cdot t}{v} \qquad (2.21)$$

Sendo C o consumo de energia (em Wh/m^3), U a tensão elétrica aplicada ao processo em Volts(V), i a corrente elétrica aplicada (em A), e t o tempo de aplicação da corrente ou tempo de processo (h) e v o volume de efluente tratado (m^3).

2.5.5.6. Desgaste do eletrodo

No processo de eletrocoagulação, os elétrodos ou o conjunto de elétrodos são conectados a uma fonte externa de corrente continua. Durante a passagem da corrente elétrica, certa massa do eletrodo é dissolvida ou depositada na solução eletrolítica formando o agente coagulante. Para se determinar a quantidade de massa do eletrodo (m_{el}) que foi consumida durante o tempo de processo de eletrocoagulação, usa-se a Equação 2.22 derivada de lei de Faraday, (MOLLAH et al., 2004).

$$m_{el} = \frac{i \cdot t_s \cdot M}{F \cdot n} \qquad (2.22)$$

Sendo i a corrente (em A); t_s o tempo (em s) de aplicação da corrente ou tempo de processo; M a massa molar do elemento predominante do eletrodo (em $gmol^{-1}$); n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do ânodo; e F a constante de Faraday ($F = 9{,}65 \times 10^4 Cmol^{-1}$).

Também, através da lei de Faraday, é possível calcular o tempo de vida útil de certo eletrodo, Equação 2.23 (WIENDL,1998).

$$T = \frac{m_{el}}{\alpha \cdot i} \qquad (2.23)$$

Sendo: T o tempo para que ocorra o desgaste de certa quantidade (m_{el}) de um determinado eletrodo com Equivalente Eletroquímico (α) em gramas/coulomb, por efeito da eletrólise com corrente elétrica (i)

2.5.5.7. Passivação do eletrodo

Quando a superfície do eletrodo de ferro está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido fazendo 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 (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Segundo Wiendl (1998), tem-se admitido que o filme sólido formado não seja apenas de óxidos, mas também por oxigênio, íons ou moléculas adsorvidas na superfície metálica. Nos trabalhos executados, usando o processo eletrolítico, foi

observado que após cada inversão de polaridade no sistema elétrico, ocorre o desprendimento de uma fina película que estava aderida à superfície dos eletrodos de aço comum.

Uma vez formando o filme passivo, o processo da eletrocoagulação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.5.6. Vantagens e Desvantagens

Hoje em dia, as tecnologias eletroquímicas alcançaram um estado que não somente, são comparáveis com outras tecnologias em termos de custo, mas são, também, mais eficientes e mais compactas. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser a etapa indispensável para tratar efluentes que contenha poluentes refratários (CHEN, 2004) e muitos outros efluentes carregados com poluentes orgânicos, de origem industrial, das mais variadas áreas do meio produtivo, e também, efluentes carregados com poluentes inorgânicos, gerados por variados seguimentos industriais, destacando a indústria metalúrgica, no qual estão inseridos os processos de galvanização.

Assim, de acordo com Mollah et *al*. (2001); Crespilho & Rezende (2004) e Can et al. (2004), os benefícios de se usar as técnicas eletroquímicas incluem algumas vantagens significativas que a eletrocoagulação apresenta:

Requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;

- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- Limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no

ambiente, fato que acontece quando a coagulação química é utilizada no tratamento de efluentes;

- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente;
- A célula eletrolítica da eletrocoagulação é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- A técnica da eletrocoagulação pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado à unidade;
- A eletrocoagulação produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos em comparação com tratamentos químicos;
- Velocidades de sedimentação elevadas;
- Curto tempo de retenção ou tratamento.

Apesar de possuir vantagens, a eletrocoagulação também possui algumas desvantagens (MOLLAH et *al*.,2001; CRESPILHO & REZENDE 2004):

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente em virtude do desgaste ocorrido durante o processo;
- O uso da eletricidade pode encarecer o processo em alguns lugares;
- Um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo; conduzindo à perda de eficiência da unidade;
- É requerida alta condutividade do efluente;
- Hidróxido gelatinoso tende a solubilizar em alguns casos.

2.5.7. Parâmetros Físicos - Químicos

Os parâmetros físicos e químicos é um grupo de ferramentas disponível para se avaliar a qualidade dos efluentes industriais, antes e após um tratamento. Com eles é possível se prever os possíveis impactos ambientais gerados por estes efluentes ao serem lançados em um corpo receptor e também avaliar a eficiência alcançada pela aplicação de certo tratamento, seja um tratamento convencional ou não convencional como a eletrocoagulação. Os parâmetros físicos e químicos também são aplicados no estudo da qualidade das águas dos rios, fontes, poços e mares indicando a qualidade destas para consumo humano, uso doméstico, uso

industrial, uso agrícola ou simplesmente a indicação das características das águas para o laser.

2.5.7.1. Cor

Na água, a cor pode ser de origem mineral ou vegetal, causada por substâncias metálicas como o ferro ou manganês, matérias húmicas, taninos, algas plantas aquáticas e protozoários, ou por resíduos orgânicos ou inorgânicos de indústrias (BATALHA & PARLATORES, 1977).Alguns metais presentes em efluentes industriais conferem-lhes cor mas, em geral, estes íons dissolvidos pouco ou quase nada interferem na passagem da luz. O problema maior de coloração na água, em geral, é o estético já que causa um efeito repulsivo ao consumo. A redução da cor após um processo de tratamento indica a redução de partículas dissolvidas na água. O método de avaliação da unidade de cor pode ser através do método da comparação visual de cor ou método espectrofotométrico cuja unidade é dada em unidade de cor (APHA, 1998).

2.5.7.2. Turbidez

Produzida pela presença de partículas suspensas na água com tamanho variando desde suspensões grosseiras aos colóides, dependendo do grau de turbulência. A presença dessas partículas provoca a dispersão e absorção da luz, dando à água uma aparência nebulosa, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa. A turbidez pode ser causada por uma variedade de materiais: partículas de argila ou lodo, descarga de esgoto doméstico ou industrial ou a presença de um grande número de microorganismos. Pode ser também causado por bolhas de ar finamente divididas, fenômeno que ocorre com certa freqüência em alguns pontos da rede de distribuição ou em instalações domiciliares (RICHTER, 1991). A turbidez pode causar a redução da eficiência dos tratamentos de cloração, pela proteção física aos microorganismos. Alem disto, as partículas suspensas transportam a matéria orgânica que podem provocar sabor e odor (BATALHA & PARLATORES, 1977).

Os esgotos sanitários e diversos efluentes industriais, também, provocam elevações na turbidez das águas. Os aumentos excessivos de turbidez têm provocado formação de grandes bancos de lodo em rios e alterações no ecossistema aquático. Alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada

submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de um corpo de água.

A determinação da turbidez tem fundamento no método de Jackson. O princípio deste método baseia-se em determinar qual profundidade que pode ser vista a imagem da chama de uma vela, através da água colocada em tubo de vidro. Atualmente, o método basea-se na quantidade de luz dispersa através da amostra de água. A escala de medição é calibrada com padrões conhecidos, usualmente preparados com uma solução de formazina, e permite medir valores com precisão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez (RICHTER,1991); (PALMER,1992). A unidade de turbidez e dada em Unidade Nefelometrica de Turbidez (NTU) (APHA,1998).

2.5.7.3. pH

A medida do pH é um dos testes mais importantes e freqüentemente o mais usados na química da água. Praticamente, é usado em todas as fases de tratamento de água potável e água residuária, seja na neutralização ácido-base, precipitação, coagulação, desinfecção, e controle da corrosão (APHA, 1998).

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também, o efeito indireto é muito importante, podendo, em determinadas condições de pH, contribuírem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas de acordo com a legislação federal, resolução CONAMA n.^{o}357 (BRASIL, 2005). Art.34, inciso 4^{o}, 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.

2.5.7.4. Sólidos

Sólidos nas águas correspondem a toda matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida, durante um tempo fixado. Em linhas gerais, as operações de

secagem, calcinação e filtração são as que definem as diversas frações de sólidos presentes na água (sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis). Os métodos empregados para a determinação de sólidos são gravimétricos (utilizando-se balança analítica ou de precisão).

Os sólidos fixos compreendem as substâncias inorgânicas e os sólidos voláteis compreendem a matéria orgânica e os compostos transformáveis em vapor quando aquecidos a 600^0c. Nas águas naturais, os sólidos dissolvidos estão constituídos principalmente em carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos e possivelmente nitratos de cálcio, magnésio, potássio, pequenas quantidades de ferro, magnésio e outras substâncias. Os minerais contidos nas águas naturais podem aumentar pela adição de despejos industriais. Águas com concentrações maiores do que 4000 ppm de sais totais podem ser consideradas impróprias ao consumo humano (BATALHA & PARLATORES, 1977).

Para o recurso hídrico, os sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática. Eles podem se sedimentar no leito dos rios, destruindo organismos que fornecem alimentos, ou também, danificar os leitos de desova de peixes. Os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia.

2.5.7.5. Condutividade

A condutividade está relacionada com a capacidade da água em conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 µS/cm indicam ambientes impactados.

A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2009).

2.5.7.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO indica qual a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica e inorgânica de uma amostra, por meio de um agente químico. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água se deve, principalmente, a despejos de origem industrial. A DQO é freqüentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuárias (APHA,1998; CETESB, 2009). O COPAM N° 010/86 (Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais), estabelece que o limite máximo da DQO de um efluente a ser lançado de forma direta ou indireta, nos cursos d'água do Estado de Minas Gerais, seja de 90 mgL^{-1}.

2.6. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-X, (*X-Rays Fluorescence Spectroscopy*) é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras (TASCH, 2000). A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (TXRF), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (FILHO, 1999).

2.6.1. Fundamentos

Em um experimento de XRF, quando os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes de uma amostra, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como conseqüência disto, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda

de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento (FILHO, 1999).

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X, conforme esquematizado na Figura 2.9.

A dispersão ou fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e "classificada" de acordo com sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência. A partir do espectro de fluorescência são obtidas informações sobre as concentrações de elementos na amostra, presença ou não de determinado elemento e várias outras informações (TASCH, 2000).

Em resumo a análise por TXRF é realizada fazendo-se com que raios-X incidam com ângulo rasante em uma superfície de tal forma que ocorra reflexão total. Os raios-X excitam átomos da superfície da amostra e a fluorescência é detectada por detetores de estado sólido posicionados sob a amostra Figura 2.15. Esta técnica é sensível a quantidades muito pequenas de material, mas requer amostras muito planas. A fonte de raios-X pode ser um tubo convencional ou uma fonte de luz síncrotron (TASCH, 2000).

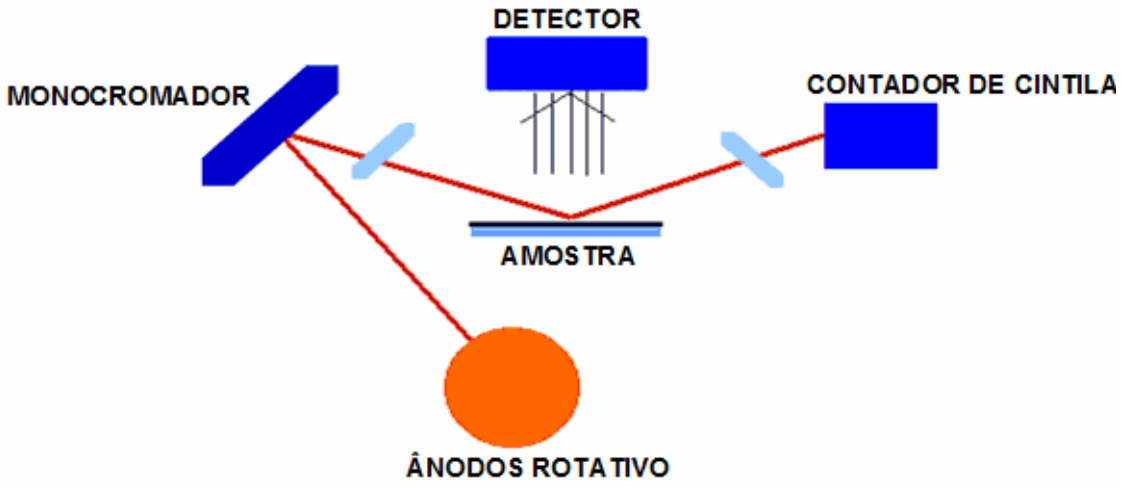


Figura 2.9. Sistema de Fluorescência de raios X por reflexão total, utilizando detectores de estado sólido, monocromadores de raios X (TASCH, 2000).

2.6.2. Equação Fundamental da TXRF

Nas condições de reflexão total de raios X, para quantificar a composição elementar da amostra, são necessárias pequenas quantidades (nanogramas) desta amostra (líquidas ou sólidas) sobre a superfície de um refletor (quartzo, plexiglass, etc). Não havendo o efeito matriz (absorção e reforço da radiação) da amostra ou suporte dela no espectro de TXRF, não há necessidade de correção do efeito matriz na obtenção da equação fundamental da TXRF, resultando numa maior sensibilidade analítica (WOBRAUSCHEK, 1998).

Se o alvo é irradiado por um feixe de raios X, cujo fluxo de raios X é Φ_{feixe}, a quantidade de raios X que podem ser emitidos pelo alvo, na unidade de tempo, é proporcional ao produto de probabilidades associadas aos diversos processos físicos que ocorrem a nível atômico, tais como efeito foto-elétrico, jumping ratio, emissão fluorescente, bem como da concentração elementar. Uma fração dessa intensidade de raios X - Kα emitido deve passar por um colimador antes de atingir o detector. Essa fração é o ângulo sólido subtendido (Ω_{col}) pelo colimador (geralmente feito de Tântalo) em frente da janela (feito de Berílio) do detector de Si(Li), relativo ao ângulo sólido total de emissão (4π), como mostrado na Figura 2.10. Tudo isto pode ser expresso pela Equação 2.24 (ESPINOZA-QUIÑONES, 2007).

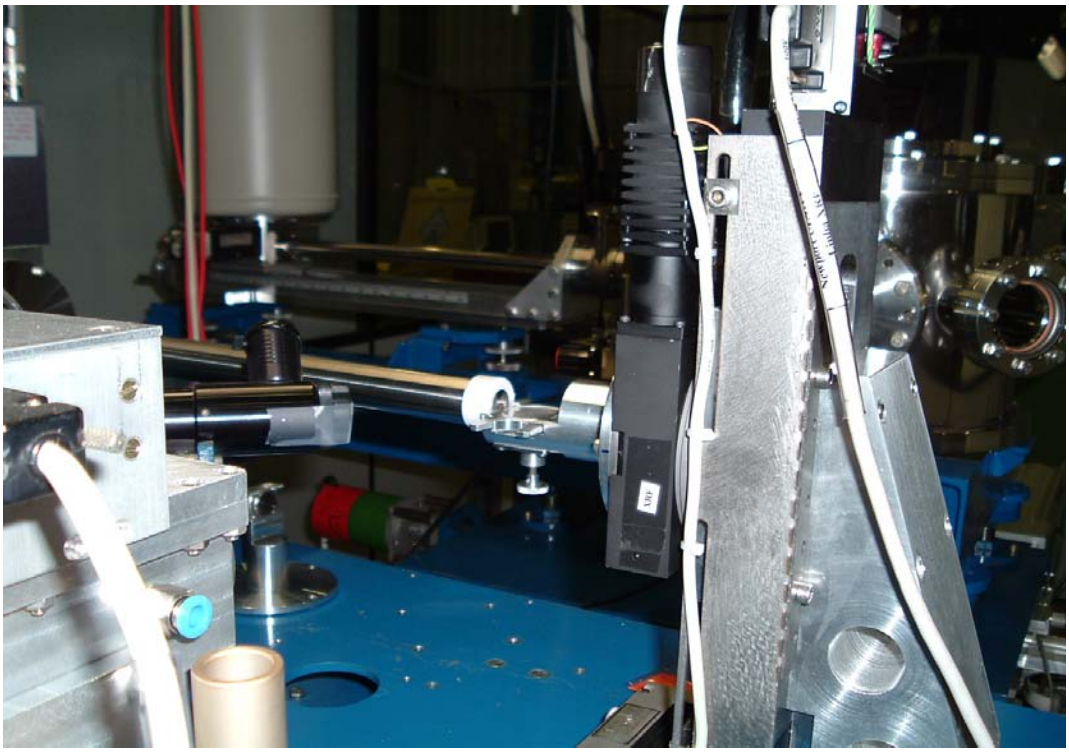


Figura 2.10. Sistema SR-TXRF na linha de luz D09-XRF do LNLS. (ESPINOZA-QUIÑONES, 2007)

$$I_{K\alpha} = \Phi_{feixe} \cdot [1 + R(\varphi)] \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \left[\frac{\rho_Z}{\rho_{alvo}} \frac{N_{Avo}}{A_Z} \right] \cdot \left\{ k_{foto} \cdot \frac{Z^3}{E^{8/3}} \cdot \left[1 - \frac{1}{j} \right] \cdot \omega_K \cdot \left[\frac{n_{K\alpha}}{\sum_i n_{K \cdot i}} \right] \right\} * \varepsilon_{(E_{K\alpha})} \qquad (2.24)$$

2.6.3. Sensibilidade elementar da TXRF

Da Equação 2.24, podem-se isolar as componentes que depende exclusivamente de processos físicos no alvo, a componente da intensidade do feixe incidente e refletido, bem como da componente geométrica, chamada de fração de ângulo sólido que há entre o detector e o alvo. Assim, a Equação 2.25 (ESPINOZA-QUIÑONES, 2007) engloba todas estas componentes que definem a função de sensibilidade elementar instrumental. A função de sensibilidade elementar depende basicamente do número atômico do elemento químico excitado e da energia da linha espectral emitida pelo elemento.

$$S_{K\alpha} = \Phi_{feixe} \cdot [1 + R(\varphi)] \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \left[\frac{N_{Avo}}{A_Z}\right] \cdot \left\{ k_{foto} \cdot \frac{Z^3}{E^{8/3}} \cdot \left[1 - \frac{1}{j}\right] \cdot \omega_K \cdot \left[\frac{n_{K\alpha}}{\sum_i n_{K\cdot i}}\right] \right\} \qquad (2.25)$$

2.6.4. Concentração elementar absoluta

É possível então se obter de forma absoluta a concentração de cada elemento químico presente no alvo, depositado sobre um refletor de raios X (geralmente acrílico ou quartzo), via a medida da intensidade fluorescente das linhas espectrais do elemento químico. A obtenção da concentração absoluta passa necessariamente pelo conhecimento da função sensibilidade elementar do instrumental TXRF, como visualizada pela Equação 2.26.

$$C_Z = I_{K\alpha} \times [S_{K\alpha}]^{-1} \qquad \textbf{(2.26)}$$

2.6.5. Concentração elementar relativa ao padrão interno

Embora a obtenção da concentração absoluta do elemento químico seja aparentemente simples, há certos inconvenientes experimentais que introduzem erros sistemáticos de difícil quantificação. Tais erros sistemáticos passam pelas flutuações do feixe de raios X incidente, pela impossibilidade da manutenção do mesmo ângulo sólido para todas as amostras, de não termos a mesma refletividade em todos os suportes e o controle absoluto da quantidade de amostra depositada no suporte.

Tudo isto leva a corrigir a desvantagem com a introdução de um elemento químico, de concentração extremamente conhecida, como padrão interno em todas as amostras. Na intensidade fluorescente das linhas espectrais deste padrão interno estariam também inseridos ou carregados os mesmos erros experimentais, tanto aleatórios e sistemáticos, que os outros elementos na amostra possuem e eventualmente tentar excluí-los através de uma normalização. Por tanto, pode-se

obter uma concentração elementar relativa ao padrão interno, minimizando os erros sistemáticos, de acordo com a Equação 2.27.

$$C_Z = \frac{I_{K\alpha}}{I_{pad}} \times \left[\frac{S_{K\alpha}}{S_{pad}}\right]^{-1} \times C_{pad} \qquad \textbf{(2.27)}$$

Uma boa medida de concentração elementar pela técnica TXRF passa necessariamente pela obtenção, com extremo cuidado, da curva da função de sensibilidade elementar através de amostras padrões multielementares ESPINOZA-QUIÑONES, 2007. Uma forma de aferir a curva ou a metodologia empregada seria através do uso de padrões multielementares certificados referenciados ESPINOZA-QUIÑONES, 2007.

2.7. Planejamento experimental

A atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (BRUNS et al., 2007). Todo planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o objetivo de definir as variáveis e o intervalo de variação. Podem-se ter variáveis qualitativas, como tipo de equipamentos e variáveis quantitativas como: temperatura, pH, tempo, agitação, corrente elétrica, etc. (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Qualquer área de pesquisa sempre se esta interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como, o limite inferior e superior dessas variáveis. O planejamento de experimentos vem crescendo e sendo aplicado às variadas atividades científicas e industriais, fase à redução de custos e de trabalho. Através do planejamento, podem-se determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado: (a) redução da variação do processo e melhor concordância ente os valores nominais obtidos e os valores pretendidos; (b) redução do tempo de processo; (c) redução do custo operacional; e (d) melhoria no rendimento do processo.

Em suma, o que se quer no planejamento experimental é obter um modelo matemático representativo, em termos dos parâmetros principais, que descrevem dentro de certo nível de confiança certos fenômenos, utilizando o mínimo possível de experimentos. O planejamento experimental também permite o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos, resultando em objetividade científica nas conclusões (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

2.7.1. Planejamento Composto Central

Para o desenvolvimento da parte experimental, adotou-se o Planejamento Composto Central (DCCR). O planejamento composto central deve ser utilizado quando se quiser verificar a curvatura de uma superfície multiparamétrica (K+1); ou seja, quando se quiser verificar a existência de termos quadráticos no modelo de matemático. Esse tipo de planejamento consiste de uma parte referente ao planejamento fatorial 2k, junto com 2k corridas axiais, e nk corrida centrais.

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis ou parâmetros independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. As combinações de valores máximos, mínimos e valores intermediários dos parâmetros independentes entre si mostram os efeitos das melhores e piores condições operacionais do sistema de maneira que possamos inferir estatisticamente seus melhores valores de modo a termos a melhor eficiência do sistema como um todo. Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta global de um processo. O planejamento fatorial é uma das maneiras de prever interação entre os fatores.

No planejamento composto central, quatro diferentes modelos podem ser testados seqüencialmente: (a) Somente termos lineares dos efeitos principais; (b) Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais; (c) Termos lineares dos efeitos principais e interações de segunda ordem; e (d) Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de segunda ordem.

2.7.2. Metodologia da Superfície de Resposta

Os modelos matemáticos foram gerados usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). A metodologia de superfície de resposta ou MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta. Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre a resposta e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem. Se houver curvatura no sistema, então um polinômio de maior grau tem de ser usado, tal como modelo de segunda ordem (MONTGOMERY et al., 2003).

2.7.3. Análise de Variância (ANOVA)

Os dados utilizados na análise de variância devem refletir a influência de mudanças ocorridas nos fatores (causas) de interesse sobre a variável resposta do processo (WERKEMA, 1996). A análise de variância pode ser usada para testar hipóteses sobre efeitos principais dos fatores e para testar a interação entre eles, é altamente útil na seleção dos fatores, pois permite que fatores negligenciáveis ou não significativos sejam eliminados, resultando em um experimento mais forte nos fatores ativos ou significativos (MONTGOMERY, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta do Efluente

A coleta de material para realização deste estudo foi feita em uma empresa de galvanização localizada na cidade de Cascavel, oeste do estado do Paraná. Esta empresa desenvolve trabalhos metalúrgicos com atividades de solda, corte, dobras e principalmente, atividades na área da galvanização. Esta empresa é de pequeno porte, presta serviço às pessoas físicas e jurídicas da cidade de Cascavel e também da região Oeste, atendendo os mais variados mercados consumidores, tanto na área especifica da metalurgia, como na atividade de proteção de superfícies metálicas, ou seja, a galvanização.

O ponto de coleta do efluente material residual localizava-se próximo as linhas de trabalho, tanto a metalúrgica como a galvânica. Todos os resíduos líquidos gerados pelas linhas de trabalho da empresa eram direcionados para este ponto de coleta, ou seja, o efluente primário, destacando a atividade de galvanização como a maior contribuinte na geração de resíduo.

Para a realização do experimento, foram feitas duas coletas do efluente bruto. A primeira coleta foi feita em volume reduzido de efluente, aproximadamente 10L, para a execução de testes iniciais através da aplicação da eletrocoagulação como processo de tratamento e também pelo monitoramento das alterações da cor, turbidez, pH, condutividade e DQO do efluente. Estas observações foram essenciais para o dimensionamento do reator bem como o volume ideal de amostra a ser utilizada em cada ensaio do experimento. Na segunda amostragem, foi coletado um volume de aproximadamente 60 L de efluente bruto e armazenado em recipientes plásticos com capacidade de 30 L, mantidos em lugar fresco e arejado.

3.2. Reagentes químicos e soluções

Todos os reagentes químicos e padrões utilizados para realização das análises apresentavam pureza analítica.

Para acertar o pH inicial do efluente antes da aplicação da eletrocoagulação, usou se uma solução 5 $molL^{-1}$ de Na0H para se elevar o pH e uma solução 5 $molL^{-1}$ de ácido nítrico (HNO_3) para abaixar o pH, de acordo com o valor estipulado por cada corrida experimental.

3.3. Reator da eletrocoagulação

O reator de eletrocoagulação utilizado para realizar o experimento foi montado utilizando um recipiente em PVC, um eletrodo monopolar, um agitador mecânico e uma fonte estabilizada de corrente contínua conforme esquematizado na Figura 3.1.

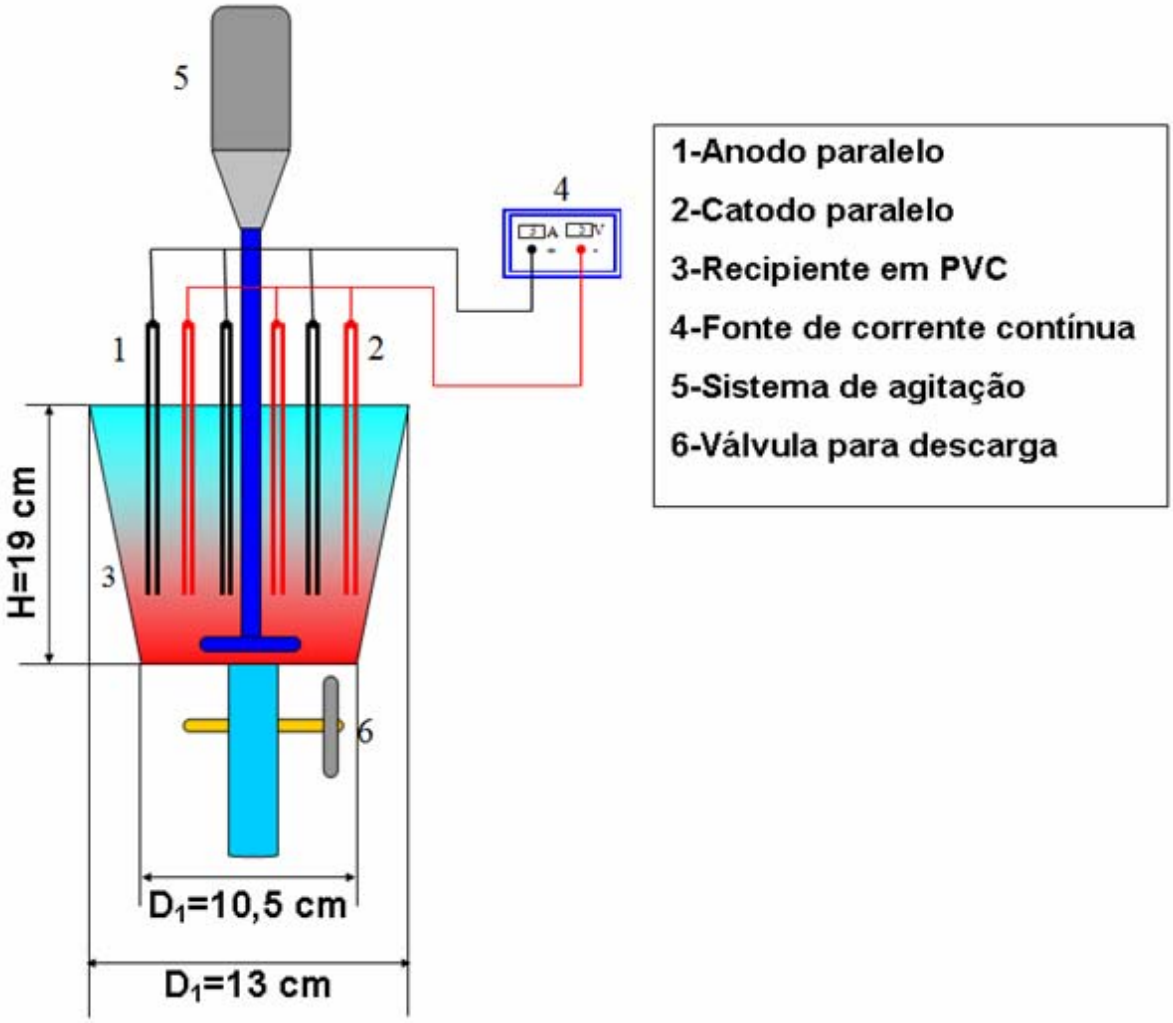


Figura 3.1 Esquema do reator de eletrocoagulação, nível de bancada.

3.4. Reator

O reator utilizado consistiu de um recipiente cilíndrico tipo cone truncado, feito de PVC, com capacidade de 2 L, com abertura superior de diâmetro (D2) igual a 13 cm e parte inferior com diâmetro (D1) de 10,5 cm, acoplado uma válvula, também de PVC, conforme mostra a Figura 3.1.

3.5. Eletrodo

O sistema de eletrodos monopolares foi montado com 6 placas de ferro, conectados eletricamente em paralelo, resultando em 5 pares de eletrodos. As placas de ferro possuíam dimensões de 20 cm de altura e 5 cm de largura com espessura de 3 mm. O distanciamento e isolamento das placas foram feitos por anéis de PVC, com comprimento de 10 mm cada e diâmetro externo de 20,9 mm, conferindo um arranjo de placas eqüidistantes. O sistema de placas foi fixado com parafusos de PVC, que proporcionaram sustentação, rigidez mecânica e isolamento elétrico. As placas da mesma polaridade foram interligadas através de conectores fixados com parafuso metálico e fio de cobre de 4 mm, conforme ilustrado na Figura 3.2. Para facilitar o manuseio e manipulação do eletrodo, foi instalado um suporte metálico isolado com placas de acrílico de comprimento de 5 cm e largura de 2 cm. Nos cabos de ligação com a fonte de corrente continua, adaptou-se um sistema de "plug" macho- fêmea, para facilitar a retirada e desligamento do eletrodo quando necessário à realização de atividades de manutenção e limpeza.

3.5.1. Fonte de corrente continua

A fonte utilizada foi da marca Instrutherm modelo FA 1030, com tensão máxima de 30 V e corrente máxima de saída variando 10 A com e precisão de Indicação de Corrente de ± 2%. Este equipamento fornece a tensão elétrica necessária para a passagem de corrente elétrica pelo fluido ou efluente, cujo valor de corrente depende da condutividade. A condutividade em meio aquoso é gerada pela presença de partículas dissolvidas, principalmente por íons metálicos com carga residual não nula e pelos elétrons livres. Para os trabalhos realizados com este efluente, não houve a necessidade de adicionar produtos químicos, visto que este efluente apresentou condutividade elétrica suficiente para a realização dos ensaios.

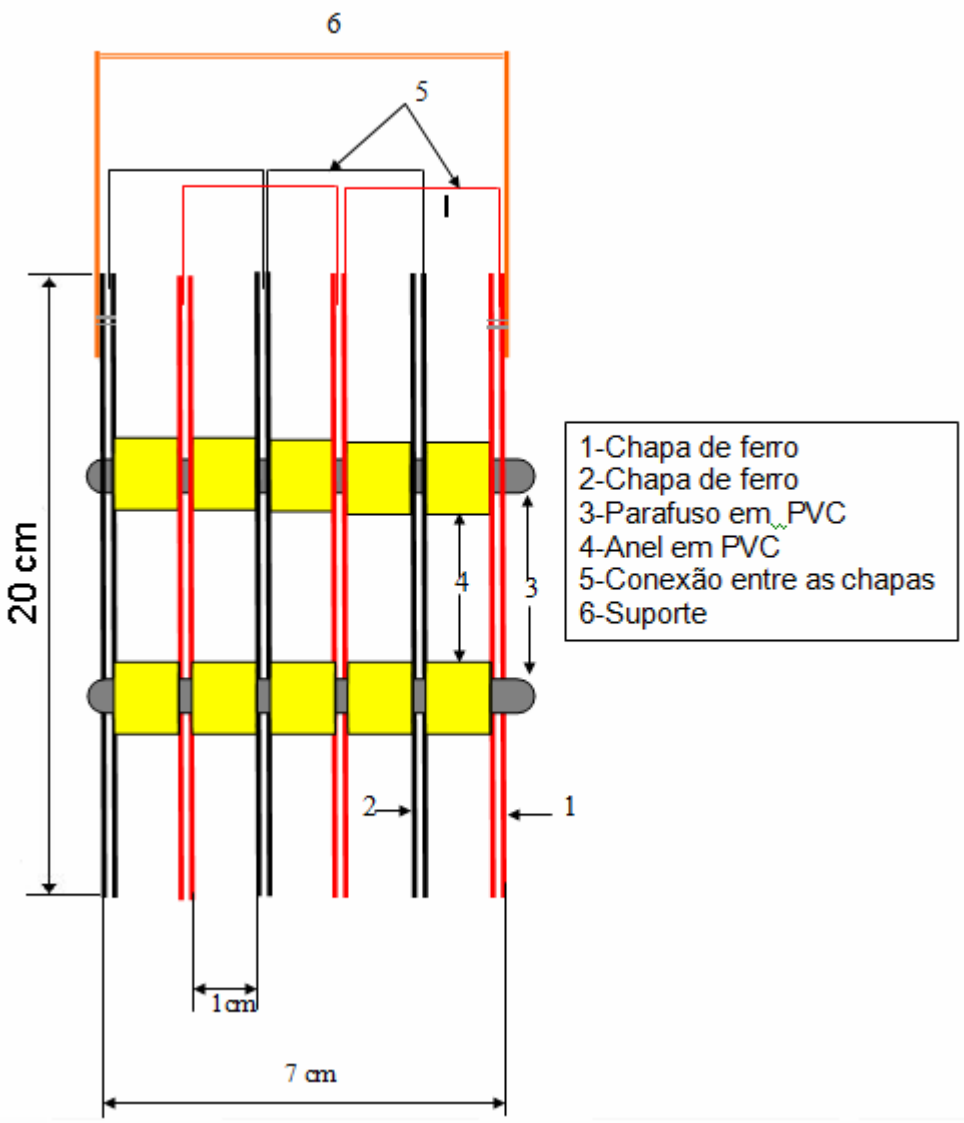


Figura 3.2. Sistemas de eletrodos monopolares do reator de eletrocoagulação.

3.5.2. Sistema de agitação

O sistema de agitação foi montado usando um agitador mecânico, da marca Marconi, modelo FA 1030, e uma haste confeccionada em PVC com comprimento de 315 mm e diâmetro de 9,42 mm, acoplada ao mandril do agitador e hélice, também confeccionada em PVC, formada por duas pás de geometria cilíndrica, com comprimento de 26,9 mm e diâmetro de 9 mm. O uso do PVC para a confecção da haste e pás teve como objetivo evitar os processos de oxi-redução dos materiais do agitador, durante o processo de eletrocoagulação.

Esse sistema de agitação promoveu a homogeneidade do efluente dentro do reator, durante o tempo de eletrolise por meio da agitação, e também fazendo com que ocorra o aumento ou controle do movimento Browniano do sistema aquoso, contribuindo para a formação de flocos através do contato partícula agente coagulante.

Assim, como parâmetros independentes ou variáveis do reator foram considerados: o tempo de eletrolise (min.), a agitação (rpm), corrente (A) e o pH inicial, representados pelos fatores q_1, q_2, q_3, q_4, respectivamente, conforme Tabela 3.1, que apresenta também os valores dos níveis, calculados com base na faixa de valor de cada parâmetro, usando as proporções do planejamento.

Tabela 3.1 Parâmetros independentes fatores e níveis dos parâmetros no planejamento DCCR.

		Níveis				
Parâmetros	Fatores	-2	-1	0	1	2
Tempo (min)	q_1	10	22,5	35	47,5	60
Agitação (rpm)	q_2	50	112,5	175	237,5	300
Corrente (A)	q_3	0,3	0,975	1,65	2,325	3,0
pH	q_4	3	4,75	6,5	8,25	10

Sendo assim, o planejamento experimental consistiu de 28 ensaios, ou corridas experimentais. A Tabela 3.2 apresenta a matriz (4x28) do planejamento experimental em que cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental realizada, com os valores dos parâmetros (tempo, agitação, corrente, pH) aplicado ao reator.

Tabela 3.2. Matriz do planejamento DCCR e valores dos fatores: Tempo, Agitação, Corrente e pH.

Ensaio	Tempo (min)	Agitação (rpm)	Corrente (A)	pH
1	22,5	112,5	0,975	4,75
2	47,5	112,5	0,975	4,75
3	22,5	237,5	0,975	4,75
4	47,5	237,5	0,975	4,75
5	22,5	112,5	2,325	4,75
6	47,5	112,5	2,325	4,75
7	22,5	237,5	2,325	4,75
8	47,5	237,5	2,325	4,75
9	22,5	112,5	0,975	8,25
10	47,5	112,5	0,975	8,25
11	22,5	237,5	0,975	8,25
12	47,5	237,5	0,975	8,25
13	22,5	112,5	2,325	8,25
14	47,5	112,5	2,325	8,25
15	22,5	237,5	2,325	8,25
16	47,5	237,5	2,325	8,25
17	10	175	1,65	6,5
18	60	175	1,65	6,5
19	35	50	1,65	6,5
20	35	300	1,65	6,5
21	35	175	0,3	6,5
22	35	175	3,0	6,5
23	35	175	1,65	3
24	35	175	1,65	10
25	35	175	1,65	6,5
26	35	175	1,65	6,5
27	35	175	1,65	6,5
28	35	175	1,65	6,5

3.5.3. Eficiência da remoção em função de apenas um parâmetro variável

Com a finalidade de avaliar o comportamento das respostas em função de apenas uma variável foi elaborado um segundo experimento, nas melhores condições experimentais obtida no planejamento estatístico. Através desta verificação foi mantido constantes os parâmetros independentes nos valores ótimos, sendo o pH em 6,5; agitação mantida em 175 rpm; corrente elétrica em 2,22 A e tempo de eletrólise 35 min. Conforme apresentado nas Tabelas 3.3 a 3.6, foram realizados doze ensaios para cada parâmetros variável.

Tabela 3.3. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados de agitação (175 rpm), corrente elétrica (2,22 A)e pH (6,5), com tempo de eletrólise (min.), variável.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tempo (min.)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60

Tabela 3.4. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35 min.), agitação (175 rpm) e pH (6,5), com a corrente elétrica (A) variável.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Corrente (A)	0,14	0,4	0,66	0,92	1,18	1,44	1,7	1,96	2,22	2,48	2,74	3,0

Tabela 3.5. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35min.), pH (6,5) e corrente (2,22 A), com a agitação (rpm) variável.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Agitação (rpm)	12	37	62	87	112	137	162	187	212	237	262	287

Tabela 3.6. Experimentos de eletrocoagulação, fixado nos valores otimizados do tempo de eletrólise (35 min.), agitação (175 rpm) e corrente elétrica (2,22 A), com pH variável.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	3	3,7	4,4	5,1	6,5	7	8	8,5	9	9,5	11	12

3.6. Experimentos EC

Foram utilizados 1300 mL de amostra (efluente), variando-se a corrente, tempo, pH e velocidade de agitação para cada ensaio, de acordo com as Tabelas 3.2 a 3.6. Após cada ensaio, separou-se a fase líquida dos flocos e lodo gerados por meio da drenagem do liquido, e acondicionado em frascos de vidro âmbar e conservado a temperatura de aproximadamente 4^{O}c, para analises posteriores.

3.7. Medidas dos parâmetros físicos e químicos

3.7.1. Medidas de pH

As leituras de pH foram realizadas através do método eletrométrico utilizando aparelho digital marca tecnal modelo TEC-2. Para calibrar o equipamento foram utilizados padrões de pH 7.0 e de pH 4.0. Os valores iniciais de pH do efluente foram acertados, empregando solução básica de NaOH e soluções ácidas de HNO_3

3.7.2. Medidas de cor

As medidas da cor foram obtidas pelo método colorimétrico, baseado no método descrito no Standard Methods (APHA, 1998). Foi empregado o espectrofotômetro da marca Hach modelo DR/2010.

As amostras antes e após o tratamento foram homogeneizadas e transferidas para as cubetas de vidro de 25 mL, usando-se como padrão zero de cor a água destilada. As amostras que ultrapassaram o limite de leitura foram diluídas com água destilada, de modo a reduzir o teor da cor para um valor abaixo do limite máximo de detecção.

3.7.3. Medida de Condutividade

As medidas de condutividade foram feitas usando o condutívimetro digital marca Tecnal, e modelo R-TEC-04P-MP, temperatura ambiente. O equipamento foi calibrado usando o padrão KCl de 146,7 µs/cm ± 0,5%.

3.7.4. Medida de Turbidez

A medida da turbidez de cada amostra foi feita usando turbidímetro da marca Tecnal modelo TB-1000 e a calibração foi feita usando os padrões de 0,1-0,8-8-80-1000 NTU e o padrão branco de 0 NTU. Iniciou-se a calibração pelo padrão de menor valor e substituindo pelo subseqüente. Completada a calibração, testou-se o valor da turbidez para o padrão branco, em seguida analisaram-se as amostras alternando com o padrão branco, a fim de evitar possíveis desvios.

3.7.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi realizada utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado, (APHA,1998). Os equipamentos utilizados foram: um bloco digestor, da marca Hach, modelo COD Reactor, com capacidade para 25 tubos e um espectrofotômetro visível, da marca Hach, modelo DR/2010. Após a digestão, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e a DQO foi determinada através de espectrofotômetro, que fornece diretamente a quantidade de DQO expressa em mg O_2/L.

3.7.6. Sólidos totais, fixos e voláteis

A determinação dos sólidos, foi realizada de acordo com o método descrito na seção 2540 APHA (1998). As amostras foram adicionadas em cápsulas de porcelana, previamente secas, e pesadas (P1) e acondicionadas em banho-maria até a evaporação total. Após a evaporação total, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 105 ± 2 °C por 1 hora, e colocadas no dessecador, e pesadas (P_2). Os valores dos sólidos totais (ST) foram determinados pela Equação 3.1.

$$ST = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \qquad (3.1)$$

Sendo: V o volume da alíquota de amostra utilizada, em litros.

As cápsulas, logo, foram submetidas a ignição a 550 ± 20 °C em forno mufla e resfriadas em dissecador, e pesadas (P_3). Os valores dos sólidos totais fixos (STF) foram determinados pela Equação 3.2.

$$STF = \frac{(P_3 - P_1)}{V} \quad (3.2)$$

Visto que, os sólidos voláteis (STV) é a matéria orgânica perdida na queima a 550 °C, os valores destes foram obtidos pela diferença entre sólidos totais e sólidos totais fixos, expressa pela Equação 3.3.

$$STV = ST - STF \quad (3.3)$$

3.7.7. Determinação de metais por TXRF

Para determinação das concentrações elementares, utilizou-se o espectrômetro de SR-TXRF, instalado na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) localizado em Campinas, SP. A irradiação de amostras na condição de reflexão total foi feita utilizado um feixe de raios-X mono-cromático de 17 keV. Na detecção de raios X da amostra foi utilizado um detector Si (Li), com resolução de 165 eV na linha espectral de Mn-Kα e um colimador de tântalo no detector. O tempo de irradiação foi fixado em 100 s para as amostras e 300 s para os padrões. Para tratamento dos espectros obtidos foi utilizado o software AXIL (VAN ESPEN et al., 1986).

A fim de contornar os problemas experimentais se fez necessário o uso de um padrão interno na amostra (item 2.6.5). Com as amostras obtidas após o tratamento e com a solução padrão de Gálio, preparou-se uma solução com volume de 2000 µL, para determinação das concentrações de metais. De cada uma das amostras, pipetou-se um volume de 1980 µL, o qual foi transferido para uma recipiente plástico (tubo cristal com tampa), com volume de aproximadamente 8 mL, a este recipiente adicionou-se uma alíquota de 20 µL da solução padrão de gálio com concentração de 1000 ppm. Após tampar e agitar, o resultado foi uma solução final composta da respectiva amostra e um padrão interno de gálio com concentração de 10 ppm.

A superfície utilizada para a reflexão total de raios-X foi um disco confeccionado em acrílico com diâmetro de 29,25 ± 0,05 mm e espessura de 3,35 ± 0,02 mm, sobre o qual se depositou, no centro do disco, 5 µL de cada solução, contendo já o padrão interno de gálio. Foi deixado secar, formando-se uma mancha fina de 2-3 mm de diâmetro. O disco-amostra foi posicionado na porta amostra do equipamento SR-TXRT , Figura 2.10.

Para construção da curva de sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF para raios X da série K, preparou-se soluções multielementares, contendo os seguintes elementos: Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn e Sr, em concentrações variando de 4,5 a 10 mg L^{-1}. Para os elementos, Cromo (Cr) e Níquel (Ni), variou-se as concentrações entre 22,73 a 50 mg L^{-1}. E para o elemento Potássio (K) variou-se de 45,45 a 100 mg L^{-1}. As diluições das soluções foram realizadas com água Milli-Q até completar 100 mL. As várias réplicas de discos-padrões, foram produzidas depositando 5 µL de solução multipadrão no centro de um refletor de acrílico, secos a temperatura ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados de concentração elementar por TRF

4.1.1. Determinação das intensidades fluorescentes

As intensidades fluorescentes das linhas espectrais dos elementos químicos foram obtidas da análise dos espectros TXRF de cada uma das amostras, mediante o uso do software AXIL o qual permite identificar cada uma das linhas espectrais de raios X da série K (elementos de baixo número atômico: 12<Z<40) e da série L (elementos de número atômico Z > 40). Permite ainda como determinar a área líquida das respectivas linhas, via previa subtração de um fundo polinomial vindo de processos de espalhamento elástico e/ou parcialmente inelástico na amostra/suporte e no detector. As linhas espectrais principais são as do tipo Kα ou Lα que correspondem às transições eletrônicas mais freqüentes para preencher as vacâncias eletrônicas das camadas K e L, respectivamente. A intensidade da linha espectral Kα ou Lα é proporcional à probabilidade de emissão fluorescente que por sua vez é proporcional à concentração ou quantidade de certo elemento químico, segundo a Equação 2.24. Um espectro típico de TXRF e seu ajuste pelo método dos mínimos quadrados dado pelo AXIL é mostrado na Figura 4.1.

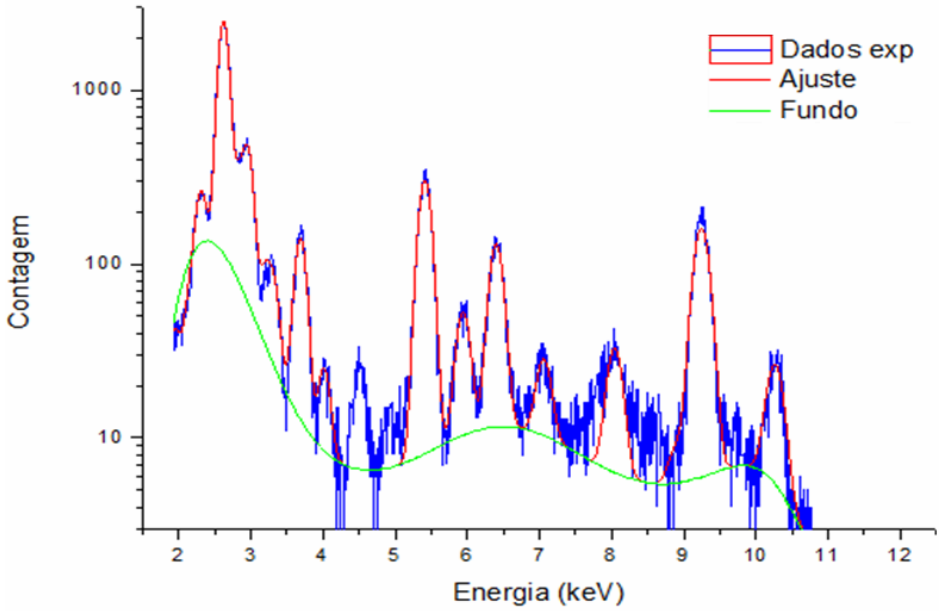


Figura 4.1. Espectros típicos de TXRF, na região de 2 a 20 keV, usando um feixe monocromático de 17 keV.

4.1.2. Curva de Sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF

Na Figura 4.2, observa-se um espectro de SR-TXRF de amostras-padrão, contendo a série de elementos padrões irradiados por 300 segundos(s) nas mesmas condições experimentais que as amostras. A intensidade de cada pico é proporcional à concentração elementar, cujo fator de proporcionalidade é a função sensibilidade do espectrômetro TXRF (Equação 2.25).

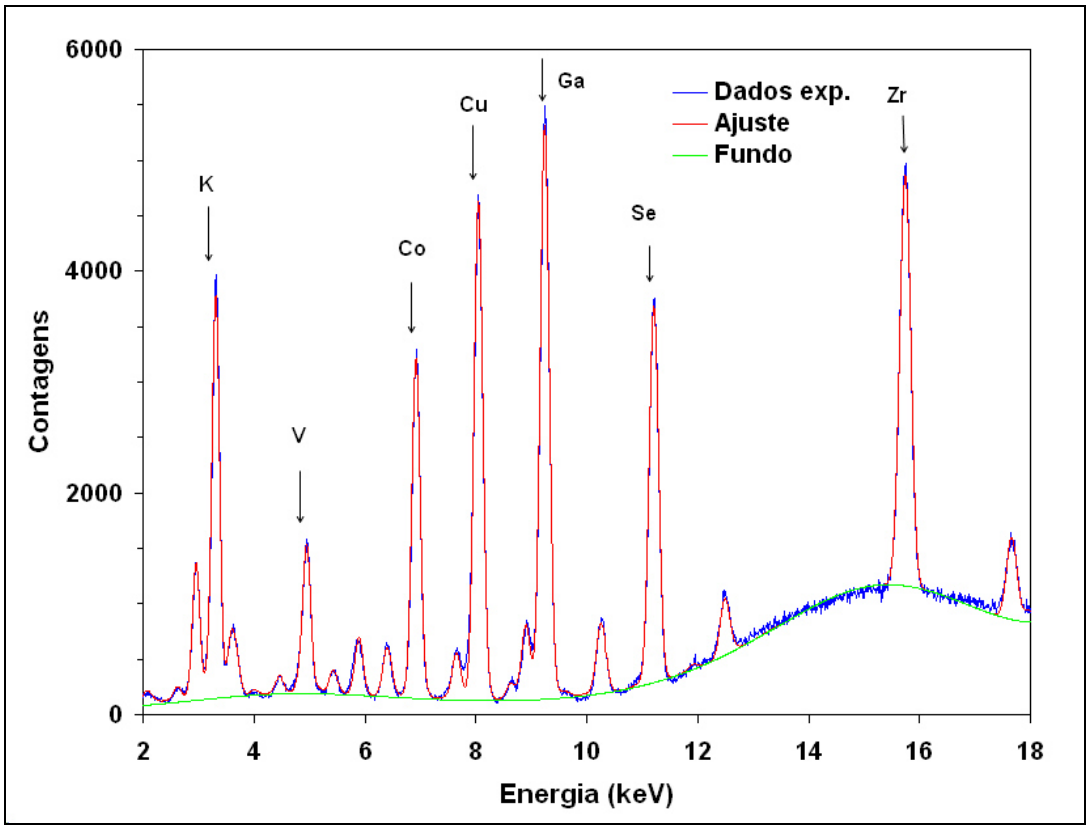


Figura 4.2. Espectro típico SR-TXRF de padrão multielementar para as séries K e L

A partir da irradiação da solução padrão multielementar, obteve-se uma resposta instrumental para cada um dos elementos padrões de concentração conhecida relativa ao padrão interno Gálio que pode ser definida na forma da Equação 4.1.

$$R \equiv \left[\frac{I_{K\alpha}^{Pad} \cdot C_{Ga}}{I_{K\alpha}^{Ga}} \right] = S_{rel} \cdot C_{pad} \qquad (4.1)$$

A proporção entre a função resposta e a concentração do padrão é a definida com a sensibilidade do instrumento para o elemento químico de interesse, relativo ao padrão interno (Gálio), ou seja, a sensibilidade relativa ao padrão interno que é uma função do número atômico (Z) ou da energia da linha espectral principal (Kα) do elemento químico de interesse. Na Figura 4.3, mostra-se a curva da sensibilidade elementar como função do número atômico (Z), obtido das medidas da solução padrão multielementar.

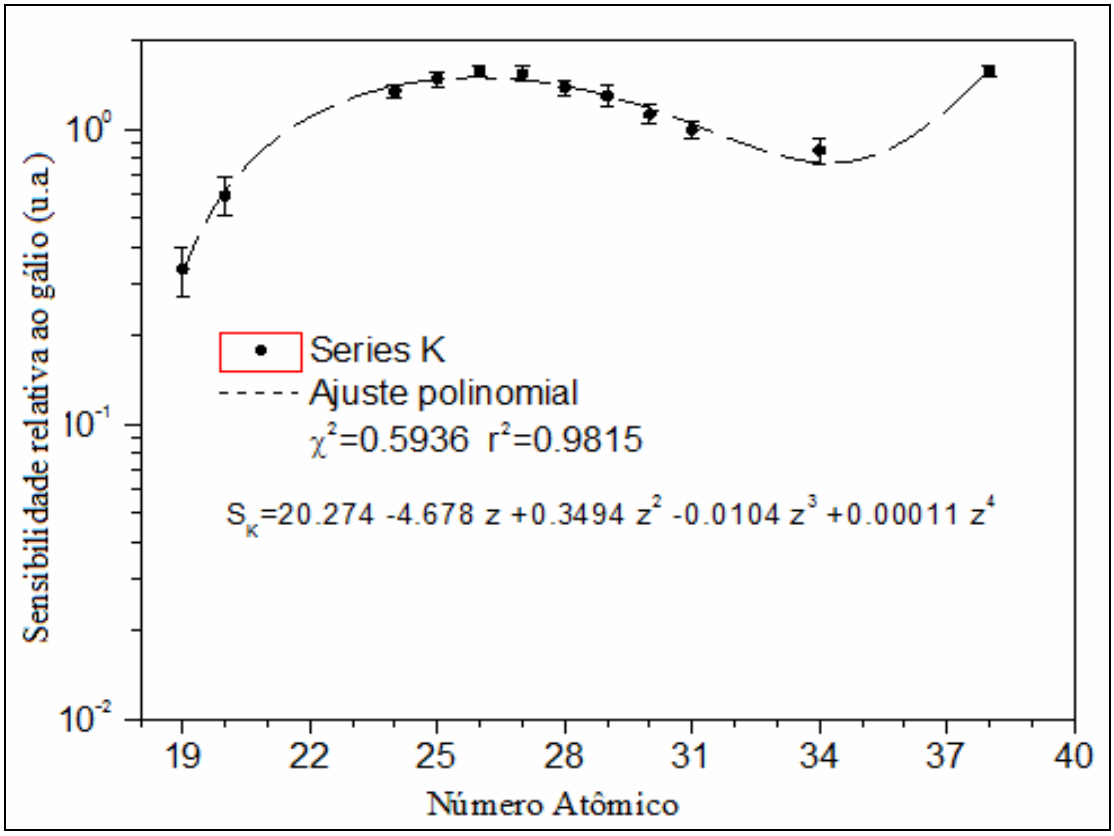


Figura 4.3. Curva de sensibilidade elementar SR-TXRF obtida para as linhas Kα.

Os valores das sensibilidades elementares dos padrões utilizados foram bem ajustados por meio de uma função polinomial de 4ª ordem, com valor de χ^2=0,5936 e r^2=0.9815. A Equação 4.2 representa a função matemática que descreve o comportamento da sensibilidade, relativa ao Gálio, para todos os elementos químicos com número atômico entre 19 e 38, permitindo a interpolação dos valores de sensibilidade nesta região de número atômico.

$$S_{rel}(Z) = 20{,}274 - 4{,}678 \times Z + 0{,}3494 \times Z^2 - 0{,}0104 \times Z^3 + 0{,}00011 \times Z^4 \qquad (4.2)$$

4.1.3. Cálculo das concentrações elementares

Para se determinar as concentrações elementares na amostra com maior confiabilidade, usa-se a sensibilidade relativa ao padrão interno, de modo a corrigir os erros sistemáticos e experimentais, segundo a Equação 4.3.

$$C_Z = \left[\frac{I_Z}{I_{Ga}}\right] \times \frac{C_{Ga}}{\left[20{,}274 - 4{,}678 \times Z + 0{,}3494 \times Z^2 - 0{,}0104 \times Z^3 + 0{,}00011 \times Z^4\right]} \qquad (4.3)$$

Sendo I_Z / I_{Ga} a intensidade fluorescente elementar relativa àquela do Gálio e C_{Ga} a concentração de 10 ppm de Ga, introduzida em todas as amostras.

4.2. Caracterização do efluente bruto

A Tabela 4.1 apresenta os resultados analíticos de caracterização do efluente bruto em termos dos valores do pH, condutividade elétrica, cor turbidez, concentrações de cromo, níquel, cobre, zinco, demanda química de oxigênio, sólidos totais. De acordo com a resolução do CONAMA n° **357** (Brasil, 2005), todos os parâmetros apresentados do efluente bruto, estão acima do limite permitido para lançamento direto em um corpo receptor. Portanto este efluente deve, necessariamente passar por um tratamento antes de ser descartado a fim de atender as exigências ambientais.

Tabela 4.1. Resultados analíticos dos parâmetros do efluente bruto

Parâmetros característicos do efluente	Valores iniciais	Conama
pH	3,0	5-9[L]
Condutividade (µS/cm)	2033	
Cor (mg Pt/L)	57600	75[d]
Turbidez (NTU)	5350	100[d]
Cr (mgL^{-1})	98,28	0,5[L]
Ni (mgL^{-1})	108,62	2,0[L]
Cu (mgL^{-1})	1,138	1,0[L]
Zn (mgL^{-1})	11,31	5,0[L]
DQO ($mgO_2\ L^{-1}$)	740	125[LI]
Sólidos totais (mgL^{-1})	10072	

Cr= Cromo; Ni= Níquel; Cu= Cobre; Zn= Zinco DQO=(Demanda Química de Oxigênio)

[d] padrão água doce classe III [L] padrão lançamento [LI] padrão lançamento IAP

4.3. Caracterização dos efluentes tratados por EC

As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os resultados analíticos dos efluentes tratados por eletrocoagulação utilizando eletrodo de ferro, segundo as condições experimentais estabelecidas pelo planejamento estatístico composto central (DCCR) (Tabela 3.2), tendo com parâmetros (variável de entrada) do processo o tempo de eletrólise em min. (q1), a agitação em rpm (q2), a intensidade de corrente em (A) (q3) e o pH inicial do efluente (q4).

A Tabela 4.2, apresenta os valores da condutividade, pH final, cor e turbidez, do efluente tratado. Os dados da condutividade mostram que, esta não apresentou, variações consideráveis com os tratamentos aplicados. Já o pH final variou entre 4,7 no ensaio 23 a 11,66 no ensaio 14. Observa-se que há uma excelente remoção para os parâmetros cor e turbidez em todas as condições experimentais do tratamento, atingindo níveis superiores à 90%. Destacam-se ainda as condições em que a percentagem de remoção destes parâmetros atingiu valor máximo de 100%.

Tabela 4.2. Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico DCCR, e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos.

Ensaio	Condições do reator				Percentagem de remoção (%) após EC			
	q_1 t (min)	q_2 (rpm)	q_3 (A)	q_4 pH	Condutividade (µS/cm)	pH final	Cor (%)	Turbidez (%)
1	22,5	112,5	0,975	4,75	2064	5,53	98,4	99,9
2	47,5	112,5	0,975	4,75	1875	6,37	99,1	99,9
3	22,5	237,5	0,975	4,75	1833	5,74	96,7	99,6
4	47,5	237,5	0,975	4,75	1635	6,64	99,2	99,7
5	22,5	112,5	2,325	4,75	1760	6,27	99,2	99,6
6	47,5	112,5	2,325	4,75	1468	5,5	99,8	99,7
7	22,5	237,5	2,325	4,75	1771	6,66	99,7	99,9
8	47,5	237,5	2,325	4,75	1525	5,78	99,8	99,8
9	22,5	112,5	0,975	8,25	2655	8,38	97,4	99,9
10	47,5	112,5	0,975	8,25	2721	10,7	97,5	97,3
11	22,5	237,5	0,975	8,25	2858	9,56	97,4	99,7
12	47,5	237,5	0,975	8,25	2363	11,07	96,8	99,2
13	22,5	112,5	2,325	8,25	2315	10,59	97,7	98,9
14	47,5	112,5	2,325	8,25	2761	11,66	99,1	99,4
15	22,5	237,5	2,325	8,25	2180	10,7	97,9	99,5
16	47,5	237,5	2,325	8,25	2457	11,33	99,2	99,2
17	10	175	1,65	6,5	2124	6,83	96,3	100,0
18	60	175	1,65	6,5	1828	10,72	98,4	98,8
19	35	50	1,65	6,5	2051	9,02	98,6	99,8
20	35	300	1,65	6,5	2001	10,54	97,9	99,3
21	35	175	0,3	6,5	2481	6,78	93,7	99,1
22	35	175	3,0	6,5	1919	7,89	100,0	100,0
23	35	175	1,65	3	1768	4,73	99,9	100,0
24	35	175	1,65	10	3574	11,3	100,0	98,5
25	35	175	1,65	6,5	2096	9,43	98,7	100,0
26	35	175	1,65	6,5	2049	9,04	99,2	100,0
27	35	175	1,65	6,5	2021	9,02	99,3	100,0
28	35	175	1,65	6,5	2066	8,94	98,9	100,0

Nesta Tabela 4.3 são apresentados os valores da porcentagem de redução dos metais pesados, destacando as máximas remoções de cada metal na respectiva condição. O cromo apresentou remoção acima de 99% nas condições operacionais aplicadas nos ensaios 8, 16, 18 e 22. Para o níquel nos ensaios 8, 18 a 20, 22 e 25 a 28 foi obtido à remoção acima de 99%. A máxima remoção do cobre foi obtida no ensaio 16. Foi alcançada máxima remoção do zinco nos ensaios 8, 19 e de 25 a 28.

Tabela 4.3. Condições experimentais dos ensaios de eletrocoagulação, realizados a partir do planejamento estatístico PCC, e resultados das análises de concentrações elementares.

Ensaio	Condições do reator				Percentual da redução de metais após EC (%)			
	q_1 (min.)	q_2 (rpm)	q_3 (A)	q_4 pH	Cr	Ni	Cu	Zn
1	22,5	112,5	0,975	4,75	75,0	38,1	71,9	76,5
2	47,5	112,5	0,975	4,75	81,6	72,5	83,3	97,4
3	22,5	237,5	0,975	4,75	55,6	31,1	58,7	77,5
4	47,5	237,5	0,975	4,75	82,6	70,2	79,8	97,4
5	22,5	112,5	2,325	4,75	80,2	55,6	85,1	95,1
6	47,5	112,5	2,325	4,75	99,9	93,9	75,4	97,1
7	22,5	237,5	2,325	4,75	92,1	48,1	62,2	94,4
8	47,5	237,5	2,325	4,75	100,0	99,4	67,5	99,6
9	22,5	112,5	0,975	8,25	65,2	98,8	82,4	98,2
10	47,5	112,5	0,975	8,25	66,3	97,0	67,5	98,6
11	22,5	237,5	0,975	8,25	63,5	98,8	75,4	98,6
12	47,5	237,5	0,975	8,25	56,0	97,0	49,9	97,9
13	22,5	112,5	2,325	8,25	57,1	95,4	42,0	97,7
14	47,5	112,5	2,325	8,25	79,8	96,3	28,8	97,8
15	22,5	237,5	2,325	8,25	85,3	95,7	49,0	94,9
16	47,5	237,5	2,325	8,25	99,5	96,2	96,0	98,4
17	10	175	1,65	6,5	51,5	69,4	71,0	93,6
18	60	175	1,65	6,5	100,0	99,9	95,6	98,6
19	35	50	1,65	6,5	68,3	99,6	83,3	99,0
20	35	300	1,65	6,5	77,9	99,3	58,7	96,7
21	35	175	0,3	6,5	3,1	68,9	81,5	97,1

Ensaio	Condições do reator				Percentual da redução de metais após EC (%)			
	q_1 (min.)	q_2 (rpm)	q_3 (A)	q_4 pH	Cr	Ni	Cu	Zn
22	35	175	3,0	6,5	99,9	99,2	64,0	98,8
23	35	175	1,65	3	97,7	24,8	77,2	91,7
24	35	175	1,65	10	73,5	94,6	0,7	95,4
25	35	175	1,65	6,5	72,5	99,4	85,1	99,2
26	35	175	1,65	6,5	80,5	99,5	84,2	99,6
27	35	175	1,65	6,5	79,1	99,5	78,0	99,3
28	35	175	1,65	6,5	71,2	99,6	84,2	99,0

q_1=tempo de eletrólise(min.) q_2=Agitação (rpm) q_3= Corrente elétrica (A) q_4= pH inicial do efluente

Na Tabela 4.4 são mostrados os resultados da porcentagem de remoção dos sólidos e da DQO nos efluentes tratados. Destaca-se a máxima remoção da DQO nas condições operacionais aplicadas no ensaio 22 sendo com 90% de remoção. Em relação aos sólidos totais, obteve-se remoção de 88% no ensaio 8. Para sólidos totais fixos a máxima remoção foi alcançada no ensaio 6 com 90,6% e no ensaio 1 com remoção de com remoção a máxima de 99,1% para os sólidos totais voláteis.

Tabela 4.4. Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico DCCR, e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos.

Ensaio	Condições do reator				Percentual de remoção (%) após EC			
	q_1 (min.)	q_2 (rpm)	q_3 (A)	q_4 pH	DQO	ST	STF	STV
1	22,5	112,5	0,975	4,75	76,0	76,7	64,9	99,1
2	47,5	112,5	0,975	4,75	79,9	82,5	78,9	89,3
3	22,5	237,5	0,975	4,75	79,8	79,6	78,2	82,0
4	47,5	237,5	0,975	4,75	80,0	67,8	86,2	33,0
5	22,5	112,5	2,325	4,75	75,9	83,1	79,4	90,0
6	47,5	112,5	2,325	4,75	79,3	64,3	90,8	14,5
7	22,5	237,5	2,325	4,75	82,9	83,8	88,7	74,5

Ensaio	Condições do reator				Percentual de remoção (%) após EC			
	q_1 (min.)	q_2 (rpm)	q_3 (A)	q_4 pH	DQO	ST	STF	STV
8	47,5	237,5	2,325	4,75	82,7	88,3	87,7	89,2
9	22,5	112,5	0,975	8,25	76,6	69,0	76,3	55,1
10	47,5	112,5	0,975	8,25	75,0	60,4	87,2	10,0
11	22,5	237,5	0,975	8,25	82,2	73,8	65,9	88,7
12	47,5	237,5	0,975	8,25	75,3	74,4	68,7	85,0
13	22,5	112,5	2,325	8,25	72,4	74,3	67,1	88,0
14	47,5	112,5	2,325	8,25	72,4	76,5	75,5	78,5
15	22,5	237,5	2,325	8,25	74,0	77,0	70,3	89,7
16	47,5	237,5	2,325	8,25	70,7	77,8	74,6	83,8
17	10	175	1,65	6,5	85,7	74,6	69,4	84,5
18	60	175	1,65	6,5	76,5	82,9	80,6	87,4
19	35	50	1,65	6,5	88,5	52,6	70,1	19,7
20	35	300	1,65	6,5	86,7	64,3	86,6	22,2
21	35	175	0,30	6,5	83,4	64,7	95,0	7,7
22	35	175	3,0	6,5	90,0	84,4	80,7	91,4
23	35	175	1,65	3	88,3	86,0	91,3	75,9
24	35	175	1,65	10	66,5	62,0	89,7	9,7
25	35	175	1,65	6,5	86,4	78,3	74,9	84,7
26	35	175	1,65	6,5	88,7	83,1	78,7	91,4
27	35	175	1,65	6,5	88,6	83,1	78,1	92,4
28	35	175	1,65	6,5	85,1	82,8	79,0	89,8

q_1=tempo de eletrólise(min.) q_2=Agitação (rpm) q_3= Corrente elétrica (A) q_4= pH inicial do efluente

4.4. Condições ótimas de operação do reator EC

Os dados analíticos dos experimentos de eletrofloculação, realizados de acordo com as condições experimentais apresentadas no planejamento estatístico (Tabela 3.2) foram introduzidos no programa Statistica® usando a opção Industrial Statistics & Six Sigma, Experimental Design, Central Composite Design, para

obtenção dos melhores valores dos parâmetros de operação do reator EC. Os valores ótimos dos parâmetros independentes apresentado na Tabela 4.5, foram obtidos pela função desejabilidade do Statistica 7.0, correspondendo ao máximo valor de remoção dos parâmetros resposta.

Tabela 4.5 Valores ótimos dos parâmetros independentes

Parâmetros	**Valore Ótimos**
Tempo (min)	35
Agitação (rpm)	175
Corrente (A)	2,2
pH	6,5

Na Tabela 4.6 são apresentadas as máximas percentagem de remoção alcançadas para cada parâmetro resposta, nas condições ótimas de operação. Observa-se que a menor remoção foi obtida para o cobre com 82,5% e a maior porcentagem de remoção (100%) foi apresentada pelos parâmetros cor e turbidez.

Tabela 4.6. Máxima porcentagem de remoção alcançada para cada parâmetro resposta, nas condições de operação: q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_3=2,2 A e q_4=6,5, como mostrada na Tabela 4.5.

Parâmetros resposta	**Percentagem de remoção**
Cromo	100
Níquel	99,5
Zinco	99,2
Cobre	82,5
DQO	87,0
Cor	100
Turbidez	100
Sólidos Totais	85,0

4.5. Modelos e Testes estatísticos da remoção de poluentes

4.5.1. Função resposta multiparamétrica

A partir dos dados de caracterizações das amostras apresentados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 e usando o software Statistica, foi proposta uma função resposta multiparamétrica para cada parâmetro físico químico dependente, em termos dos quatro parâmetros independentes, que governam o reator de eletrocoagulação: tempo (q_1), agitação (q_2), corrente (q_3) e pH (q_4). Esta função representa o comportamento da porcentagem de remoção dos parâmetros físicos e químicos no efluente tratado.

Os valores dos coeficientes (β) dos modelos de correlação (Equação 4.4, modelo linear ou Equação 4.5 modelo polinomial) revelam o perfil e a influência de cada parâmetro (variáveis iniciais), sobre os parâmetros de controle (parâmetros físicos e químicos).

$$R = \beta_0 + \beta_1 q_1 + \beta_2 q_2 + \cdots\cdots + \beta_k q_k + \in \tag{4.4}$$

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^{K} \beta_i q_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} q_i^2 + \sum_{i} \sum_{i<j} \sum_{j} \beta_{ij} q_i q_j + \in \tag{4.5}$$

4.5.2. Modelagem da remoção de metais

4.5.4.1 Peso de cada variável do reator e suas interações

A Tabela 4.7 apresenta os valores dos coeficientes dos modelos matemáticos gerados ou a função resposta, e as respectivas significâncias de cada coeficiente através do p-valor. Os valores omitidos correspondem aos coeficientes das variáveis independentes, que não apresentaram efeitos significativos.

Tabela 4.7. Coeficientes dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95% (p< 0,05), para o percentual de remoção dos metais, de acordo com planejamento estatístico DCCR.

Variável	Peso	Cromo		Níquel		Zinco		Cobre	
		valor	p	valor	p	valor	p	valor	p
q_1	β_0	87,55	3,E-04	-364,322	0,E+00	-	-	-173,68	4,E-05
q_1	β_1	0,63	9,E-08	5,238	7,E-23	1,76	7,E-12	3,15	9,E-05
q_1	β_{11}	-	-	-0,024	4,E-09	-0,01	2,E-02	-	-
q_2	β_2	-0,19	6,E-03	-0,061	6,E-02	-	-	-	-
q_2^2	β_{22}	-	-	-	-	-	-	0,00	6,E-04
q_3	β_3	36,44	2,E-03	70,039	2,E-20	24,25	1,E-11	59,86	1,E-04
q_3^2	β_{33}	-11,74	6,E-05	-8,770	8,E-11	-	-	-	-
q_4	β_4	-16,91	2,E-03	82,181	0,E+00	15,48	1,E-13	57,52	1,E-09
q_4^2	β_{44}	1,04	1,E-02	-3,634	1,E-30	-0,47	5,E-05	-3,04	2,E-07
q_1X q_2	β_{12}	-	-	0,002	8,E-02	-	-	-	-
q_1Xq_3	β_{13}	-	-	-	-	-0,22	5,E-05	-0,56	3,E-02
q_1Xq_4	β_{14}	-	-	-0,474	5,E-24	-0,13	1,E-08	-0,35	6,E-04
q_2Xq_3	β_{23}	0,13	9,E-04	-	-	-	-	-	-
q_2X q_4	β_{24}	-	-	-	-	-	-	-	-
q_3X q_4	β_{34}	-	-	-4,996	8,E-13	-2,20	6,E-08	-8,03	2,E-05

Na Tabela 4.7 os coeficientes beta (β) representam o peso de cada variável independente na função resposta de cada metal, os valores negativos dos coeficientes indicam a ocorrência de um efeito de redução na resposta quando aumento do parâmetro independente for feito, e valores positivos indicam aumento da resposta quando se aplicar aumento ao parâmetro correspondente.

A equação 4.6 é a função resposta da porcentagem de redução do cromo em função das variáveis independentes, das interações e dos seus coeficientes. Os coeficientes (β) positivos estão indicando que um aumento no valor das variáveis independentes (q_k) apresenta como efeito maior porcentagem de redução do cromo.Já os coeficientes (β) negativos estão indicando que, um aumento no valor das variáveis independentes (q_k) apresenta como efeito uma menor porcentagem de redução do cromo. Os coeficientes β_2 e β_4, associados à agitação e pH inicial, mostram valores negativos, sugerindo trabalhar com baixa agitação e meio ácido para obter as melhores reduções do Cromo.

$$\%Cr = 87,55 + 0,63 * q_1 - 0,19 * q_2 + 36,44 * q_3 - 11,74 * q_3^2 - 16,91 * q_4 + 1,04 * q_4^2 + 0,13 * q_2 * q_3 \quad (4.6)$$

Para o níquel a função resposta é representada pela equação 4.7, que está sobre a influência das variáveis q_1, q_2, q_3 e q_4, onde os coeficientes positivos β_1, β_3 e β_4, recomendam trabalhar com valores superiores para q_1, q_2 e q_3, de modo a maximizar a remoção redução do teor de níquel. Já coeficiente β_2, associados à agitação, mostra valores negativos, sugerindo-se trabalhar com baixa agitação para obter-se melhores reduções do Níquel.

$$\%Ni = -364,32 + 5,24 * q_1 - 0,024 * q_1^2 - 0,061 * q_2 + 70,039 * q_3 - 8,77 * q_3^2 + + 82,181 * q_4 - 3,634 * q_4^2 - 0,002 * q_1 * q_2 - 0,474 * q_1 * q_4 - 4,996 * q_3 * q_4 \quad (4.7)$$

A equação 4.8, é a função resposta da remoção de zinco. Por meio desta equação é possível observar que o aumento ou a redução da remoção, está sobre a influência das variáveis independentes q_1, q_3, q_4 e das interações entre elas de acordo com o valor dos coeficientes (Beta). Os coeficientes β_1, β_3 e β_4, positivos associados ao tempo de eletrólise, corrente e pH , sugerem trabalhar com valores mais elevados para esses parâmetros, de modo a obter maior redução da porcentagem de zinco.

$$\%Zn = 1,76 * q_1 - 0,01 * q_1^2 + 24,25 * q_3 + 15,48 * q_4 - 0,47 * q_4^2 + - 0,22 * q_1 * q_3 - 0,13 * q_1 * q_4 - 2,2 * q_3 * q_4 \quad (4.8)$$

A função resposta do tratamento para o cobre pode ser acompanhada por meio da equação 4.9. Nota-se que a porcentagem de remoção do metal está sendo

influenciada pelas variáveis independentes q_1, q_2, q_3 e q_4. O coeficiente positivo β_4 , associado ao pH sugere trabalhar com pH mais básico, porém o coeficiente negativo β_{44}, associado ao pH quadrático indica que em meio ácido a porcentagem de redução de cobre será máxima. Então trabalhos com pH ácido terá maior remoção de cobre no tratamento do efluente.

$$\%Cu = -173{,}68 + 3{,}15 * q_1 + 0{,}0003 * q_2^2 + 59{,}86 * q_3 + 57{,}52 * q_4 - 3{,}04 * q_4^2 + \\ - 0{,}56 * q_1 * q_3 - 0{,}35 * q_1 * q_4 - 8{,}03 * q_3 * q_4 \quad (4.9)$$

4.5.3. ANOVA para os modelos dos metais

Na Tabela 4.8 são apresentadas as análises de variância dos modelos propostos com 95% de significância, a estatística dos testes F e os p-valores para os modelos de regressão. Observa-se que através do teste F todos os modelos são válidos, (Fcalculado > F tabelado). Também pelo teste p, a validade dos modelos é confirmada (p-Valor < 0,05).

Tabela 4.8. Análise de Variância do modelo de remoção para cada metal analisado.

Parâmetro	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quad.	F Calc.	F Tab.	p-Valor
Cromo	Regressão	26790	7	3827,20	29,64	2,14	2,64E-19
	Erro	9941,06	76	129,10			
	Total SS	36731,45	83				
Níquel	Regressão	45478	10	4547,83	192,12	1,97	3,09E-48
	Erro	1728,00	73	23,67			
	Total SS	47206,3	83				
Zinco	Regressão	2106	8	263,26	31,91	2,08	3,47E-21
	Erro	618,6	75	8,25			
	Total SS	2724,7	83				
Cobre	Regressão	35993	8	4499,07	23,36	2,08	1,67E-17
	Erro	14446,5	75	192,62			
	Total SS	50439,02	83				

4.5.4. Análise da Superfície resposta da remoção de metais

O comportamento da remoção gerado pelos modelos matemáticos pode ser visualizado por meio da superfície de resposta. Como a superfície resposta da porcentagem de remoção de cada metal é uma função de 4 variáveis independente, a visualização desta superfície precisa de um espaço 4+1 dimensional que foge de nossa realidade. Uma alternativa é fazer projeções de tal superfície num espaço 3-D, mantendo duas variáveis do reator nos seus ótimos valores e visualizar o efeito das outras duas em cada parâmetro que compõe a caracterização do efluente tratado. O próprio software Statistica fornece tal possibilidade, simplesmente fixando duas fixas e as outras duas livres a variar.

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam a superfície de resposta multiparamétrica da porcentagem de remoção dos metais, em função dos parâmetros (variáveis independentes) com $p < 0,05$ e das interações entre esses parâmetros quando também significativas.

Na Figura 4.4 (a) foram mantidos constantes a agitação(q2) em 175 rpm e o pH(q4) inicial em 6,5. A variação da percentagem de remoção do níquel está sob a influência do tempo (q3) com os termos, quadrático e linear e sob a influência da corrente (q3) com os termos, quadrático e linear. Conforme esta Figura, observa-se que a máxima porcentagem de remoção esta numa região compreendida no tempo entre 40 e 70 minutos e o valor da corrente entre 2 e 3 A.

Na Figura 4.4 (b) foi mantido constante o a agitação (q2) em 175 rpm e a corrente (q3) em 2,2 A. A porcentagem de remoção do níquel esta sendo influenciada pelo tempo com os termos quadrático e linear e pelo pH inicial com os termos quadrático e linear. Observa-se também que a maior porcentagem de remoção foi atingida em pH variando entre 7,5 a 10 e tempo acima de 20 minutos.

4.5.4.1. Níquel

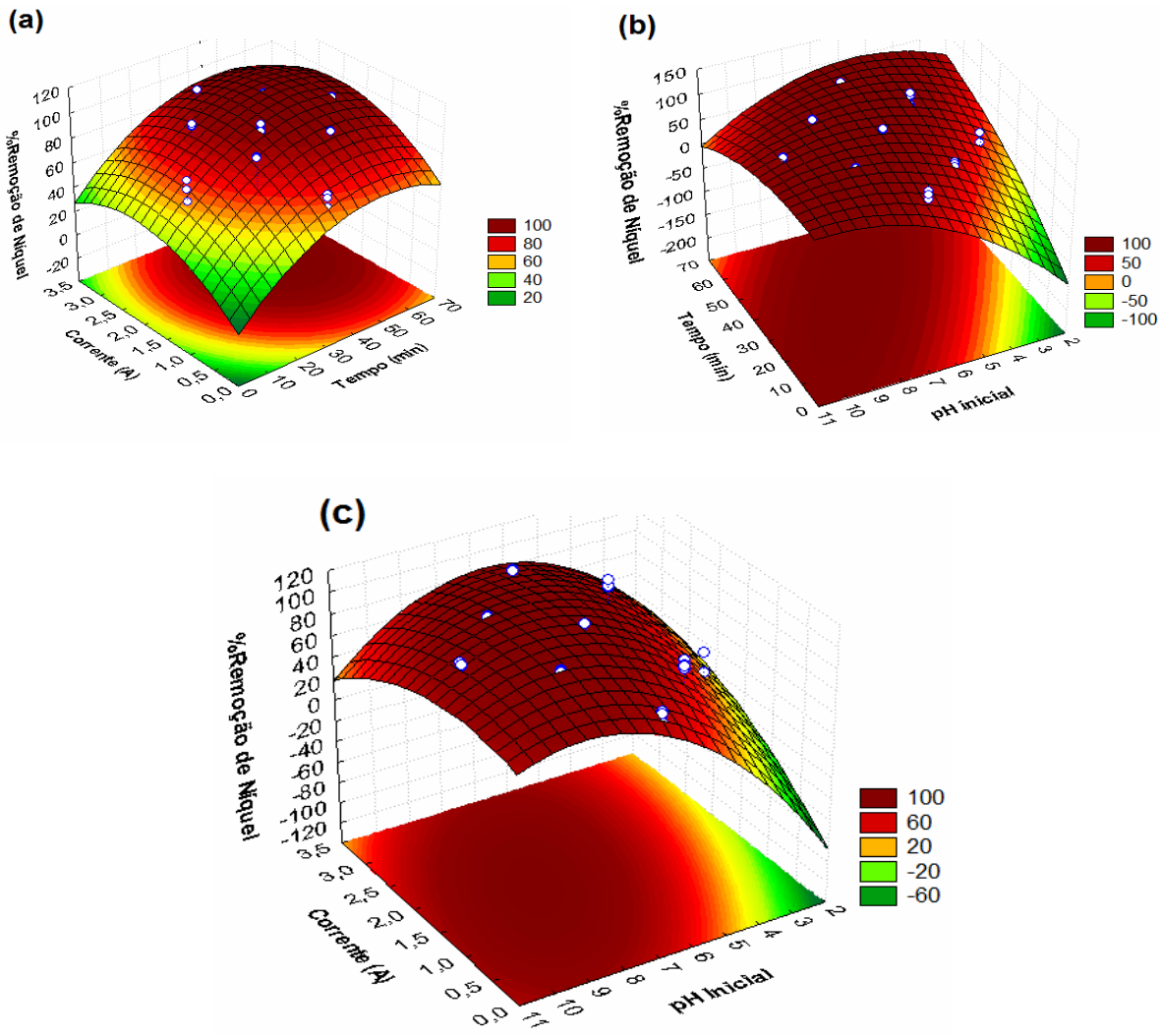


Figura 4.4. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de níquel, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm.

Na Figura 4.4 (c) foi mantido constante o tempo de eletrólise (q1) em 35 minutos o a agitação (q2) em 175 rpm. A variação da percentagem de remoção do níquel esta sendo influenciada pela corrente (q3) os termos quadrático e linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear. Nesta condição a máxima remoção de níquel ocorreu em pH entre 7,5 e 9,5 e corrente entre 1,0 e 2,5 A.

4.5.4.2. Cromo

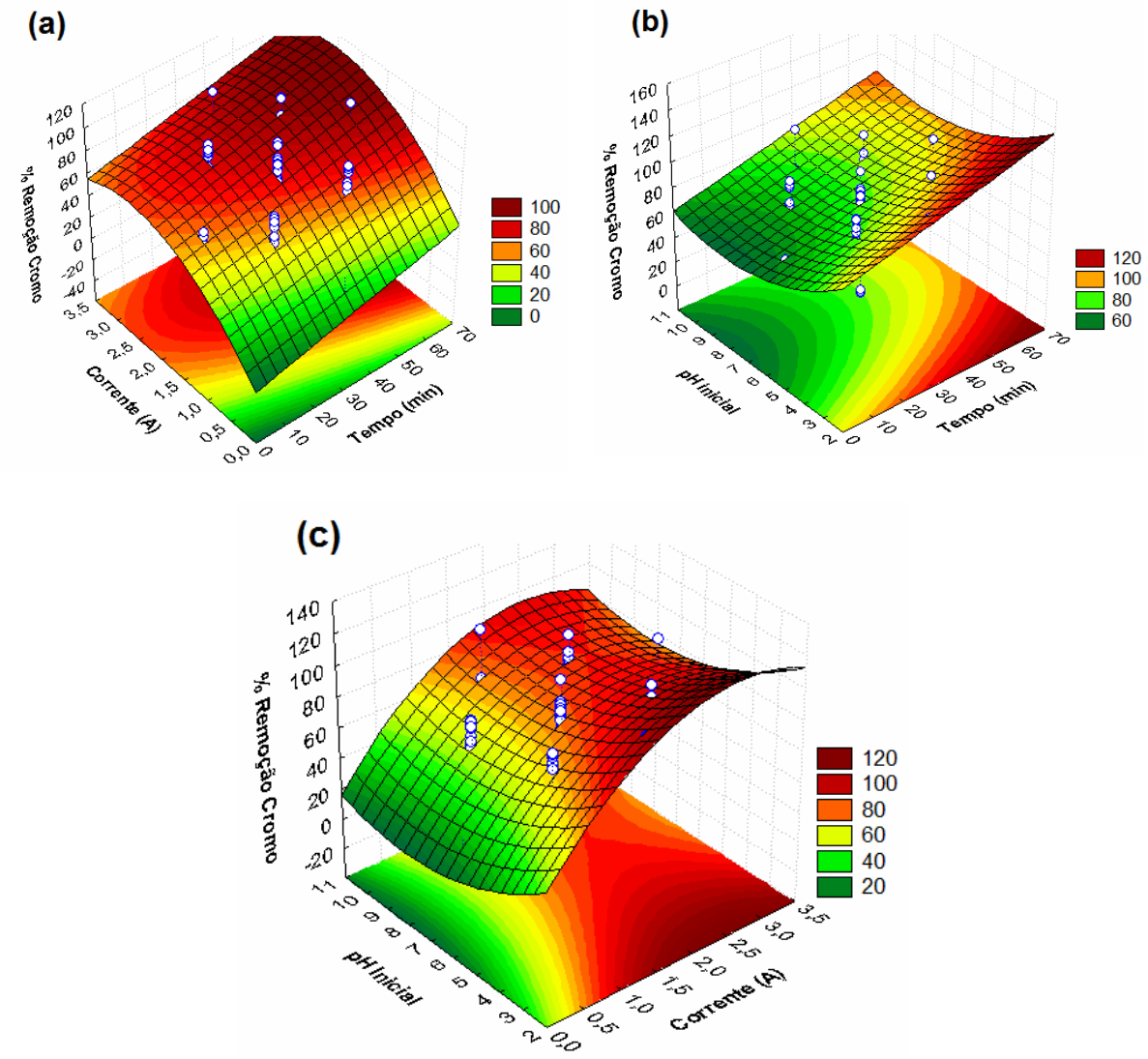


Figura 4.5. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de Cromo, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm.

Na Figura 4.5 (a) foi mantido constante a agitação (q2) e o pH inicial (q4), a variação da percentagem de remoção do cromo está sobre a influência do tempo (q1) com o termo linear e sobre a influência da corrente (q3) com o termos quadrático e linear. A região de máxima remoção esta numa faixa de tempo de 40 a 60 minutos e corrente elétrica entre 2 e 3 A.

Na Figura 4.5 (b) foram mantidos constantes a agitação (q2) e a corrente (q3), a percentagem de remoção do cromo esta sendo influenciada pelo tempo (q1) com o termo linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear. Nestas condições a máxima remoção de cromo, foi alcançada em pH variando entre 3 e 5 e tempo variando entre 50 e 60 minutos.

Na Figura 4.5 (c) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) o a agitação (q2), a variação da percentagem de remoção do cromo esta sendo influenciada pela corrente (q3) com os termos quadrático e linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear, conforme esta figura observa-se que a maior porcentagem de remoção esta em um região com pH variando de 3 a 5 e acima de 10 e com corrente entre 2 e 3 A.

Zinco

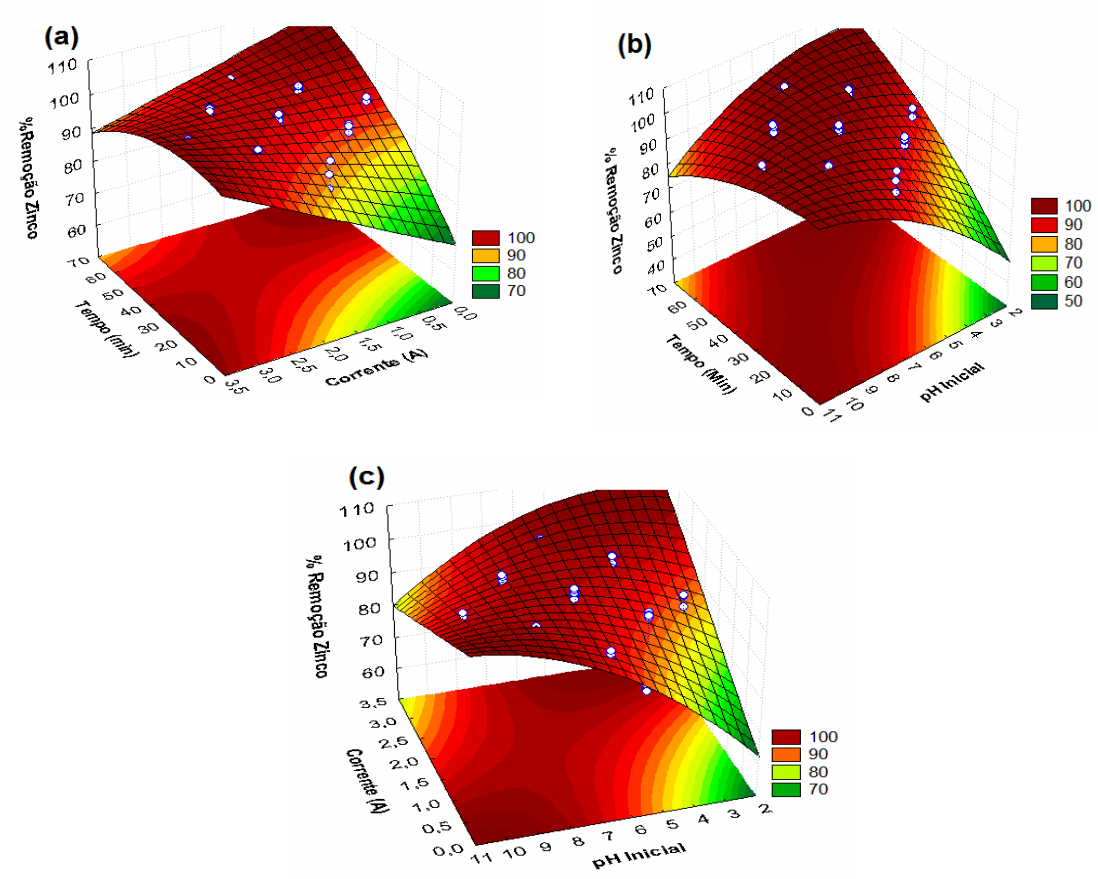


Figura 4.6. Superfícies de resposta para o percentual de remoção de Zinco, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrólise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm.

Na Figura 4.6(a) foi mantido constante a agitação (q2) e o pH inicial (q4), a variação da % de remoção do zinco esta sobre a influência do tempo (q1) com os termos quadrático e linear e sobre a influencia da corrente (q3) com o termo linear. Nestas condições a máxima porcentagem de redução de zinco esta dentro da região com tempo variando de 20 a 40 minutos e corrente elétrica variando entre 1,5 a 3 A.

Na Figura 4.6 (b) foi mantido constante o a agitação (q2) e a corrente (q3), a % de remoção do zinco esta sendo influenciada pelo tempo (q1) com os termos quadrático e linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear. Nesta Figura observa-se que a máxima remoção esta compreendida numa região de tempo entre 30 e 50 minutos e pH entre 5 e 8.

Na Figura 4.6 (c) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) o a agitação (q2), a variação do percentual (%) de remoção do zinco esta sendo influenciada pela corrente (q3) com o termo linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear. Nestas condições a máxima remoção ficou em uma região em que o pH esta entre 6 e 9 e corrente elétrica variando entre 0,5 a 3 A.

4.5.4.3. Cobre

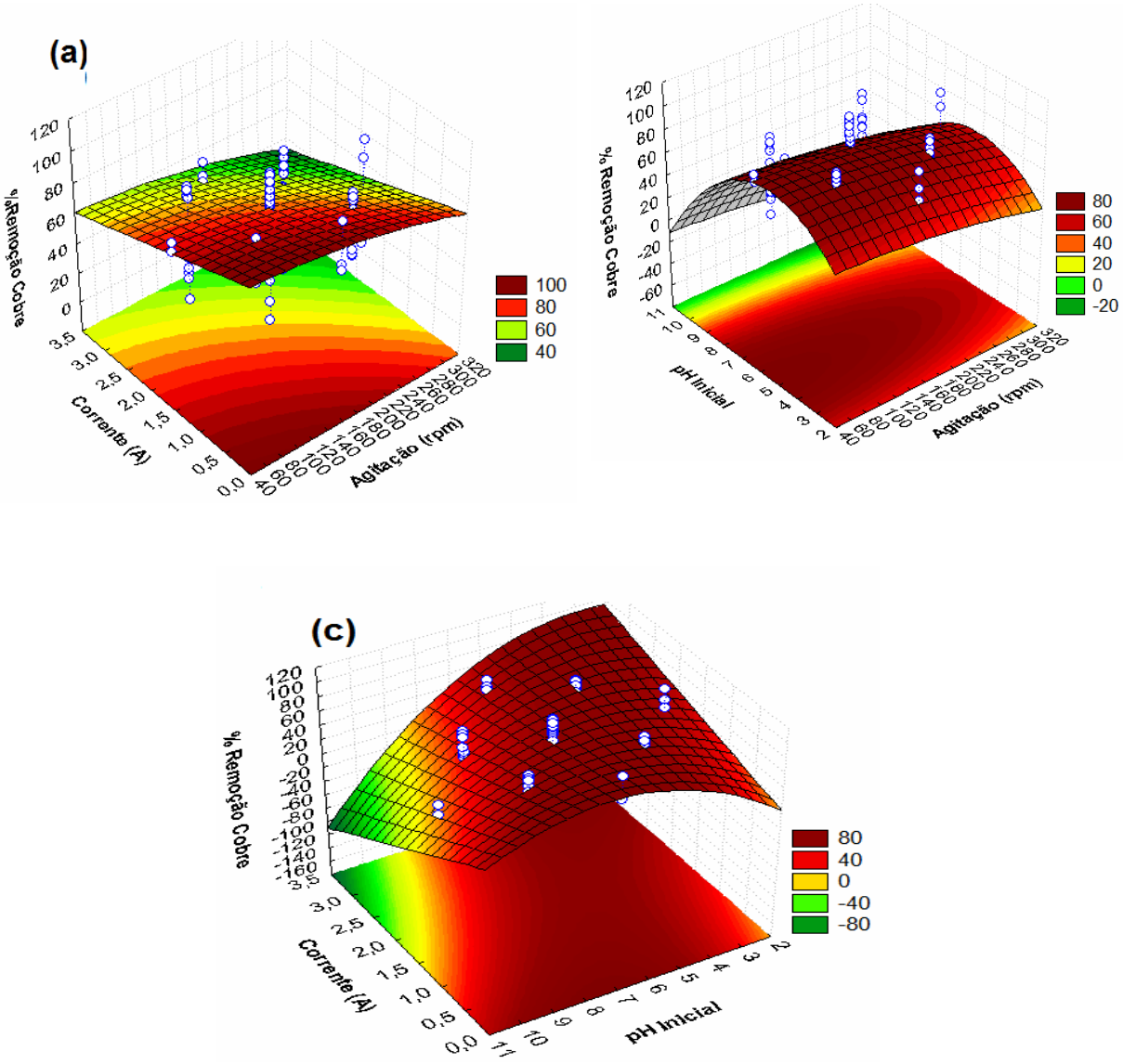


Figura 4.7. Superfícies de resposta do percentual de remoção de Zinco, com as seguintes restrições: (a) tempo de eletrólise em 35 minutos e o pH inicial em 6,5; (b) tempo de eletrolise em 35 minutos e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm.

Na Figura 4.7 (a) foram mantidos constantes o tempo de eletrólise (q1) e o pH inicial (q4), a variação da % de remoção do cobre esta sobre a influência da agitação (q2) com o termo quadrático e sobre a influencia da corrente (q3) com os termos quadrático e linear. Nestas condições a máxima remoção foi atingida numa região em que a agitação esta entre 80 a 180 rpm.

Na Figura 4.7(b) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) e a corrente (q3), a % de remoção do cobre esta sendo influenciada pela agitação (q2) com o termo quadrático e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear. Observa-se que a máxima remoção foi alcançada com agitação variando entre 60 e 160 rpm e pH entre 4 e 6,5.

Na Figura 4.7 (c) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) o a agitação (q2), a variação da % de remoção do cobre esta sendo influenciada pela corrente (q3) com os termos quadrático e linear e pelo pH inicial (q4) com os termos quadrático e linear, atingindo a máxima % de remoção em uma faixa de pH entre 5 e 8, com corrente variando 0,5 e 2,5 A.

4.5.5. Modelagem da redução dos valores dos parâmetros físico-químicos

4.5.5.1 Peso de cada variável do reator e suas interações

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos coeficientes dos modelos matemáticos que representam a porcentagem de remoção dos parâmetros físicos e químicos nos efluentes tratados, junto com as respectivas significâncias de cada coeficiente, através do p-valor. Para as variáveis independentes que não apresentaram efeitos significativos, os respectivos valores dos coeficientes foram omitidos da tabela.

Tabela 4.9. Coeficientes dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95% (p< 0,05) e para a % de remoção dos parâmetros físicos e químicos, de acordo com planejamento estatístico PCC.

Peso	ST		DQO		Cor		Turbidez	
	valor	p	valor	p	valor	p	valor	p
β_0	38,84	3,E-04	87,21	0,E+00	90,89	1,E-24	99,51	0,E+00
β_1	-	-	-1,04	2,E-02	0,21	9,E-03	-0,217	4,E-02-
β_{11}	-	-	-2,35	1,E-06	0,00	2,E-02	-	
β_2	0,46	2,E-04	-	-	-	-	-	-
β_{22}	0,00	5,E-04	-0,74	8,E-02	-	-	-	-
β_3	1,34	2,E-02	-	-	5,17	2,E-04	-	-
β_{33}	-	-	-0,96	3,E-02	-1,15	3,E-03	-	-
β_4	-	-	-3,58	1,E-11	-0,21	4,E-02	-0,329	3,E-03
β_{44}	-0,17	5,E-03	-3,65	7,E-12	-	-		
β_{12}	-	-			-	-	-	-
β_{13}	-	-	-	-	-	-	-	-
β_{14}	-	-	-1,06	5,E-02	-	-	-	-
β_{23}	-	-	-	-	-	-	-	-
β_{24}	-	-	-	-	-	-	-	-
β_{34}	-	-	-2,20	8,E-05	-	-	-	-

Nesta Tabela 4.9 o coeficiente beta (β) representa, o peso de cada variável independente na função resposta de cada parâmetro físico químico. Os valores negativos dos coeficientes indicam a ocorrência de um efeito de redução na resposta quando o aumento do parâmetro independente for feito, porém os valores positivos do coeficiente (β), indicam aumento da percentagem de remoção quando o aumento do parâmetro independente for feito.

Na equação 4.10 é apresentada a função resposta da porcentagem de remoção dos sólidos totais. De acordo com esta equação a percentagem de remoção dos sólidos totais, esta sendo influenciada pelas variáveis independentes q_2 , q_3 e q_4. Conforme o valor positivo do coeficiente beta β_2 e β_3, observa-se que para valores da agitação e da corrente mais elevados, a percentagem de remoção

tende a maximizar. Por outro lado o valor negativo de β_{44} indica que, com valores elevados de q_4 (pH), a percentagem de remoção tende a ser minimizada.

$$\%ST = 38{,}84 + 0{,}46 * q_2 - 0{,}00121 * q_2^2 + 1{,}34 * q_3 - 0{,}17 * q_4^2 \quad (4.10)$$

A equação 4.11 representa a função resposta da percentagem de remoção da DQO. Nesta equação observa-se que a percentagem de remoção esta sendo influência pelas variáveis independentes q1, q2, q3, q4 e pelos termos de interação entre as mesmas. De acordo os dos coeficientes β, o tratamento realizado com valores ascendente das respectivas variáveis independentes tendem a maximizar a percentagem de remoção da DQO.

$$\%DQO = -9{,}50 + 1{,}28 * q_1 - 0{,}02 * q_1^2 + 0{,}07 * q_2 - 0{,}00019\, q_2^2 + 19{,}67 * q_3 + \quad (4.11)$$
$$- 2{,}11 * q_3^2 + 18{,}21 * q_4 - 1{,}19 * q_4^2 - 0{,}05 * q_1 * q_4 - 1{,}87 * q_3 * q_4$$

Para a Cor, a função resposta está representada pela equação 4.12. Através desta equação observa-se que as variáveis q1, q3 e q4 influenciam a porcentagem de remoção Cor. Os coeficientes positivos β_1 e β_3 indicam que, as realizações de tratamentos do efluente com valores ascendentes para o tempo de eletrólise e a corrente elétrica atingem maior porcentagem de redução da cor.

$$\%Cor = 90{,}89 + 0{,}21 * q1 - 0{,}00249 * q_1^2 + 5{,}17 * q_3 - 1{,}15 * q_3^2 - 0{,}21 * q_4 \quad (4.12)$$

Na equação 4.13 é apresentação a função resposta da porcentagem de remoção da turbidez do efluente tratado. Conforme esta equação a função resposta da turbidez é influenciada pelas variáveis independentes q_1 e q_4. Ambas com os coeficientes betas β_1 e β_2 negativos, indicando máxima remoção da percentagem de turbidez para, baixo tempo de eletrólise e em pH ácido.

$$\%\text{Turbidez} = 99{,}51 - 0{,}217 * q_1 - 0{,}329 * q_4 \quad (4.13)$$

4.5.6. ANOVA para os modelos dos parâmetros físico-químicos

Na Tabela 4.10 são apresentadas as análises de variância dos modelos propostos com 95% de significância, a estatística dos testes F e os p-valores para os modelos de regressão. Observa-se que através do teste F todos os modelos são válidos, (Fcalculado > F tabelado). Também pelo teste p, a validade dos modelos é confirmada (p-Valor < 0,05).

Tabela 4.10. Análise de variância do modelo de remoção, para os parâmetros físicos e químicos.

Parâmetro	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quad.	F Calc.	F Tab.	p-Valor
Sólidos Totais	Regressão	4	2	1,87	8,0736	2,8	1,97E-03
	Erro	5,78	25	0,23			
	Total SS	9,52	27				
Turbidez	Regressão	4	2	1,87	8,0736	3,39	1,97E-03
	Erro	5,78	25	0,23			
	Total SS	9,52	27				
Cor	Regressão	38	5	7,57	11,1733	2,66	1,88E-05
	Erro	14,89589	22	0,67709			
	Total SS	52,72229	27				
DQO	Regressão	2357	8	294,68	23,1430	1,98	5,66E-17
	Erro	904,046	71	12,7330			
	Total SS	3261,495	79				

4.5.7. Superfície resposta dos parâmetros físico-químicos

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 (a),(b),(c), apresentam as superfícies de resposta multiparamétricas, que mostram os comportamentos das percentagens de remoção dos seguintes parâmetros físicos químicos; sólidos totais, turbidez, cor e DQO, todos em função das variáveis independentes, tempo de eletrolise (q_1),

agitação (q_2), corrente elétrica (q_3) e pH (q_4) com $p< 0,05$ e interações entre esses parâmetros quando também significativos. As respostas variam com dois parâmetros, mantidos fixos os demais parâmetros no melhor valor, ou seja, no valor otimizado dos parâmetros ou nas melhores condições no qual maximiza a porcentagem de remoção dos parâmetros físico-químicos analisados, conforme a Tabela 4.5.

4.5.7.1. Sólidos Totais

Na Figura 4.8 (a) foi mantido constante o tempo de eletrólise (q1) em 35 min. e o pH inicial (q4) em 6,5 . A variação da porcentagem de remoção dos sólidos totais esta sobre a influência da agitação (q2) com o termo quadrático e sobre a influência da corrente (q3) com o termo linear. Nestas condições, a maior percentagem de remoção dos sólidos totais esta na região experimental com valor de corrente entre 2 a 3 A e agitação entre 140 e 180 rpm.

Na Figura 4.8 (b) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) em 35 min., e a corrente (q3) em 2,2 A. A variação da percentagem de remoção dos sólidos totais esta sendo influenciada pela agitação (q2) com o termo quadrático e pelo pH inicial (q4) com o termo linear. A máxima porcentagem de remoção dos sólidos totais foi atingida em uma região de pH ácido entre 3 e 4 e agitação entre 140 3 180 rpm.

Na Figura 4.8(c) foi mantido constante o tempo de eletrolise (q1) em 35 min., a agitação (q2) em 175 rpm, a variação da % de remoção dos sólidos totais esta sendo influenciada pela corrente (q3) com o termo linear e pelo pH inicial (q4) com o termo linear. A presença de leve curvatura na figura 4.10(c) é por influencia do valor da agitação que deve estar próximo da curvatura. A máxima remoção foi atingida com a corrente elétrica entre 2,5 e 3 A em pH 3.

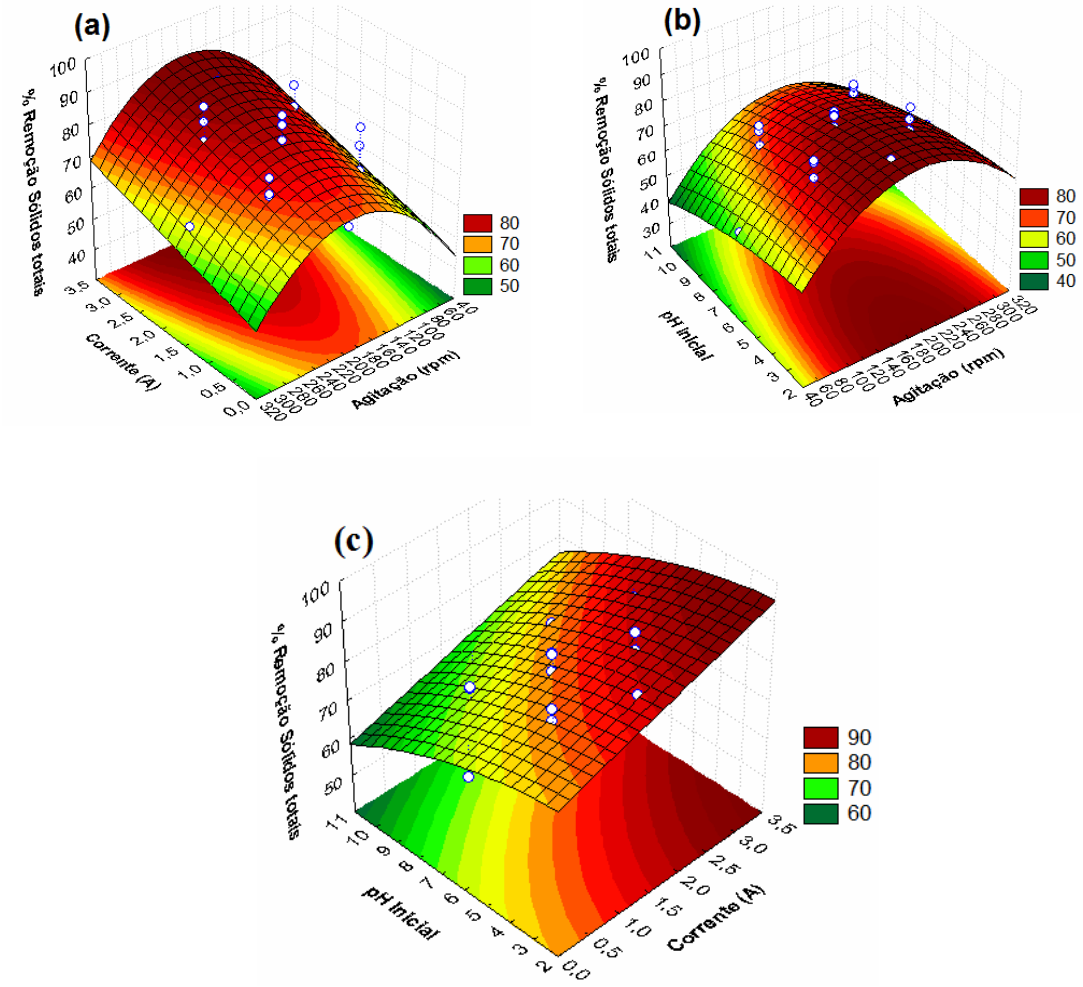


Figura 4.8. Superfícies de resposta do percentual de remoção dos sólidos totais, com as seguintes restrições: (a) tempo de eletrolise em 35 minutos e o pH inicial em 6,5; (b) tempo de eletrolise em 35 minutos e a corrente em 2,2 A; e (c) tempo de eletrolise em 35 minutos o a agitação em 175 rpm.

4.5.7.2. Turbidez

Na Figura 4.9 a superfície de resposta está sendo influenciada pelo tempo de eletrólise com o termo quadrático e pelo pH inicial também com o termo quadrático conforme a tabela 4.7, e mantido constante a corrente (q3) em 2,2 A e a agitação em 175 rpm, nestas condições experimentais a máxima remoção da turbidez ficou em uma região de pH variando de 3 a 5 e tempo de eletrólise até 30 minutos.

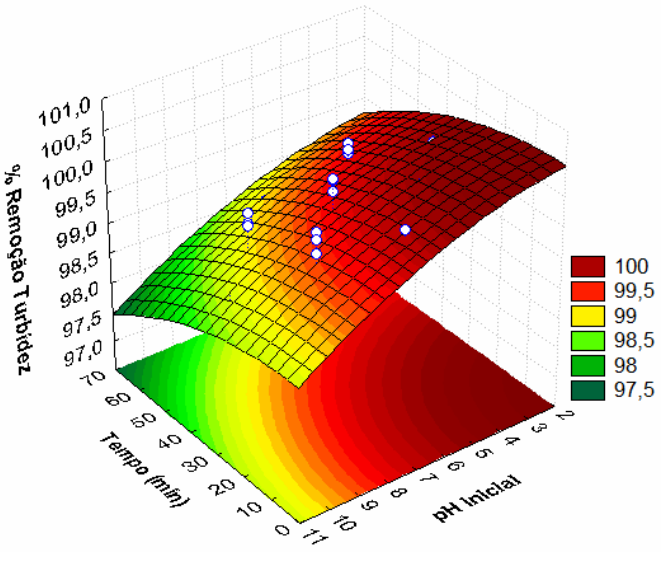


Figura 4.9. Superfície de resposta do percentual de remoção da turbidez, com as seguintes restrições: corrente em 2,2 A e a agitação em 175 rpm.

4.5.7.3. Cor

A Figura 4.10 (a) é a superfície de resposta mostrando a variação da porcentagem de remoção da cor em função da corrente (q3) e do tempo de eletrólise (q1) ambos os parâmetros com os termos lineares e quadráticos e mantido constante agitação (q2) em 175 rpm e o pH inicial (q4) em 6,5.

A superfície de resposta, figura 4.10 (b), apresenta a variação da porcentagem de remoção da cor em função do pH inicial(q4) com o termo linear e do tempo de eletrólise (q1) com os termos lineares e quadráticos conforme o modelo matemático (tabela 4.7). Agitação e a corrente foi mantido constante em 175 rpm e 2,22 A respectivamente.

A Figura 4.10 (c) pode ser visualizada a superfície de resposta que apresenta a variação da porcentagem de remoção da cor em função do pH inicial (q4) com termo linear do modelo, e da corrente (q3) com os termos linear e quadrático do modelo matemático (Tabela 4.7). Foi mantido constante a agitação em 175 rpm e o tempo de eletrolise em 35 min.

Como pode ser observado, em todas as condições de trabalho aplicadas, foi possível obter a remoção da cor em 100%.

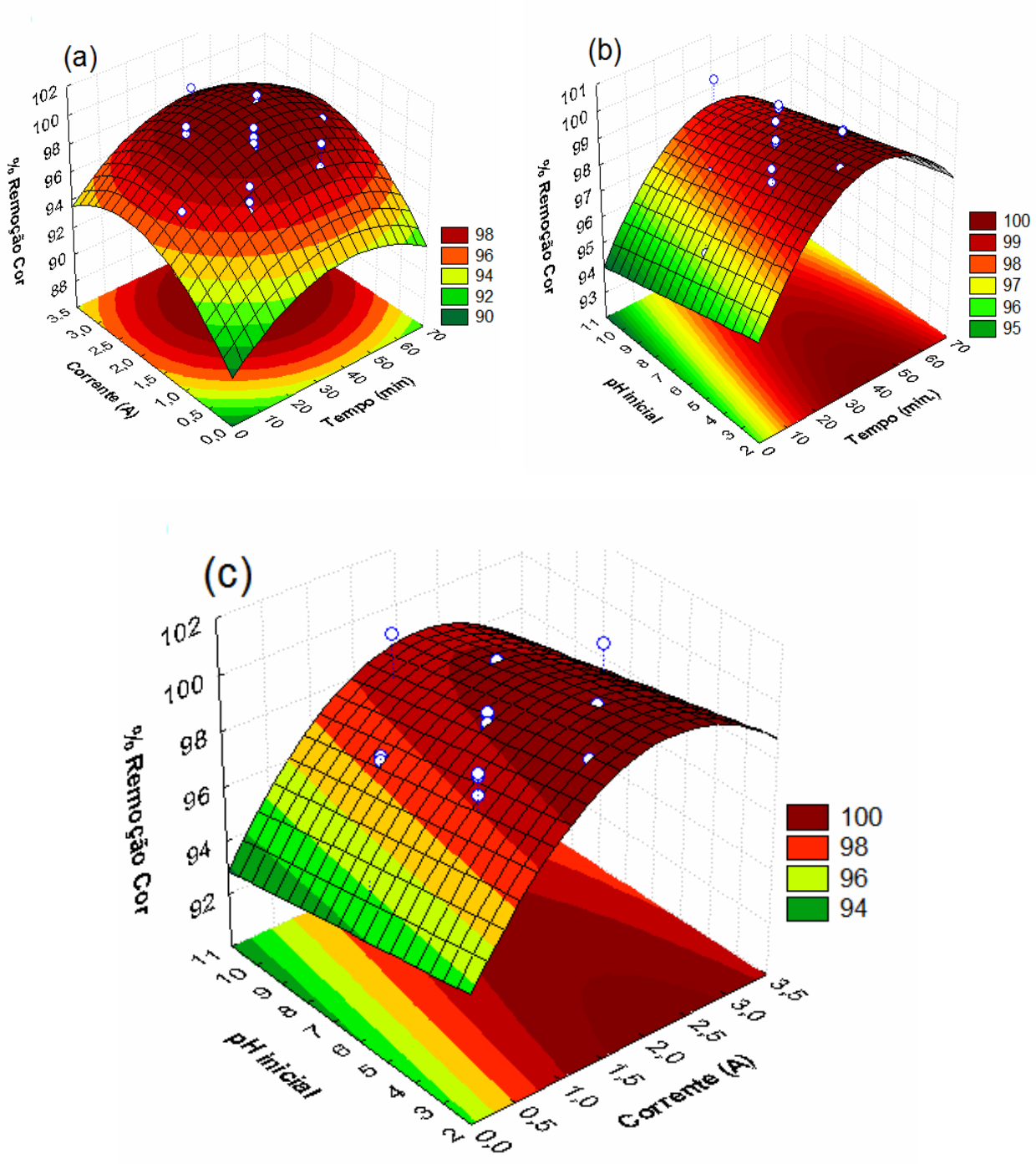


Figura 4.10. Superfícies de resposta do percentual de remoção da cor, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) agitação em 175 rpm e tempo de eletrólise em 35 minutos

4.5.7.4. DQO

As Figuras 4.11 (a), (b) e (c) formam o conjunto de superfície de resposta para porcentagem de redução da DQO. Na superfície de resposta representada pela Figura 4.11(a) a porcentagem de remoção esta sendo influenciada pelos termos lineares e quadráticos dos modelos matemáticos (tabela 4.7) da corrente (q3) e do tempo de eletrólise (q1) com pH inicial fixado em 6,5 e agitação fixa em 175 rpm.

A Figura 4.11 (b) representa a superfície de resposta em que a porcentagem de remoção da DQO esta em função do tempo de eletrólise e pH inicial ambos com os termos lineares e quadráticos dos modelos matemáticos (tabela 4.7), com corrente fixa em 2,2 A e agitação em 175 rpm.

A Figura 4.11 (c) pode ser visualizada a superfície de resposta que apresenta a variação da porcentagem de remoção da DQO em função do pH (q4) com termo linear e quadrático do modelo, e da corrente (q3) com os termos linear e quadrático do modelo matemático (tabela 4.7). Foi mantido constante a agitação em 175 rpm e tempo de eletrólise em 35 min.

Nestas condições aplicadas aos tratamentos, a porcentagem de remoção da DQO variou entre 75 a 87 %.

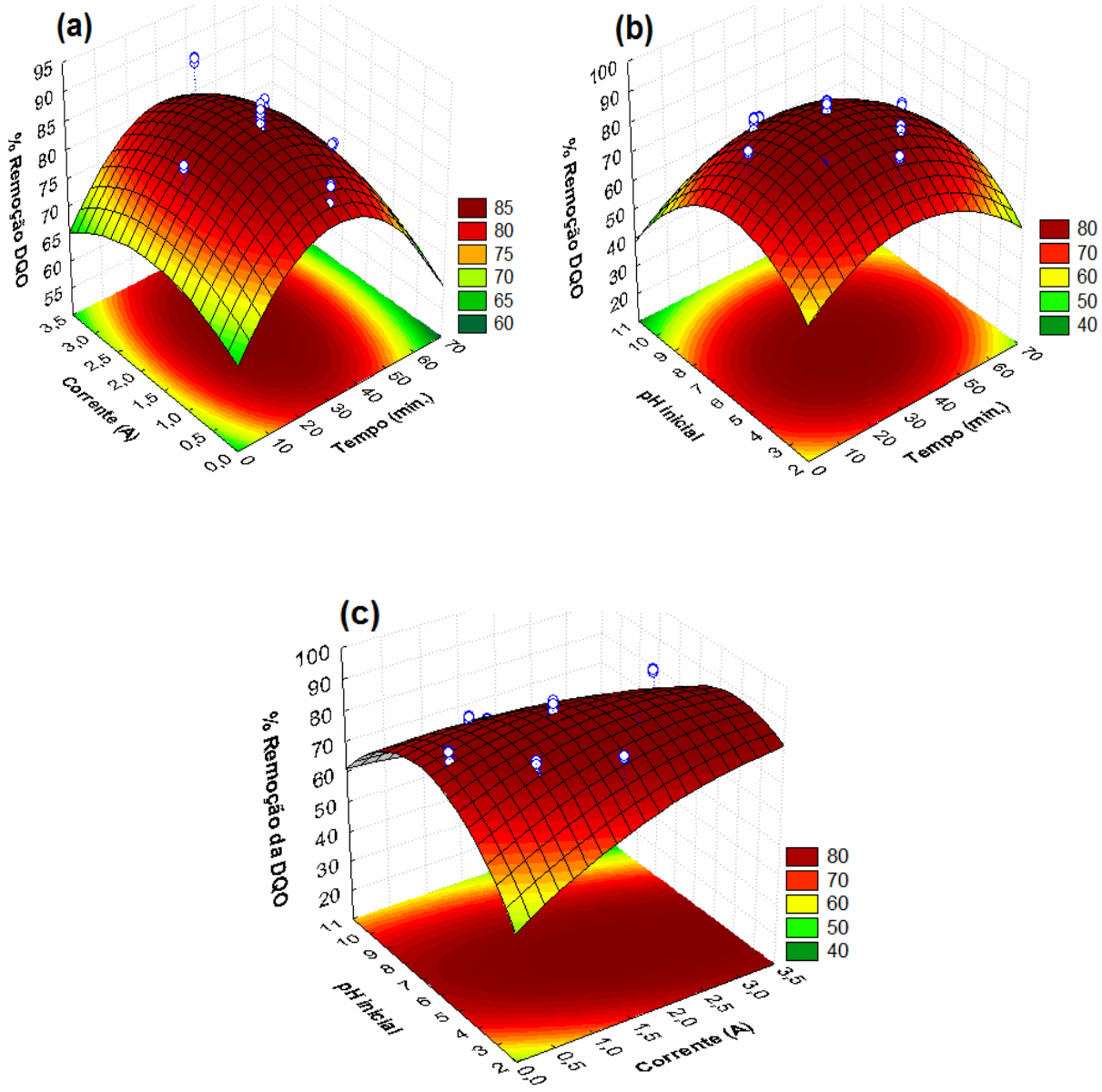


Figura 4.11. Superfícies de resposta do percentual de remoção da DQO, com as seguintes restrições: (a) agitação em 175 rpm e o pH inicial em 6,5; (b) agitação em 175 rpm e a corrente em 2,2 A; e (c) agitação em 175 rpm e tempo de eletrolise em 35 minutos

4.6. Comportamento da resposta em função de apenas uma variável

Nestes tratamentos, a condição experimental aplicada foi a variação de apenas uma das variáveis independentes e manteve-se constante os demais

variáveis seguintes valores ótimos: q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_3=2,2 A e q_4=6,5, como mostrada na Tabela 4.5.

4.6.1. Comportamento da resposta em função da agitação

A Figura 4.12 apresenta o comportamento da porcentagem de remoção dos metais em função da agitação. Observa-se que, nestas condições experimentais (q_1=35 min; q_3=2,2 A, q_4=6,5) a agitação não influenciou de modo expressivo a percentagem de remoção do cromo, níquel, cobre e zinco.

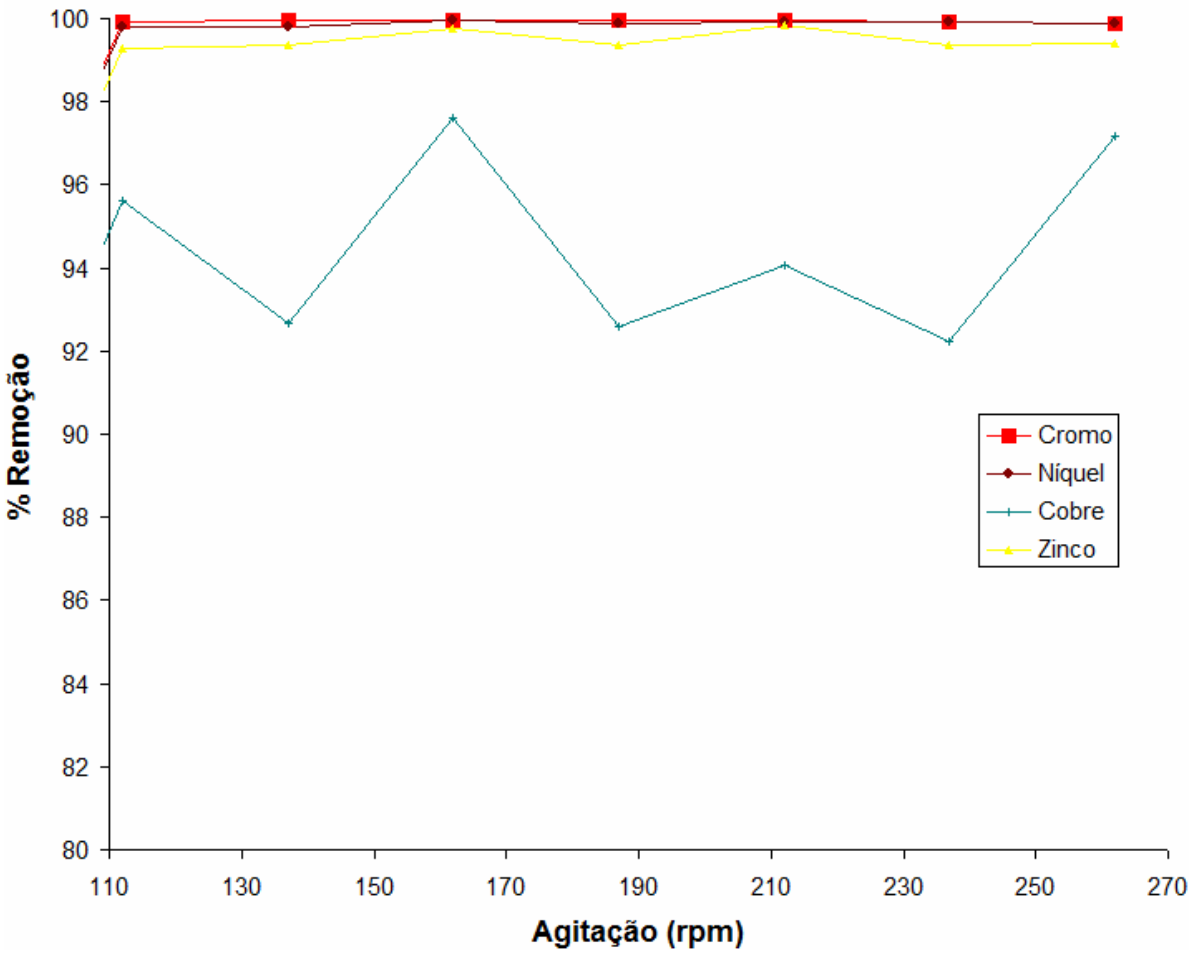


Figura 4.12 Gráfico da porcentagem de remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função da agitação no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_3=2,22 A, q_4=6,5

Na Figura 4.13 é apresentado o comportamento da percentagem de remoção da DQO, turbidez, cor e sólidos totais em função da agitação. A variação da agitação

nestas condições experimentais (q_1=35 min., q_3=2,2 A, q_4=6,5), não apresentou influência significativa sobre a remoção destes parâmetros.

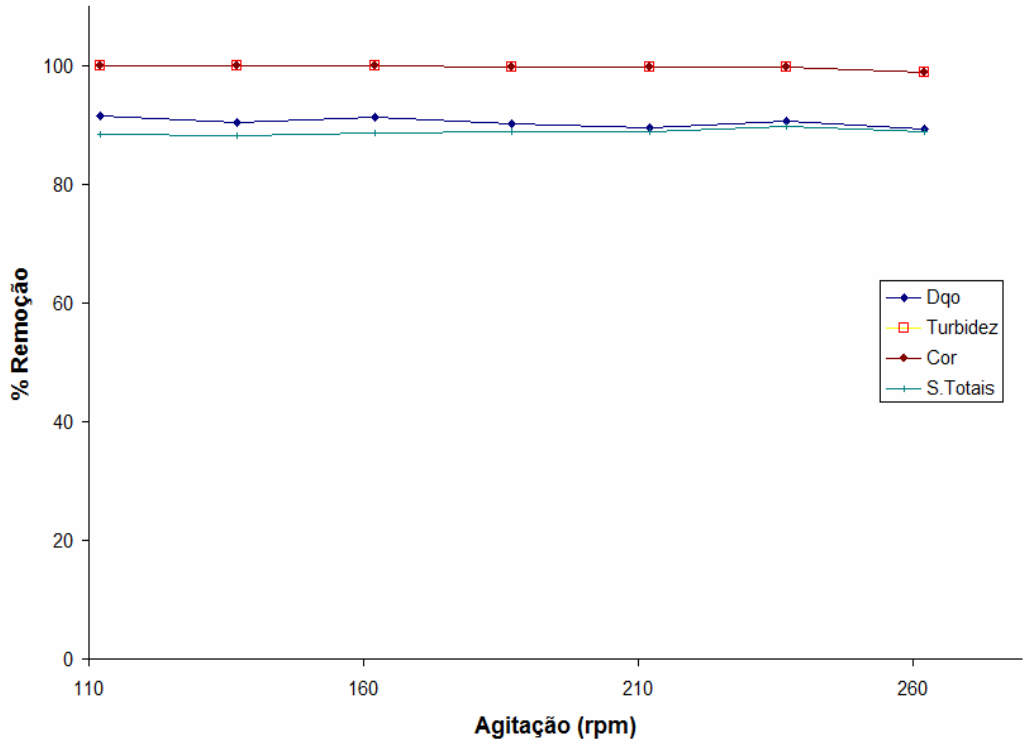


Figura 4.13 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função da agitação no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min, q_3=2,22 A, q_4=6,5

4.6.2. Comportamento da resposta em função da corrente

Na Figura 4.14 é mostrado o comportamento da remoção do cromo, níquel, cobre e zinco em função da variação da corrente elétrica. Conforme esta Figura, com o aumento da corrente elétrica aumentou também a percentagem de remoção, atingindo o valor máximo de remoção em 2 A de corrente, para as seguintes condições experimentais:q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_4=6,5.

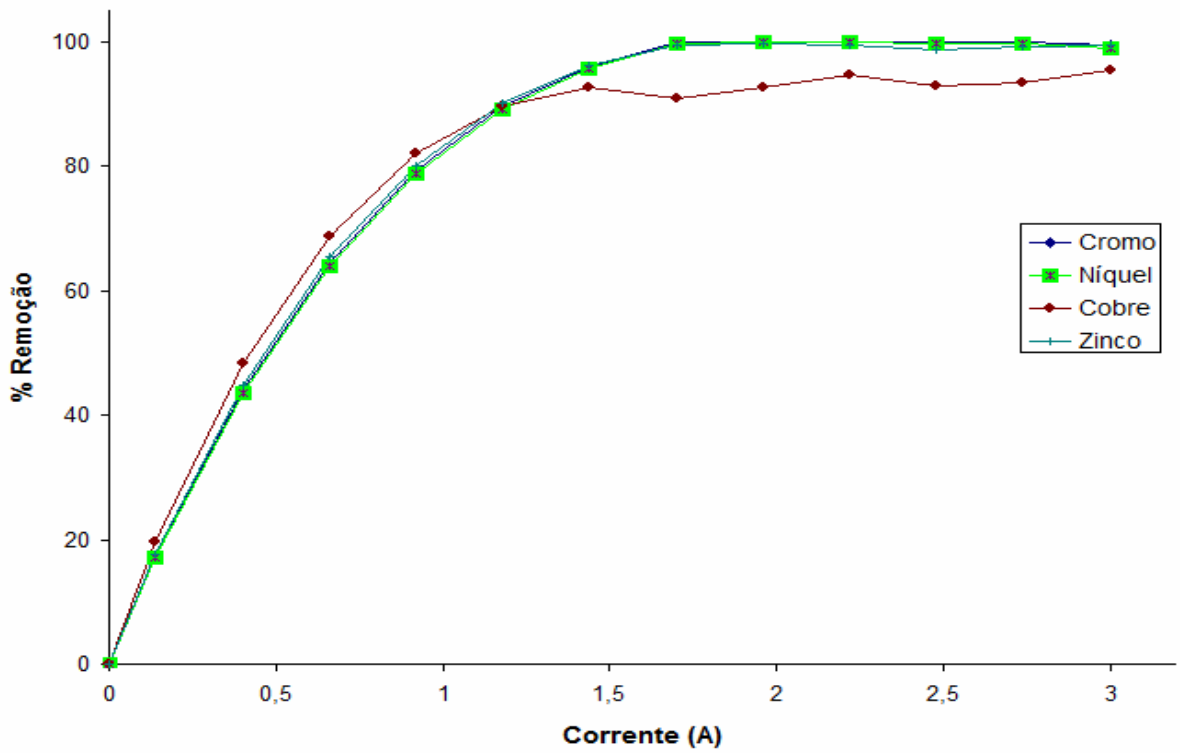


Figura 4.14 Gráfico da porcentagem de Remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função da corrente elétrica no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_4=6,5.

Na Figura 4.15 é mostrado o comportamento da remoção da DQO, turbidez, cor, sólidos totais, em função da variação da corrente elétrica. Observando esta Figura, nota-se que o máximo da percentagem de remoção foi atingida no valor de corrente de 2 A, nas condições experimentais em: q_1=35 min., q_2=175 rpm q_4=6,5.

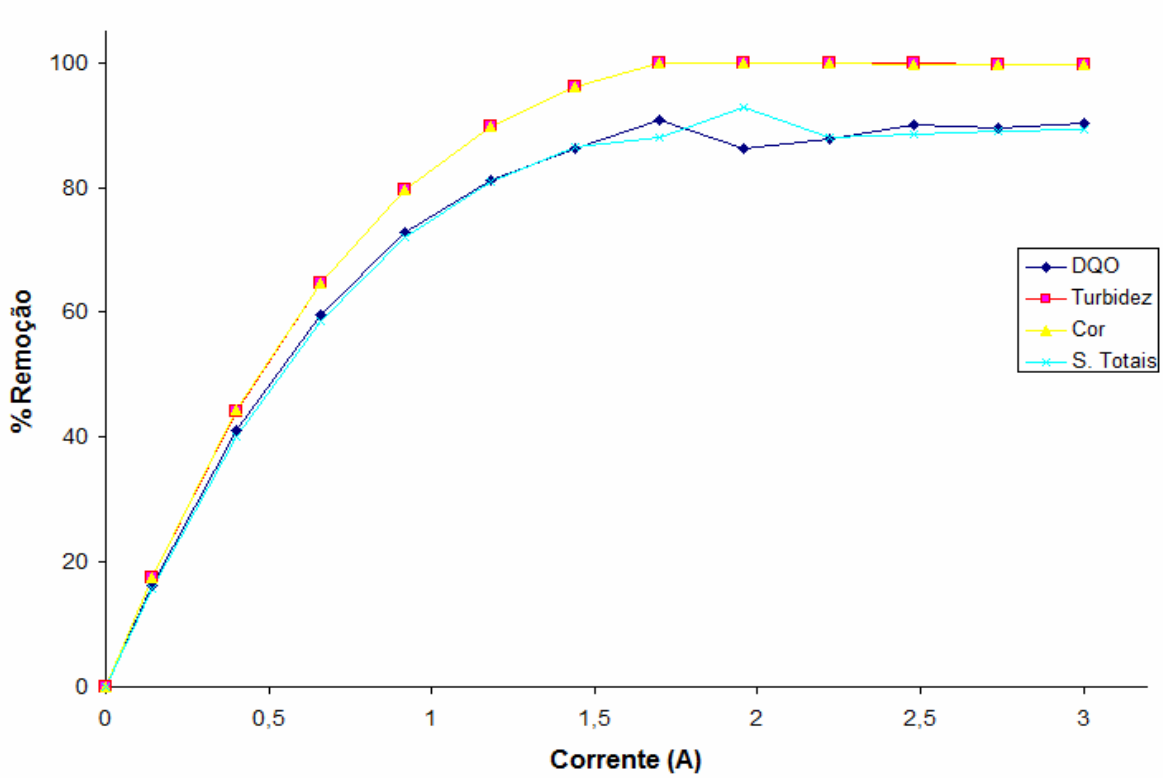


Figura 4.15 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função da corrente elétrica no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_4=6,5.

4.6.3. Comportamento da resposta em função do pH do efluente

A Figura 4.16 apresenta o comportamento da remoção do cromo, níquel, zinco e cobre em função da variação do pH inicial do efluente bruto. Observa-se que nestas condições (q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_3=2,2 A) a variação do pH não apresentou influência significativa na remoção do zinco. Em pH acima de 9 a percentagem de remoção do níquel foi reduzida. A percentagem de remoção do cobre apresentou redução em pH acima de 6. Para o cromo a remoção foi maximizada em pH ácido, abaixo de 4 e em pH básico, acima de 11.

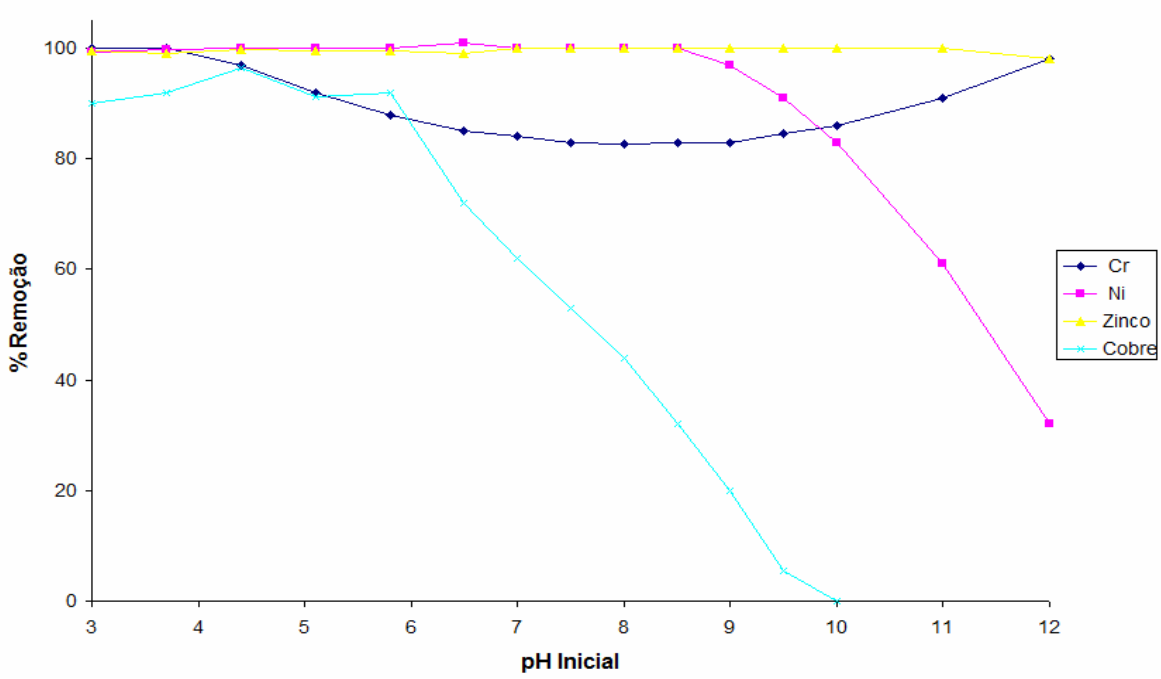


Figura 4.16 Gráfico da percentagem de Remoção dos elementos traços, zinco, cobre, níquel, cromo nos efluentes tratados em função do pH inicial do efluente no processo de eletrocoagulação. Nas condições experimentais q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_3=2,2 A.

Na Figura 4.17 é apresentada a percentagem de remoção da DQO, turbidez, cor, sólidos totais, em função do pH inicial. A variação do pH nestas condições (q_1=35 min; q_2=175 rpm; q_3=2,2 A), não influenciou a remoção da cor e da turbidez. Para a DQO a máxima remoção foi atingida em uma faixa de pH de 3 a 7. A percentagem de remoção dos sólidos totais foi maximizada, em pH variando em de 3 a 5, em pH acima de 5 o percentual de remoção dos sólidos totais foi diminuindo.

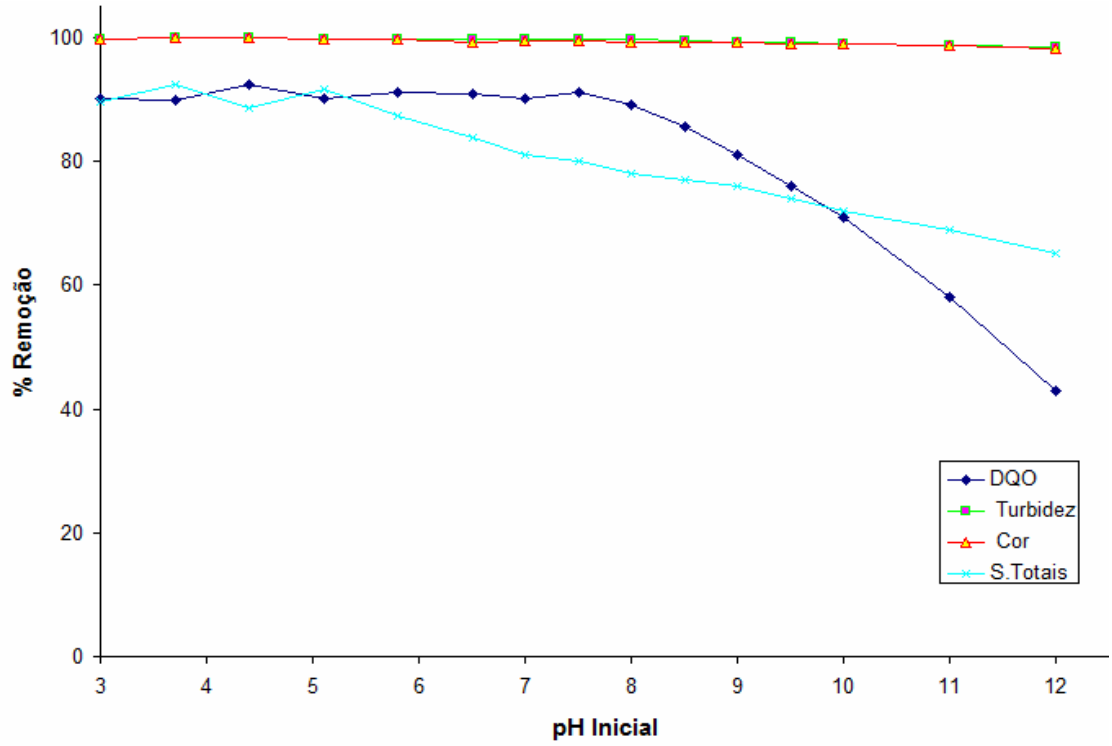


Figura 4.17 Gráfico da percentagem de Remoção dos sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função do pH inicial do efluente, no processo de eletrocoagulação, nas condições: q_1=35 min., q_2=175 rpm, q_3=2,2 A.

4.6.4. Comportamento da resposta em função do tempo de eletrolise

O objetivo desta etapa é verificar o comportamento das remoções em função do tempo de eletrólise, visto que a variável tempo é determinante no Cálculo dos custos do processo de tratamento. Uma vez determinado o tempo de tratamento evita-se o desperdício de energia elétrica; o gasto desnecessário dos eletrodos e define-se a capacidade máxima de tratamento da quantidade de efluente tratado por tempo de processo.

Na Figura 4.18 mostra o comportamento da porcentagem de remoção dos parâmetros físico e químicos, em função da variação do tempo de eletrolise, nas seguintes condições experimentais: q_2=175 rpm; q_3=2,2 A, q_4=6,5. Observa-se nesta, que no tempo de eletrólise de 35 min., a percentagem de remoção dos sólidos totais, cor, turbidez e DQO atingiram valor máximo.

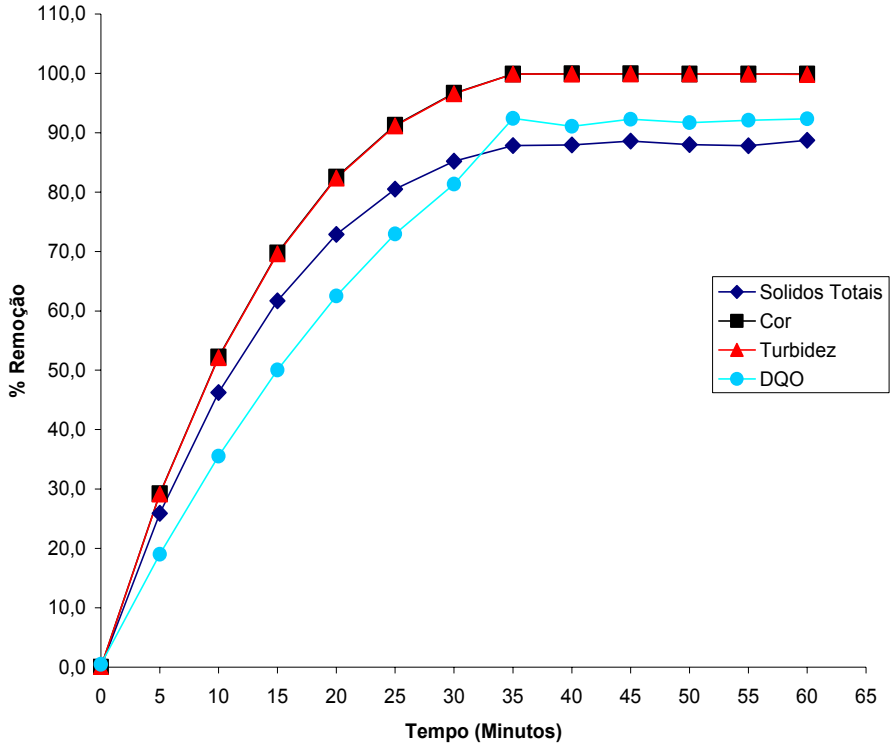


Figura 4.18. Percentagem de remoção de sólidos totais, cor, turbidez, DQO em função do tempo de eletrolise no processo de eletrocoagulação. Nas seguintes condições: q_2=175 rpm, q_3=2,2 A, q_4=6,5.

Na Figura 4.19 observa-se que no tempo de eletrolise 35 minutos foram atingidos a máxima remoção de zinco, cobre, níquel e cromo, como percentagem de remoção variando entre 90 e 100%. Nas condições experimentais em q_2=175 rpm, q_3=2,2 A, q_4=6,5.

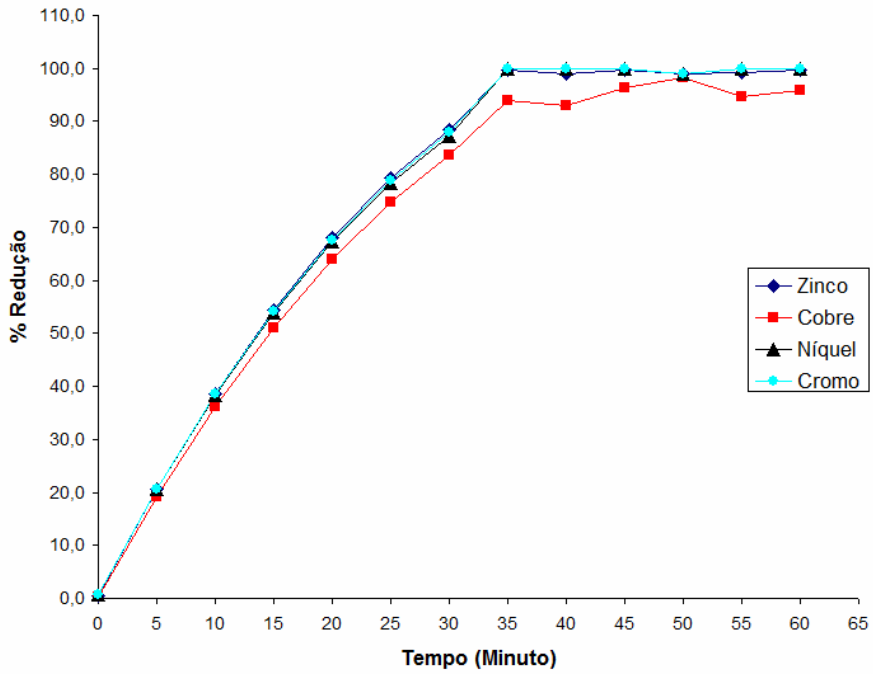


Figura 4.19. Percentagem de remoção dos elementos traços zinco, cobre, níquel e cromo nos efluentes tratados em função do tempo de eletrolise no processo de eletrocoagulação,nas condições experimentais onde: q_2=175 rpm, q_3=2,2 A e q_4=6,5.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de redução dos metais e dos parâmetros físicos e químicos nas respectivas unidades, as reduções das concentrações dos poluentes foram proporcionais ao aumento do tempo de eletrólise, mantidas constantes as demais variáveis independentes nas melhores condições operacionais (corrente em 2,2 A, agitação em 175 rpm e pH inicial em 6,5).

Ao final de 60 minutos de operação, o parâmetro sólidos totais, apresentou concentração final 50% superior ao limite estabelecido pela resolução do CONAMA, para água doce destinada ao consumo humano. Os demais parâmetros apresentaram concentração final, dentro da faixa determinada pela resolução do CONAMA n.º 357/2005, onde estabelece os padrões de lançamento de efluente em rio.

Tabela 4.11. Valores dos parâmetros físicos, químico e elementos traços com variação do tempo de eletrólise (min.), mantendo fixos agitação (175 rpm), intensidade de corrente (2,2A) e pH inicial (6,5).

Tempo (min.)	Turbidez (NTU)	Cor (mgPt/L)	DQO (mgO_2/L)	S.Totais (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
5	3787,80	40780,80	599,40	7463,35	77,94	86,14	0,92	8,98
10	2562,65	27532,80	477,30	5418,74	60,34	66,91	0,73	6,95
15	1626,40	17395,20	370,00	3857,58	45,01	50,07	0,56	5,16
20	941,60	10080,00	277,50	2729,51	31,84	35,63	0,41	3,62
25	476,15	5068,80	200,54	1964,04	20,84	23,57	0,29	2,34
30	181,90	1900,80	137,64	1490,66	11,89	13,79	0,19	1,30
35	5,35	57,60	56,24	1228,78	0,00	0,11	0,07	0,03
40	5,35	57,60	65,86	1208,64	0,00	0,11	0,08	0,03
45	5,35	57,60	56,98	1148,21	0,00	0,00	0,04	0,03
50	5,35	57,60	61,42	1200,00	0,00	0,00	0,02	0,02
55	5,35	57,60	58,46	1228,78	0,00	0,00	0,04	0,04
60	5,35	57,60	56,98	1138,14	0,00	0,00	0,05	0,02

A Figura 4.21 apresenta o aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrólise de 5, 10, 15 e 20 min.

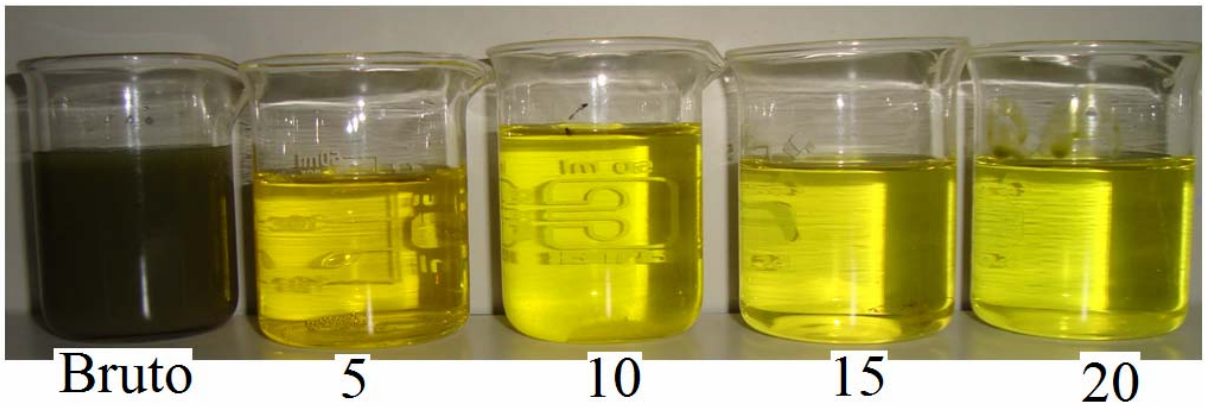


Figura 4.20. Aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrólise de 5 a 20 min, com agitação em 175 rpm, corrente em 2,2 A e pH em 6,5.

A Figura 4.22 apresenta o aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrólise de 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 min.

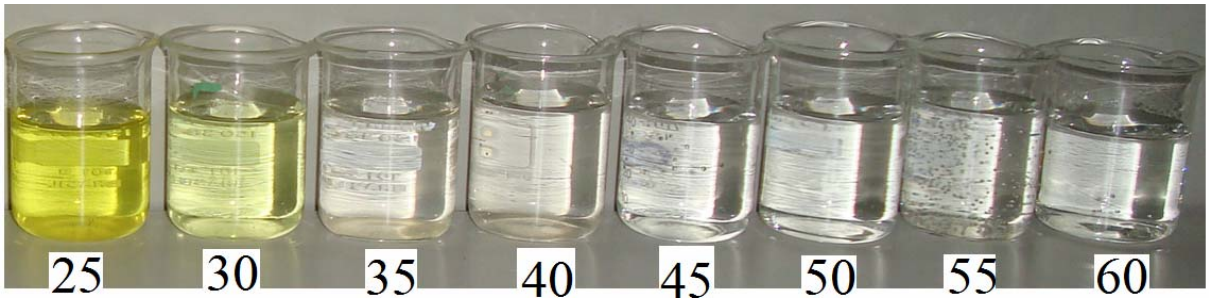


Figura 4.21. Aspecto visual do efluente sem tratamento e dos efluentes após tratamentos para o tempo de eletrolise de 25 a 60 min.

4.6.5. Cinética de remoção dos metais

Conforme já citado na revisão, o processo de coagulação é limitado pela presença do potencial zeta. A coagulação ocorre à medida que o potencial zeta é reduzido. A amplitude deste potencial pode ser estimada pela medição eletroforética da mobilidade das partículas em um campo elétrico.

De acordo com Matteson et al. (1995), o modelo cinético (equação 4.14), descreve a cinética de remoção das espécies metálicas presente no meio aquoso, influenciada pela movimentação Browniana.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C^2 \left[1 - \exp(-k_2 t)\right]^2 \qquad 4.14$$

Sendo: C a concentração das espécies metálicas em função do tempo (min.) k_1 é a constante da taxa de coagulação Browniana e k_2 é a constante da velocidade eletroforética. Este modelo cinético foi utilizado para cada espécie metálica.

Os valores das constantes cinéticas (k_1, k_2), de cada espécie metálica, foram estimadas a partir dos dados experimentais da cinética de remoção dos metais do meio. Para tanto, foi utilizado do método de otimização desenvolvido por NELDER e MEAD (1965) codificado em FORTRAN®. Os valores das constantes cinéticas foram obtidos durante a minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{C\big|_{EXP}}{C_0} - \frac{C\big|_{MOD}}{C_0} \right)^2 \qquad 4.15$$

Onde: n é o número de dados experimentais, C_0 é a concentração inicial, C_{EXP} é a concentração da espécie metálica obtida experimentalmente, C_{MOD} concentração da espécie metálica calculado pelo modelo.

Os valores encontrados para as constantes k_1 e k_2 da cinética de remoção do cromo, níquel, cobre, zinco, são apresentados na tabela 4.12, juntamente com o valor da função objetivo (F_{OBJ}) e o valor do coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 4.12 Valores das constantes k_1,k_2 das funções objetivo e dos coeficientes de correlação

	Parâmetros			
Elemento	$k_1(Lmg^{-1}s^{-1})$	$k_2(s^{-1})$	F_{OBJ}	R^2
Cr	0,0725 ± 0,0063	0,5096 ± 0,0706	0,0136	0,9881
Ni	0,0715 ± 0,0063	0,5176 ± 0,0778	0,0141	0,9888
Cu	0,0613 ± 0,0033	0,5687 ± 0,0488	0,0076	0,9939
Zn	0,0727 ± 0,0059	0,5116 ±0,0581	0,0116	0,9907

Nas Figuras 4.22 (a, b e c), são apresentados os resultados da cinética de remoção dos metais pesados, com os dados obtidos experimentalmente e com os dados obtidos pelo modelo proposto por Matteson et al. (1995), baseados nos valores dos coeficientes de correlação.

O coeficiente de correlação tem como valor máximo 1, e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto toda variação em torno da média é explicada pela regressão (BRUNS *et al*, 1996). Portanto, valores do coeficiente de correlação próximo da unidade indicam um bom ajuste do modelo.

Assim conforme apresentado na Tabela 4.13, observa-se que os valores dos coeficientes de correlação obtidos estão próximo da unidade indicando que os dados experimentais se ajustaram muito bem ao modelo proposto.

Na Figura 4.22 (a) observa-se o comportamento da redução da concentração de cromo, com a concentração inicial em 98 mgL^{-1}, após o tempo 35 min. é atingida uma concentração final bem próxima de zero.

A Figura 4.22 (b) apresenta a cinética de remoção para o níquel, com a concentração inicial 108,62 mgL^{-1}. A concentração final próxima de zero é atingida entre o tempo 35 min. e 60 min..

Na Figura 4.22 (c) é mostrada a redução da concentração de cobre, cujo valor mínimo da concentração em solução inicia-se a partir do tempo de eletrólise de 35 min., partindo de uma concentração inicial de cobre de 1,138 mgL^{-1}.

A cinética de remoção do zinco pode ser acompanhada na Figura 4.16 (d) onde se destaca a concentração mínima de zinco também após tempo de eletrólise de 35 min., tendo como concentração inicial de zinco 11,31 mgL^{-1}.

Estas Figuras 4.22 (a, b, c e d), descrevem a dinâmica de remoção dos íons metálicos que pode ser explicada da seguinte maneira: No início do processo as partículas de metais são neutralizadas e sob o efeito do campo elétrico migram para o ânodo, onde sua carga elétrica é neutralizada por íons ferrosos (FORNARI et al. 2007). Até 25 min., uma queda acentuada da concentração pode ser observada devido à coagulação das partículas na massa. Após o tempo de eletrólise de 35 min., as partículas de metais pesados presentes no efluente foram neutralizadas, atingindo a concentração mínima ou concentração final exigida pela legislação ambiental para o lançamento do efluente no corpo receptor (rio).

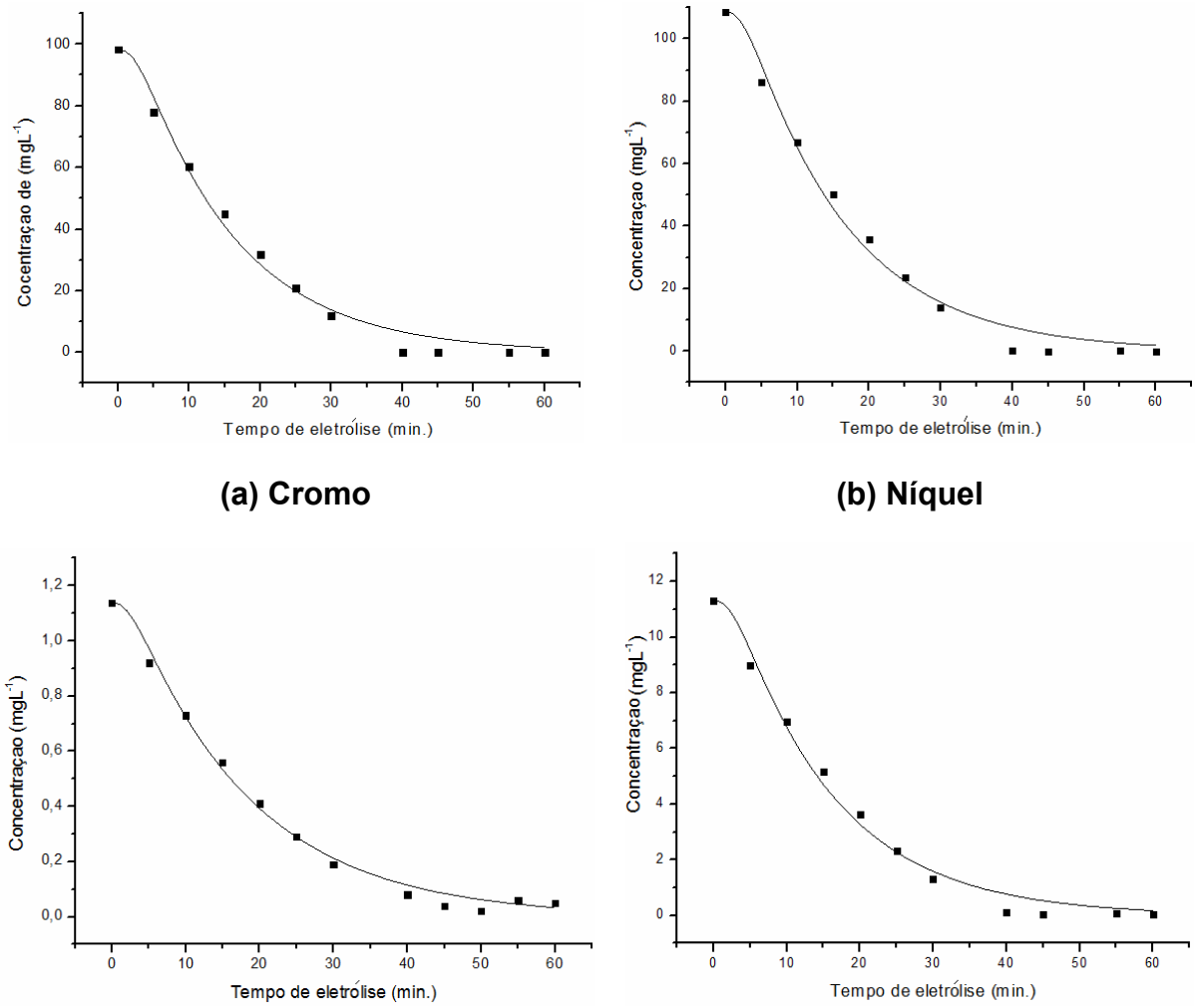


Figura 4.22 Cinética de remoção dos elementos traços, cromo, níquel, cobre, e zinco nos efluentes tratados em função do tempo de eletrólise no processo de eletrocoagulação.

4.7. Análise de custo

Os custos de aplicação do processo da eletrocoagulação no tratamento do efluente de galvanização foram estabelecidos nas condições experimentais apresentadas neste trabalho. Estes custos calculados não incluem a montagem do eletrodo nem gastos com instalações elétricas como cabos e caixas de disjuntores.

A Tabela 4.13 mostra a quantidade de massa do eletrodo de ferro consumida no processo de eletrocoagulação (equação 2.22 - massa consumida) para tratar $1m^3$

de efluente e também o consumo de energia elétrica para se tratar 1m^3 de efluente de galvanização (equação 2.21 – consumo de energia elétrica). Também são apresentados os custos gerados pelo consumo do eletrodo de ferro e os custos gerados pelo consumo da energia elétrica e finalmente o custo total de operação calculad pela equação 4.16.

Tabela 4.13. Consumo do eletrodo, custo do eletrodo, custo da energia elétrica e custo total por m^3 de efluente de galvanização.

Consumo do eletrodo de ferro (g/ m^3)	**Consumo de energia elétrica (kWh/ m^3)**	**Custo/Kg da chapa de Ferro (R$)**	**Custo/kWh**	**Custo total (R$/ m^3)**
515,7	4,417	5,00	0,24879	3,677

$$\text{Custo total} = \left[\left(\text{C E.}(\text{g}/\text{m}^3)\right)*\left(\text{C.F.}(\text{kg})\right) + \left(\text{C En.}(\text{kwh}/\text{m}^3)\right)*(\text{Custo En.R\$}/\text{kwh})\right] \quad 4.16$$

Sendo: CE=Consumo do eletrodo de ferro CF= Custo da chapa de Ferro CEn.= Consumo de Energia elétrica Custo En= Custo da energia elétrica

O custo por kg da chapa de ferro foi fornecido pelo comércio local da cidade e o valor da energia em kWh mais os tributos seguem a resolução da ANEEL N° 839 de 23 de junho de 2009, fornecido pela Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL) Classe industrial A4 convencional.

Para o tratamento convencional de um efluente típico das indústrias de galvanização empregando os seguintes reagentes: ácido sulfúrico, antiespumante, cloreto de bário, cloreto férrico, cal hidratada, hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio metabissulfito de sódio e polímero, o custo final segundo VALENZUELA (2008) para se tratar o 1 m^3 de efluente de galvanização fica entorno de R$ 110.

A Figura 4.23 apresenta uma comparação de custo entre o método convencional e a eletrocoagulação, em que são ambos aplicados ao tratamento do efluente de galvanização.

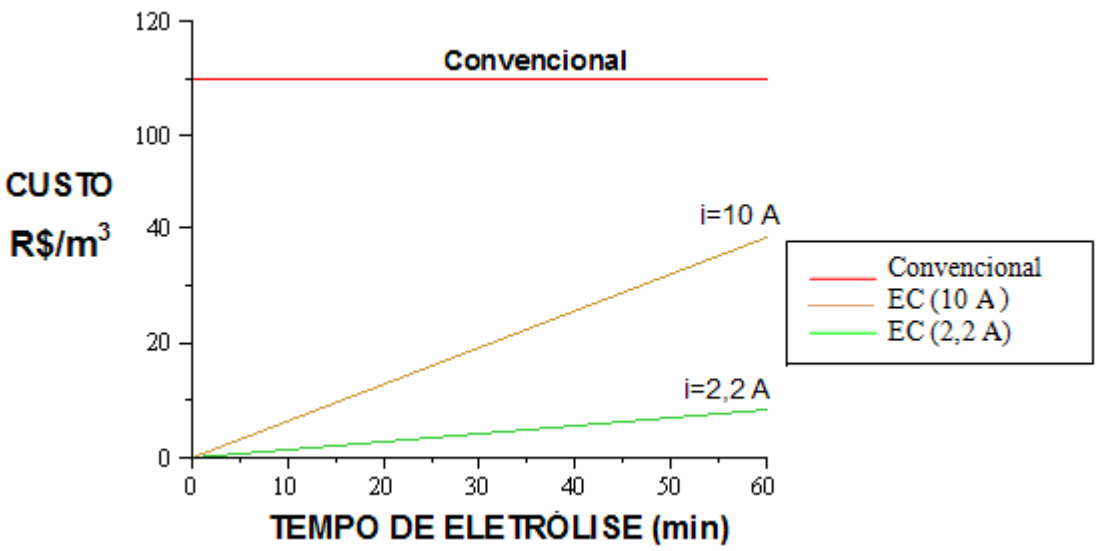


Figura 4.23. Comparação entre o método convencional e a eletrocoagulação no tratamento do efluente de galvanização.

Esta Figura 4.23 ressalta a grande diferença de valores entre os tratamentos, e observa-se que, se a corrente ótima de trabalho for aumentada em aproximadamente 5 vezes, dobrando o tempo ótimo de eletrólise e considerando o consumo de eletrodo, o custo do tratamento com a eletrocoagulação ainda não atingiria 50% do valor gasto se aplicado o tratamento convencional.

Deste modo pode-se afirmar que a eletrocoagulação, tem um papel de grande relevância no tratamento de efluentes da indústria metalúrgica, pois comprovou ter um grande potencial em promover a remoção de poluentes.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusão

Considerando que o interesse foi o de atingir a maior remoção possível dos poluentes presentes no efluente de galvanização nas melhores condições de operação do reator EC, o planejamento experimental proposto sugere que os valores ótimos para a condição de trabalho na aplicação do processo da eletrocoagulação no tratamento do fluente de galvanização foram de 35 min. para o tempo de eletrólise, 175 rpm para a agitação, 2,2 A para a corrente elétrica e pH inicial em 6,5.

Nestas condições ótimas de operação a máxima percentagem de remoção alcançada para o cromo foi de 100 %. Para o zinco a remoção foi de 99% e com uma concentração residual de 0,086 mg/L (1%), cobre com remoção de 82% e uma concentração residual de 0,19 mg/L (18%) e níquel com remoção de 99% e permanecendo uma concentração residual de 0,53 mg/L (1%). Comparando os valores de concentração residual de cada um dos metais analisados, verifica-se que o efluente tratado atende aos valores máximos permitidos das concentrações destes metais pela legislação ambiental brasileira.

Também nestas mesmas condições de operação, os parâmetros cor e turbidez apresentaram 100% de remoção, assim como 85% para sólidos totais e 87% para DQO, com concentração residual de 1511mg/L e 96 mgO_2/L, respectivamente. Comparando os valores da concentração residual de cada parâmetro analisado com a legislação ambiental brasileira, verifica-se que o apenas os sólidos totais não atende o valor máximo permitido.

Com os bons resultados obtidos no tratamento do efluente, ficou evidenciado que a aplicação da eletrocoagulação, usando eletrodos de ferro com placas paralelas é um ótimo sistema aplicado ao tratamento de resíduos líquidos da indústria galvânica. Assim a aplicação da eletrocoagulação se resume a uma técnica de fácil operação, com expressiva redução dos poluentes e baixo custo de operação no tratamento de efluente de galvanização. O custo de tratamento, por metro cúbico de efluente de galvanização, ficou em R$ 3,7. Sendo um valor muito atrativo comparado ao custo do tratamento convencional, de valor aproximado a R$ 110.

Deste modo pode-se afirmar que a eletrocoagulação, tem um papel de grande relevância no tratamento de efluentes da indústria metalúrgica, pois comprovou ter um grande potencial em promover a remoção de poluentes. Deste modo a eletrocoagulação vem contribuindo para um desenvolvimento industrial sem causar agressão ou destruição da fauna, flora e a contaminação do bem mais precioso e necessário a existência de toda vida na terra, as águas.

5.2. Sugestões

Para trabalhos futuros usando o efluente de galvanização podem ser aplicado ao processo de tratamento:

-Reatores batelada em serie, com o objetivo de reduzir o tempo de processo.

-Sistema de agitação utilizando ar comprimido, separado ou juntamente com a agitação mecânica, com a finalidade de aumentar a formação dos flocos e acelerar o processo de flotação ou decantação.

- Aplicação de um padrão interno ao efluente, com a finalidade de detectar e avaliar a ação de interferentes ou a presença de erros experimentais ocorridos durante o processo de tratamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M.N.; LECLERC, J.P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; **NEJMEDDINE, A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater Chemical Engineering and Processing**: Process Intensification, v. 44, n.4, p. 461-470, abril. 2005.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª Ed. Washington – DC: APHA. 1998.

Barros Neto, Benício de; Scarminio, Ieda Spacino; Bruns, Roy Edward. Planejamento e otimizacao de experimentos. Campinas : Editora da UNICAMP, 2007

BATALHA, B. L.; PARLATORES, A.C. CETESB (Companhia de tecnologia de saneamento ambiental). **Controle da qualidade da água para consumo humano, bases conceituais e operacionais.** São Paulo: Gráfica Editora Hamburg LTDA. 1977.198 p.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. **Electrocoagulation of cutting oil emulsions usingaluminium plate electrodes**. Journal of Hazardous Materials, v.152, n.1, p. 423-430, june. 2007.

BERTÉ, R. Gestão ambiental e responsabilidade social corporativa nas organizações. Curitiba, Edição do autor, 2007. 229 p.

BHATTI, M. S.; REDDY, A. S.; THUKRAL, A. K. **Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology.** *Journal of Hazardous Materials*, v.172, n.2-3, p.839-846, december.2009.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A; FAGUNDES-KLEN, M. R., KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. **Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution.** Journal of Hazardous Materials, v. 152, p. 366-372, July 2007.

BRAGA, B. HESPANHOl, I.;CONEJO,J. G. L.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N. JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia**

ambiental. 2ª reimpressão. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2004.305 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 Mar. 2005. s.p.

BRASIL. Lei n.º 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismo de formulação e aplicação, e dá outras providências.. Diário Oficial da União, Brasília 02 de setembro de 1981.

Calado, Verônica; Montgomery, Douglas C. Planejamento de Experimentos usando o Statisica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais LTDA. 2003. 260 p.

CAÑIZARES, P.; CARMONA, M.; LOBATO, J.; MARTÍNEZ, F;RODRIGO*, M. A.* **Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.44, n.12, p.4178-4185, 2005*.*

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L. , KOHLER, H. M. **The removal of zinc from liquid streams by electroflotation Minerals Engineering**. Minerals Engineering, v.19, n.13, p.1388-1392, november. 2006.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. São Paulo, 2009. Disponível em *http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#condutividade*.Acesso em 16 nov.2009.

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

CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F., 1999, “Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados”. Revista de Química Industrial. n. 15, p.16-24.

CLARK, J.H. **Chemistry of waste minimization.** London: Kluwer Academic Publishers, 1995. 554 p.

CLARK, J.W.; Jr., W.V.; Hammer, M. J. **Water supply and pollution control**. New York: Harper & Row, 1977. 857 p.

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

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A. **Decolorization of orange II by electrocoagulation method**. Separation and Purification Technology, v. 31, n.2, p.153-162, may, 2003.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A.R.; AMANI, GHADIM, A.R.; RASOULIFARD, M.H. **Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC).** Journal of Hazardous Materials,v.148,n.3,p.566-572, september. 2007.

DI BERNARDO, L. Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. São Carlos: ABES-RJ, 2003. 498 p.

DROGUI*, P.*; ASSELIN*, M.*; BRAR*, S.K.*; BENMOUSSA*, H.*; BLAIS*, J.-F.* **Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters.** Separation and Purification Technology, v.27, n.3,p.301-310, July 2008.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment.** United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 800 p.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-LOBANEY, A.; MAKHLOUF, S. **Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater.** *Journal of* Environmental Management, v.91, n.1, p.180-185, october. 2009.

ESCOBAR, C.;SALAZAR,C.S.;TORAL,I.M.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, december. 2006.

ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R. Estudo da bioacumulação de cromo pelas macrófitas aquáticas salvinia auriculata, pistia stratiotes e eicchornia crassipes, usando técnicas espectrométricas de raios x:Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007. Projeto de pesquisa (promoção à classe de Professor Associado)

Favaron, R. Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de

zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho e cromo em águas de efluentes de indústrias de galvanoplastia. Campinas, 2004.Tese Doutorado em Ciências - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha34668.htm. Acesso em: 02 de Outubro de 2009.

FILHO, V. F. N**.** Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Departamento de Ciências Exatas/ESALQ Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA.1999. Disponível em http://www.cena.usp.br/apostilas/virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc dia 23/11/2009.

FOGLER, S. H. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1999. 892 p.

FORNARI, M.M.T.; PALÁCIO, M. S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A. N.; SILVA JR, F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. **Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation.** Chemical Engineering Journal, v. 151, p. 59-65, January 2009

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles**. 4ª ed. New Jersey: Person Education LTD, 2003.1026p.

GOLDER, A.K.; SAMANTA, A.N.; RAY, S. **Removal of trivalent chromium by electrocoagulation**. Separation and Purification Technology, v.53,n.1, p33-41, february.2007

HINES, A. L.; MADDOX, R. N., Mass transfer: Fundamentals and applications. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1985. 542 p.

HOLT, Peter. Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. Sydney 2002. Tese Doctor of Philosophy in Chemical Engineering- Department of Chemical Engineering University of Sydney. Disponível em http://ses.library.usyd.edu.au/handle/2123/624. Acesso em 16 novembros 2009.

HU, C.Y. ; LO, S.L.; KUAN, W.-H.; LEE, Y.D. **Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes.** Separation and Purification Technology, v.60, n.1, p. 1-5, abril.

2008.

IRDEMEZ, S. ; DEMIRCIOGLU, N.; YILDIZ, Y.S.; BINGUL, Z. **The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes**. Separation and Purification Technology, v.52, n.2, p. 218-223, December 2006.Janeiro: ABES, 1998, 367 p.

KOBYA, M.; HIZ, H. ; SENTURK, E; AYDINER, C; DEMIRBAS, E.**Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation**. *Desalination*, v.190, n.1-3, p. 201-211, April. 2006.

KOPARAL A.SAVA; OUTVEREN, U.B. **Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, v.89 n.1 p. 83-94, january. 2002.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals**. Chemical Engineering Journal, v.118, n.1-2 p.83-98, January 2006.

LIU, M.; SANCHUAN, Y.; TAO, J.; GAO, C. Preparation, structure characteristics and separation properties of thin-film composite polyamide-urethane seawater reverse osmosis membrane. Journal of Membrane Science, V. 325, p.947-956, December 2008.

MACHADO, C. J. (organizador) **Gestão de águas doces.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.372 p.

MAGOSSI, R. L.; BONACELLA, P.H. **Poluição das águas. São Paulo: Editora**. Moderna LTDA.,2006. 71 p.

MATTESON, M.J.; DOBSON, R.L.; GLENN, JR. R.W.; KUKUNOOR, N.S.; WAITS, III W.H.; CLAYFIELD, E.J. **Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, p. 101-109, May 1995.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of**

electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, v.114, n.1-3, p. 199-210, October. 2004.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. **Electrocoagulation (EC)-Science and applications**. Jornal of Hazardous Materials, v.84 n.1 p. 29-41, june. 2001

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463 p.

NELDER J. A., MEAD R. A simplex method for function minimization, The Computer Journal, v.7, p. 308-315, 1965.

NJIKI ,C. P. N.; TCHAMANGO, S. R.; NGOM,P. C.; DARCHEN, A.; NGAMENI, E. **Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, v.168, n.2-3, p.1430-1436, september. 2009.

PALÁCIO, M. S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C.C.; BORBA, F.H.; SILVA JR, F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** Journal of Hazardous Materials, v.172, p.330-337, July 2009.

PALMER, M. Standard Operating Procedure for GLNPO Turbidity: Nephelometric Method; United States Environmental Protection Agency Great Lakes National Program Office 5 Region 77 West Jackson 9th Floor. Chicago, 1992. Disponível em: http://www.epa.gov/glnpo/lmmb/methods/turbid.pdf. Acesso em 16 nov.2009.

PIETROBELLI, J. M. T. DE A.; MÓDENES, A. N; FAGUNDES-KLEN, M. R., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. **Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living Egeria densa Biomass.** Water Air Pollut , p. 385-392, February 2009.

RAJAGOPALAN, N.; LINDSEY, T.; SPARKS, J. **Recycling of aqueous cleaning solutions with membrane filtration: Issues and practice.** Metal Finishing, v. 97, p.947-956, March 1999.

RICHTER, C.A.;NETTO,J. M. de A. Tratamento de Água. São Paulo: Edgard Blucher

LTDA, 1991 .332p.

Tasch, P.; Damiani, F. Técnicas de Análise e Caracterização de materiais- XRF X-Rays Fluorescence Spectroscopy. 2000. Disponível em http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf. Acesso em 24 nov. 2009.

Tavares, T. M. Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. Química nova, v.15, n.2, p.147-154, 1992.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia ciência e aplicação**. 3ª edição. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002. 943 p.

Valenzuela, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. 2ªed. São Paulo: Páginas & Letras, 2008. 126p.

VAN ESPEN, P.; JANSSENS, K. & NOBLES, J. AXIL-PC software for the análisis of complex X-ray spectra. Chemometrics and intelligent laboratory systems, vol.1, p.109-114, 1986.

VEIT, Marcia T. Estimação dos parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema de contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha sargassum filipendula. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

VOLESKY, B., 2001, “Hydrometallurgy”, 59, p. 203-216.

Werkema, Maria C. C.; Aguiar, Silvio Planejamento e análise de experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 294p.

WIENDL,W. G. Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 1998, 367 p.

WIMMER, Ana Christina Souza. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. Rio de Janeiro 2007. Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica. Disponível em http://www.maxwell.lambda.ele.pucrio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=

11608@1.Acesso em: 19 novembro 2009.

WOBRAUSCHEK, P. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of trace elements in femtogramm region: a survey. Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, v.13, p.333-337, 1998.

YAVUZ Y. **EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater**. Separation and Purification Technology, v.53, n.1, p. 135-140, february, 2007.