



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

SOFIA CAROLINE MORAES SIGNORELLI

**APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
CONTAMINADA COM CORANTES TÊXTEIS**

**APPLICATION OF ELECTROFLOCCULATION IN THE TREATMENT OF
CONTAMINATED WATER WITH TEXTILE DYES**

CAMPINAS

2021

SOFIA CAROLINE MORAES SIGNORELLI

**APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
CONTAMINADA COM CORANTES TÊXTEIS**

**APPLICATION OF ELECTROFLOCCULATION IN THE TREATMENT OF
CONTAMINATED WATER WITH TEXTILE DYES**

Dissertação apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Faculty of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Masters in Chemical Engineering.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA SOFIA CAROLINE MORAES
SIGNORELLI E ORIENTADA PELO
PROFESSOR DR.AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE
ALMEIDA NETO.

Campinas
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si26a Signorelli, Sofia Caroline Moraes, 1994-
Aplicação da eletrofloculação no tratamento de água contaminada com corantes têxteis. / Sofia Caroline Moraes Signorelli. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrofloculação. 2. Corantes. 3. Águas residuais - Purificação. 4. Eletrocoagulação. 5. Eletroquímica. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of electroflocculation in the treatment of contaminated water with textile dyes

Palavras-chave em inglês:

Eletrofloculation

Dyes

Wastewater - Purification

Electrocoagulation

Electrochemistry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Roniérik Pioli Vieira

Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Data de defesa: 14-06-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: 0000-0002-8305-0737

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5827970628846318>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **SOFIA CAROLINE MORAES SIGNORELLI**, aprovada em 14 de junho de 2021, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto
Presidente e Orientador
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Roniérrik Pioli Vieira
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Dra. Onelia Aparecida Andreo dos Santos
Universidade Estadual de Maringá
Videoconferência

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos e todas que desejam descobrir o mundo e aprender, a todas as mulheres e meninas que, assim como eu, desejam ser cientistas e descobrir o mundo.

Dedico este trabalho também a todos os brasileiros que me proporcionaram estar nessa universidade pública e gratuita, de grande qualidade, na qual cursei toda a minha graduação e mestrado. Pessoas estas que muitas vezes não tiveram acesso a esta universidade, mas para os quais devo cada minuto que passei nela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, meu irmão por ter me ensinado a aprender e a gostar de ler, sem ele eu não teria me apaixonado tanto por estudar. Meu pai, por sempre ter lutado para que eu pudesse ter a melhor educação possível. Agradeço a minha avó por acreditar, torcer e rezar por mim todos os dias para que eu pudesse correr atrás dos meus sonhos e, sobretudo, agradeço a minha mãe, por todo o apoio, todo consolo nos momentos de nervosismo, seja no vestibular, seja na graduação, seja no mestrado, ela sempre esteve lá, me apoiando, me acalmando e acreditando. Muito obrigada.

Agradeço enormemente ao meu noivo, Guilherme, por sempre me incentivar a ir em frente, não importando as pedras do caminho. Por sempre me fazer acreditar que sou capaz.

Agradeço aos meus grandes amigos que Deus me deu na faculdade, Daniela, Evandro, Grazielle e Mariana, que estiveram comigo em minha graduação, meus companheiros de engenharia, sem eles eu não teria aprendido a Engenharia Química da forma que consegui. E a todos os meus companheiros do LabPEA, que me ajudaram em dezenas de momentos.

Agradeço ao meu orientador Ambrósio Florêncio por ter acreditado em mim, na minha capacidade e vontade de trabalhar e aprender, agradeço por ter me recebido e me orientado durante todo este trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro, por meio da bolsa processo nº 138839/2019-0.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi à utilização e melhoramento do processo de eletrofloculação, visando o tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis a partir do dimensionamento de um protótipo de sistema de eletrofloculação, simples, economicamente viável e ambientalmente sustentável. Adicionalmente, visando a reprodutibilidade do processo, os dados foram avaliados estatisticamente e um modelo matemático foi desenvolvido para quantificar o percentual de remoção de cor e foi realizado o estudo cinético do processo. O sistema foi dimensionado a partir de uma série de experimentos, que inicialmente constituíram-se na variação da concentração inicial de corante, densidade de corrente elétrica, material dos eletrodos, arranjo, pré-tratamento dos eletrodos e eletrólito utilizado. Posteriormente, a partir dos resultados obtidos com a aplicação destas variáveis, quanto ao percentual de remoção de cor, avaliado por meio da absorvância de luz UV-visível, 480nm, variação da temperatura, pH e massa de eletrodo consumida, foi feito um planejamento experimental alterando a área ativa e as condições de pré-tratamento dos eletrodos por decapagem ácida (%HCl, tempo de decapagem), além do volume de ácido nítrico adicionado à solução de sulfato de sódio e água destilada que atuaram enquanto eletrólito. O trabalho teve como conclusões principais, que o uso da eletrofloculação para o tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis é viável tendo sido obtidas condições de processo que garantiram altos graus de remoção de corante (até 98,06%) associado a custo médio de US\$22,83/m³ de efluente tratado, chegando ao valor mínimo de US\$12,30. Verificou-se que a área ativa e o pH da solução eletrolítica são os fatores mais relevantes no processo em relação ao percentual de remoção, para qual foi possível a geração de um modelo estatisticamente relevante. Salienta-se que o escalonamento do processo a partir do aumento da área ativa geraria maiores percentuais de remoção de corante, no mesmo intervalo de tempo, do que os aplicados em bancada. Por fim, foi obtida uma equação de velocidade de reação de eletrofloculação em função do consumo de corante elevado a 1,6 e multiplicado por $k = 0.006 \pm 0.001 \text{ mg}^{-0,6} \cdot \text{L}^{0,6} \cdot \text{min}^{-1}$

ABSTRACT

The objective of this work was the use and the improvement of electroflocculation process to treat effluents contaminated with textile dyes based on the design of an electroflocculation system prototype, simple, economically viable and environmentally sustainable. Additionally, aiming at the reproducibility of the process, the data was treated statistically to assemble a mathematical model for the amount of color removal and study the kinetic of the process. The system was dimensioned based on a series of experiments, which, first was about the variation of the initial concentration of dye, intensity of electric current, material of the electrodes, arrangement, pre-treatment of the electrodes and electrolyte that were used. Subsequently, based on the results obtained with the application of these variables, as to the percentage of color removal, assessed by means of absorbance of UV-visible light, 480nm, temperature variation, pH and electrode mass consumed. An experimental design was made with 2^4 experiments plus 3 central points, changing the active surface area and the pre-treatment conditions of the electrodes by acid pickling (% HCl, pickling time), in addition to the volume of nitric acid added to the sodium sulfate solution and distilled water that acted as an electrolyte. The main conclusion of this study was that the use of electroflocculation for the treatment of effluents, contaminated with textile dyes, is feasible, obtaining process conditions that guaranteed high degrees of dye removal (up to 98.06%), associated with an average cost of US\$ 22.83 / m³ of treated effluent, reaching a minimum value of US\$ 12.30. The active surface area and the pH of the electrolyte solution are the most relevant factors in the process in relation to the removal percentage, for which it was possible to generate a statistically relevant model. It should be noted that the scaling of the process from the increase of the active surface area would generate higher percentages of dye removal, in the same time interval, than that obtained on the lab. Finally, an electroflocculation reaction rate equation was obtained as a function of the dye consumption, with reaction order equal to 1.6 and constant equal $k = 0.006 \pm 0.001 \text{ mg}^{-0,6} \cdot \text{L}^{0,6} \cdot \text{min}^{-1}$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Cadeia de processamento de tecidos	19
Figura 2 - Água contaminado com corante Laranja II.....	20
Figura 3 - Estrutura molecular do corante Laranja II	20
Figura 4 - Esquema ilustrativo acerca da formação das partículas coloidais e a formação dos flóculos com as moléculas de corante	24
Figura 5 - Esquema ilustrativo do arranjo monopolar em série. (a) Reator batelada com eletrodos monopolares em série. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em série.	27
Figura 6 - Esquema ilustrativo do arranjo monopolar em paralelo. (a) Reator batelada com eletrodos monopolares em paralelo. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em paralelo.....	28
Figura 7 - Esquema do reator utilizado nos ensaios experimentais	28
Figura 8 - Esquema ilustrativo do arranjo em colmeia	31
Figura 9 - Foto da configuração dos eletrodos no experimento 1A	32
Figura 10 - Foto da bomba, acoplada a esponja, funcionando após o ensaio 2A finalizado.....	33
Figura 11 - Foto da configuração aplicada no experimento 3A	33
Figura 12 - Foto da configuração aplicada no experimento 4A	34
Figura 13 - Foto da configuração aplicada no experimento 5A	34
Figura 14 - Foto da configuração	35
Figura 15 - Configuração dos eletrodos aplicada aos ensaios da parte B	36
Figura 16 - Montagem do sistema utilizada nos ensaios da Parte D.....	39
Figura 17 - Curva de Calibração Espectrofotômetro	41
Figura 18 - Gráfico comparativo de queda de concentração.....	44
Figura 19 - Gráfico comparativo de queda de concentração adimensional por tempo dos experimentos 7D e 8D	45
Figura 20 - Gráfico comparativo da queda da concentração adimensional com o tempo entre os experimentos 4B e 5B	46
Figura 21 - Gráfico de Pareto para %Re obtido via software STATISTICA 10.....	47

Figura 22 - Gráfico de Superfície para o %Re, Área Superficial e Tempo de pré-tratamento	48
Figura 23 - Gráfico de Superfície para o %Re, Área Superficial e Volume de ácido nítrico adicionado	48
Figura 24 - Gráfico comparativo da remoção de corante por área para experimentos da Etapa D	49
Figura 25 - Gráfico comparativo da perda de massa de eletrodo por massa de corante removida entre os experimentos 3D a 16D	50
Figura 26 - Gráfico de pareto dos fatores para a resposta Mc	50
Figura 27 - Experimento 2C, final.....	52
Figura 28 - Ensaio 3C, início da eletrofloculação	53
Figura 29 - Ensaio 3C, após cerca de 2 horas de experimento.....	53
Figura 30 - Ensaio 3C, cerca de 5 horas após seu início	54
Figura 31 - Experimento 3C, efluente após a filtração	54
Figura 32 - Diagrama de especiação química do alumínio	55
Figura 33 - Gráfico do comportando do pH ao longo da eletrofloculação para diferentes valores iniciais de pH.....	57
Figura 34 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 6D	58
Figura 35 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 8D	58
Figura 36 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 9D	59
Figura 37 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 11D.....	59
Figura 38 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 18D.....	60
Figura 39 - Gráfico de Pareto para a voltagem média na eletrofloculação.....	63
Figura 40 - Gráfico que associa a voltagem média e a temperatura final de eletrofloculação	64
Figura 41 - Gráfico que associa %Re e temperatura final de eletrofloculação	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamentos de efluentes segundo resolução CONAMA 430/2011 e 357/2005.	21
Tabela 2 - Parâmetros e resultados de pesquisas anteriores.	25
Tabela 3 - Parâmetros adotados em pesquisas anteriores	30
Tabela 4 - Características dos arranjos dos eletrodos de acordo com o ensaio preliminar realizado	32
Tabela 5 - Condições experimentais dos ensaios da Parte B	36
Tabela 6 - Condições aplicadas aos ensaios 1C - 6C.....	37
Tabela 7 - Níveis reais e codificados do planejamento fatorial 2^4 com 3 pontos centrais.....	38
Tabela 8 - Condições experimentais aplicadas na etapa D	39
Tabela 9 - Pontos da Curva de Calibração	41
Tabela 10 - Resultados obtidos nos ensaios realizados na Etapa A.....	43
Tabela 11 - Comparativo entre ensaios de diferentes áreas superficiais gerando diferentes %Re.....	47
Tabela 12 - Tabela Anova para o Percentual de Remoção de Corante	61
Tabela 13 - Estimativa dos custos de operação com base nos resultados da etapa D	66
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos do método da integral aplicada aos dados experimentais.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

δ : Densidade de corrente elétrica

i : Corrente elétrica

A_s : Área ativa (ânodos submersos)

U : Tensão

d : Espaçamento entre os eletrodos

k : Condutividade do eletrólito

C_o : Concentração inicial de corante

C_f : Concentração final de corante

C_{Corante} : Concentração de corante ao longo da eletrofloculação

C_e : Concentração inicial de eletrólito

C_{HCl} : Concentração % de HCl no pré-tratamento

t : Tempo total de eletrofloculação

t_p : Tempo de pré-tratamento

m_o : Massa inicial dos eletrodos e estruturas metálicas aplicada a eletrofloculação

m_f : Massa final dos eletrodos e estruturas metálicas após a eletrofloculação

Δm_{el} : Massa consumida de eletrodos e estruturas metálicas

Abs : Absorbância medida

I_o : Luz que entra na amostra na análise de espectrofotometria

I_s : Luz que sai da amostra na análise de espectrofotometria

S_r : Capacidade superficial de remoção de corante

M_c : Perda de massa de eletrodo por massa de corante removida

V_{HNO_3} : Volume de ácido nítrico adicionado ao eletrólito

SQ_{Faj} : Soma quadrática da falta de ajuste

SQ_{EP} : Soma quadrática do erro puro

SQ_T : Soma quadrática total

ν_{EP} : Graus de liberdade do erro puro

ν_{Faj} : Graus de liberdade da falta de ajuste

ν_T : Graus de liberdade total

MQ_i : Média quadrática

F_{ν_R, ν_T} : F do teste de Fisher-Snedecor para regressão

$F_{v_{Faj}, v_{EP}}$: F do teste de Fisher-Snedecor para a falta de ajuste e erro puro

$C_{energia}$: Consumo total de energia elétrica do processo

$C_{eletrodo}$: Consumo de massa de eletrodo por volume de efluente tratado

$C_{tenergia}$: Custo de energia elétrica

C_{tAl} : Custo de alumínio

V_T : Volume total de efluente tratado

r : Taxa de reação

n : Ordem da reação

k : Constante da taxa de reação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	17
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1.	A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL.....	18
3.2.	AZO CORANTES	19
3.3.	A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL.....	20
3.4.	SISTEMAS DE TRATAMENTO.....	21
3.5.	O PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO	23
3.6.	PARÂMETROS RELEVANTES NA ELETROFLOCULAÇÃO	25
4.	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1.	ENSAIOS PRELIMINARES (ETAPA A).....	29
4.2.	ENSAIOS EXPLORATÓRIOS (ETAPA B)	35
4.3.	ESTUDO DO ELETRÓLITO NA ELETROFLOCULAÇÃO E OBTENÇÃO DAS CONDIÇÕES RELEVANTES AO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (ETAPA C).....	37
4.4.	OBTENÇÃO DE DADOS CINÉTICOS E ESTATÍSTICOS DA ELETROFLOCULAÇÃO (ETAPA D).....	38
4.5.	ANÁLISE DE PH	40
4.6.	ANÁLISE DE TEMPERATURA	40
4.7.	DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE CORANTE	40
4.8.	DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA DE ELETRODO.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1.	O MATERIAL DOS ELETRODOS E A DIFERENÇA DE POTENCIAL: RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES.....	42
5.2.	INFLUÊNCIA DA ÁREA SUPERFICIAL E DA DENSIDADE DE CORRENTE NA ELETROFLOCULAÇÃO	44
5.3.	INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO E PH NA ELETROFLOCULAÇÃO	51

5.4.	O PH AO LONGO DA ELETROFLOCULAÇÃO.....	57
5.5.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – MODELO PARA %RE.....	60
5.6.	VOLTAGEM E TEMPERATURA NA ELETROFLOCULAÇÃO.....	62
5.7.	CUSTO DO PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO	65
5.8.	CINÉTICA DA REAÇÃO DE ELETROFLOCULAÇÃO	66
6.	CONCLUSÕES.....	69
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
8.	REFERÊNCIAS.....	71

1. Introdução

Toda ação humana gera impactos ambientais, no entanto, nas últimas décadas, ela vem ocasionando intensa degradação dos ecossistemas e a acumulação de efeitos sinérgicos que intensificam os impactos ambientais à escala global. Desta forma, têm-se estabelecido um movimento internacional de construção de legislações ambientais.

O Brasil vem acompanhando esse movimento desde o início do século XX, construindo uma estrutura legal de proteção ao patrimônio biológico nacional, às águas, solos e controle de poluição, visando assegurar qualidade de vida à população (Ganem, 2015). Desta forma, desde 1934, foram feitas pelo governo brasileiro mais de 130 publicações legais acerca de questões ambientais (Florêncio e Malpass, 2014).

Dentre os ecossistemas impactados destaca-se o sistema hídrico, afetado por diversas atividades humanas, como produção agrícola, indústria, mineração, infraestrutura hídrica, lançamento de efluentes domésticos, dentre outras. Estas atividades envolvem a contaminação de efluentes por contaminantes biológicos e químicos, solventes, agrotóxicos, metais tóxicos, particulados e sedimentos, nutrientes, produtos farmacêuticos, amianto e bifenilos policlorados (Agência Nacional de Águas e Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 2011; Ganem, 2015).

No Brasil, sobretudo no estado de São Paulo, muitos corpos-d'água se encontram em situação dramática. Segundo o índice de qualidade da água (IQA), a maior parte dos corpos d'água do estado de São Paulo encontram-se classificados como "Ruim" e "Péssimo", conforme apresentado nos Indicadores de desenvolvimento sustentável (IBGE, 2015). Isto indica que as medidas de controle e redução de poluição hídrica ainda não surtiram efeito no país.

Neste trabalho destaca-se a indústria têxtil brasileira que, por sua vez, foi responsável por um faturamento de US\$51,58 bilhões em 2017 (Abit, 2018). No entanto, a cadeia de processamento de tecidos envolve um gasto significativo de água, sendo necessários em média, para uma indústria têxtil de médio porte, 1,6 milhões de litros de água por dia a qual se destinam 16% para tinturaria e 8% para

estamparia (Parisi et al., 2015). A água entra no processo advinda da estação de fornecimento e sai contaminada por corantes o que gera elevados níveis de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor, turbidez, sólidos totais suspensos, toxicidade, dentre outros, necessitando de tratamento para que possa ser enquadrada nas legislações ambientais vigentes (Islam et al., 2011).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal o tratamento de águas contaminadas com corantes têxteis a partir de um sistema de eletrofloculação que se apresenta como potencialmente vantajoso em relação a métodos de tratamento usuais como lodos ativados e adsorção, por apresentar instrumentação e operação simples (Fleck et al., 2013), capacidade de remoção de material particulado em suspensão (Kammradt, 2014) e de tratamento de matrizes complexas (Krithika, 2013). No entanto, a eletrofloculação ainda apresenta aspectos a serem otimizados visando o uso em escala industrial, sobretudo relacionados ao alto gasto energético envolvido no processo o que o torna menos sustentável e viável economicamente.

Neste contexto, este trabalho tratará do dimensionamento de um protótipo de sistema de eletrofloculação, simples, que opere com baixa corrente elétrica (máximo 3A), utilizando materiais de baixo custo e alcance alta eficiência de remoção de cor em curtos períodos. Além disso, visando a reprodutibilidade do processo, os dados serão tratados estatisticamente e objetiva-se o desenvolvimento de um modelo matemático para o percentual de remoção de cor.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Dimensionamento de um protótipo de sistema de eletrofloculação, visando o tratamento de águas residuais de tinturarias e estamparias têxteis.

2.2. Objetivos específicos

- Obtenção de parâmetros de eletrofloculação que garantam o funcionamento adequado do sistema (material dos eletros, área ativa, arranjo dos eletrodos, pré-tratamento dos eletrodos, densidade de

corrente elétrica) agregado a altas eficiências de remoção de corante, baixo custo de operação e geração de um efluente tratado adequado as leis ambientais vigentes no Brasil.

- Avaliação do decaimento da concentração do corante Laranja II, mediante a realização do processo de eletrofloculação em batelada.
- Obtenção de um modelo estatístico para o percentual de remoção de cor.
- Estudo da cinética da reação de eletrofloculação.
- Avaliação dos custos da aplicação da eletrofloculação.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. A indústria têxtil no Brasil

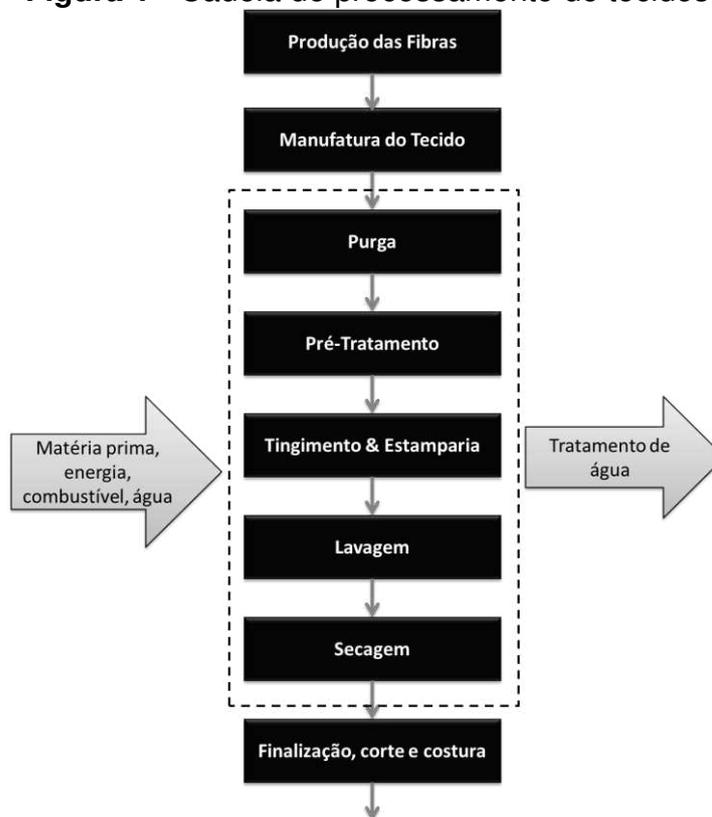
A indústria têxtil está presente no Brasil há mais de 200 anos, de forma que o país é dotado da maior cadeia têxtil completa do ocidente incluindo desde a produção de fibras, plantações de algodão, fiações, tecelagens, beneficiadores, varejo e desfiles de moda. Desta forma tem-se que a cadeia têxtil e de confecção foi responsável por um faturamento de US\$ 51,58 bilhões e um investimento de R\$3,1 milhões em 2017 (Abit, 2018). Além disso, este setor é de grande importância para o país em relação a postos de trabalho, tendo gerado 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos em 2017 (Abit, 2018).

No entanto, a produção de tecidos tem como uma de suas etapas principais o tingimento dos tecidos produzidos, etapa esta que caracteriza a indústria têxtil como uma das maiores geradoras de poluição (Islam et al., 2011).

A cadeia de processamento de tecidos, apresentada na Figura 1, envolve um gasto significativo de água, sendo necessários em média, para uma indústria têxtil de médio porte, 1,6 milhões de litros de água por dia a qual se destinam 16% na etapa de tingimento e 8% na estamparia (Parisi et al., 2015). A água entra no processo advinda da estação de fornecimento e sai contaminada por corantes, dotada de elevados níveis de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, sólidos totais suspensos, toxicidade dentre

outros contaminantes necessitando de tratamento para que possa enquadrada nas legislações ambientes vigentes (Islam et al., 2011).

Figura 1 - Cadeia de processamento de tecidos



. **Fonte:** Adaptado de Parisi et al., 2015.

Durante o processo de manufatura dos tecidos, são perdidos aproximadamente de 20 a 40% dos corantes para os efluentes industriais (Essawy et al, 2008). Contudo, a presença destes compostos nas águas residuais ocasiona graves impactos ambientais devido a sua toxicidade para a vida aquática e mutagenicidade para os seres humanos (Arora, 2014). Além disso, os corantes aumentam a DBO das águas receptoras e reduzem o processo de reoxigenação impedindo o crescimento de organismos fotoautotróficos (Ghaly et al., 2014).

3.2. Azo Corantes

Dentre os corantes existentes, destacam-se os azo corantes, como o Laranja II (Figura 2 e 3), que se caracterizam pela presença do grupamento $R-N=N-R'$ e representam 70% de todos os corantes têxteis utilizados pela indústria. O grupo azo é extremamente eletronegativo, o que protege os corantes da ação de

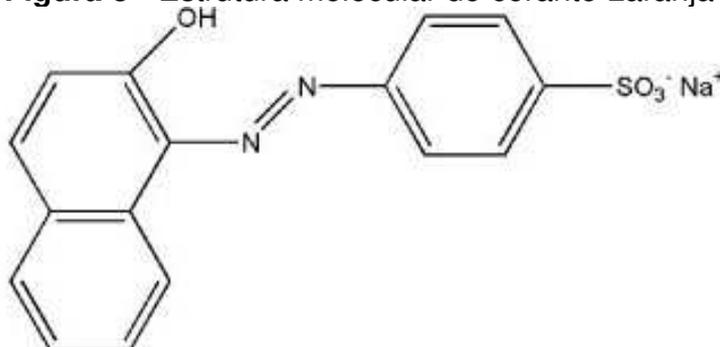
oxigenases de forma que processos convencionais de tratamento de águas residuais não são eficientes para seu tratamento (Neto, 2011), no entanto, a ligação azo sofre cisão redutora de forma relativamente fácil em condições anaeróbicas produzindo aminas aromáticas (Arora, 2014).

Figura 2 - Água contaminado com corante Laranja II



Fonte: Do próprio autor

Figura 3 - Estrutura molecular do corante Laranja II



Fonte: Neto, 2011.

3.3. A legislação ambiental no Brasil

No Brasil, todo efluente resultante da ação humana deve seguir parâmetros máximos de contaminação para que sejam lançados nos corpos d'água tais como rios, lagos, dentre outros. Os padrões de lançamento de efluentes em rios estão elencados na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões de lançamentos de efluentes segundo resolução CONAMA 430/2011 e 357/2005.

Parâmetro	Valor Máximo
Físicos	
Cor	Natural do corpo receptor
Turbidez	Até 40 UNTb
Sabor	Nenhum
Odor	Nenhum
Alcalinidade	250 mg·L ⁻¹
pH	5,0 a 9,0
Temperatura	< 40 °C
Químicos	
Alumínio	0,1 mg·L ⁻¹ Al
Arsênio total	0,5 mg·L ⁻¹ As
Ferro dissolvido	15 mg·L ⁻¹ Fe
DBO (5 dias a 20 °C)	Mín 60% de remoção
Nitrogênio Amoniacal Total	20 mg/L N

3.4. Sistemas de tratamento

Atualmente existem diversos procedimentos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil que visam promover a separação dos contaminantes do efluente e, se possível, a transformação dos agentes com alta toxicidade em compostos inertes (Cerqueira e Marques, 2011).

Dentre os tipos de tratamento (físicos, químicos e biológicos), os mais aplicados são os métodos físicos pois apresentam-se como processos simples, eficientes, que demandam menor adição de reagentes químicos em comparação aos demais (Khan et al., 2019). Adicionalmente, os tratamentos físicos são de mais fácil controle do que os tratamentos biológicos, pois não dependem do crescimento de

organismos vivos (Katheresan et al., 2018). Os tratamentos físicos mais comuns são adsorção, coagulação, flotação, microfiltração e osmose reversa cujo princípio, vantagens e desvantagens estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Possíveis métodos de tratamento para efluentes contaminados com corantes

Método de Tratamento	Princípio	Vantagens	Desvantagens
Tratamento biológico com combinação aeróbico-anaeróbico	Lodo ativado atua quebrando as moléculas complexas dos corantes ⁱ	Aplicável no tratamento de diversos corantes, barato, não forma espuma. ⁱ	Não remove todo corante, forma metano e sulfeto de hidrogênio, demanda grandes áreas para aplicação. É considerado um processo demorado. ⁱ
Adsorção	Interação físico/química entre o contaminante com o material adsorvente ^b	Depende do adsorvente: Carvão (boa remoção de ampla variedade de corantes), lascas de madeira (boa remoção de corantes ácidos), dentre outros	Necessita de controle de pH e temperatura, o tratamento com carvão é caro ^a , os demais adsorventes são específicos para determinados tipos de corante
Processos Oxidativos Avançados (POAs)	O radical hidroxila é o principal oxidante envolvido ^c	Simplicidade de aplicação ^a , e não produzem subprodutos particulados que necessitam de uma disposição final ^d	H ₂ O ₂ deve ser ativado por algum meio ^a , aplicáveis a baixas concentrações de contaminantes e envolvem custos elevados. ^d
Microfiltração e Osmose Reversa	Separação por membranas	Remove todos os tipos de corante ^a	Gera lodo concentrado ^a , é necessária a limpeza periódica das membranas ^e
Coagulação e Flotação	Reação com agente coagulante, formação de floculos	Eficientes na remoção de material particulado em suspensão ^f e tratam efluentes de matrizes complexas ^g	Produção de grande volume de lodo ^h .

- a. Yagub et al, 2014.
- b. Anastopoulos e Kyzas, 2014.
- c. Aquino Neto e De Andrade, 2009.
- d. Neto et al, 2011.
- e. Guaratini, 2000.
- f. Kammradt, 2004.
- g. Krithika et al., 2013.
- h. Manu, 2003.
- i. Manavi et al., 2017

Todavia, os métodos biológicos também são comumente utilizados na indústria têxtil tendo em vista sua facilidade de aplicação e baixo custo (Robinson et al., 2001), entretanto, os tratamentos biológicos mais comuns necessitam de outros métodos combinados, como físicos e químicos, pois são eficientes para remoção de DQO, mas ainda retornam efluentes com toxicidade e cor (Pan et al., 2017). Além

disso, estes métodos são limitados pela taxa de crescimentos dos microrganismos o que causa instabilidade no sistema (Katheresan et al., 2018). Eles geralmente são aplicados combinando-se processos aeróbicos e anaeróbicos (Al-Alwani et al., 2018), conforme apresentado no Quadro 1.

Como se pode verificar no Quadro 1, existe uma gama considerável de metodologias de tratamento de águas residuais da indústria têxtil, entretanto, todas apresentam desvantagens como geração de gases danosos ao ambiente e a saúde humana, como no método aeróbico/anaeróbico, alto preço de aplicação, como os POAs, difícil manutenção (Osmose reversa) ou controle (Adsorção). Desta forma, novas técnicas de tratamento ainda precisam ser estudadas visando a obtenção de processos mais eficientes e limpos. Assim, este trabalho tem como escopo o estudo do processo de eletrofloculação como uma alternativa de tratamento.

3.5. O processo de eletrofloculação

A eletrofloculação é a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação. Este processo envolve a geração de íons metálicos devido à oxidação do eletrodo metálico a partir dos quais se gera o agente coagulante (eletrocoagulação), ao passo que são gerados os gases hidrogênio e oxigênio a partir da eletrólise da água que, por sua vez, transportam o material coagulado para a superfície do reator (eletroflotação) (Rubach e Saur, 1997).

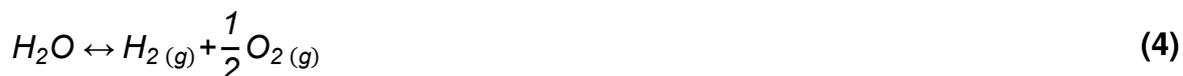
Essa técnica envolve uma instrumentação e operação simples, na qual se constrói um reator eletroquímico constituído por um tanque preenchido com o efluente a ser tratado, dentro do qual são submergidos eletrodos metálicos de sacrifício arrançados de forma a ser aplicada uma corrente elétrica no sistema, gerando reações eletroquímicas que geram coagulantes e gases. Desta forma, diminui-se a probabilidade de formação de subprodutos e o volume de lodo (Fleck et al., 2013). Esse tratamento envolve 4 eventos elencados nas Equações 1 a 6:

1º) Oxidação do eletrodo formando íons metálicos (Jiménez et al.,2016):



2º) Hidrólise da água com a formação de bolhas de gases (Jiménez et al.,2016):



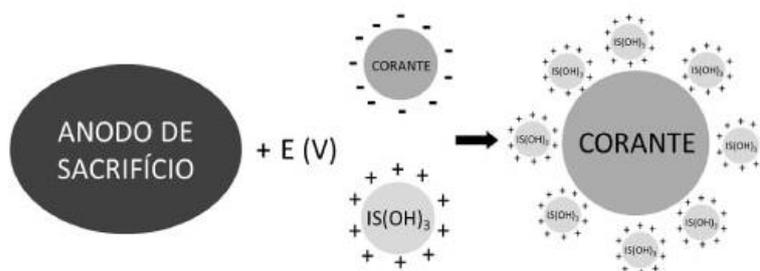


3º) Desestabilização das partículas coloidais (GilPavasa et al.,2019):



4º) Agregação coagulante-corante, conforme a Figura 4:

Figura 4 - Esquema ilustrativo acerca da formação das partículas coloidais e a formação dos flóculos com as moléculas de corante



Fonte: Neto, 2011.

É importante que o processo seja realizado em condições de minimização da coalescência entre as bolhas, pois ela evita a agregação das bolhas com o coagulante-corante, reduzindo a eficiência da remoção (Mansour; Chalbi, 2006).

A eletrofloculação é um processo rápido e seguro. Além disso, tem também como vantagem o consumo de nutrientes vitais para as bactérias presentes no efluente o que causa desinfecção do mesmo (Kyzas; Matis, 2016) e a geração de um lodo que é facilmente seco, podendo ser usado como combustível (Kushwaha et al., 2010) e na fabricação de tijolos (Aoudj et al.,2010; Barrera-Díaza et al.,2011).

Entretanto, a presença, no efluente tratado, de íons metálicos dos eletrodos utilizados geralmente é significativa (Junqueira et al., 2015), mostrando-se como uma desvantagem a ser superada. Além disso, o consumo de energia elétrica necessária na eletrofloculação pode tornar o processo inviável economicamente (Singh, 2012).

3.6. Parâmetros relevantes na eletrofloculação

Segundo estudos (Jimenez et al.,2010; Sun et al.,2011; Alam, 2015) fatores como arranjo dos eletrodos, pH do sistema, temperatura do sistema, material dos eletrodos, densidade de corrente elétrica, concentração de eletrólito, concentração de contaminante, dimensões e rugosidade dos eletrodos influenciam diretamente a eficiência e os custos da eletrofloculação. Desta forma, na busca por um processo de eletrofloculação otimizado, ensaios dotados de condições diferentes foram realizados por diversos autores. Algumas destas pesquisas seguem elencadas, resumidamente, na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e resultados de pesquisas anteriores.

Corante	C ₀ (mg/L)	V _T (L)	Eletrólito	δ (A/m ²)	Metal Anodo/Catodo	Área (cm ²)	t (min)	Re(%)
RB-19 ^a	400	1	NaCl 1,5g/L	216,6	Placas: TiO ₂ -RuO ₂ - IrO ₂ /Aço inoxidável	27,7	80	100
Verde 50 ^b	100	3	NaCl 1g/L	16,7	Cilindros: Al/Al	1256,6	21	100
Azul 5G ^c	50	9	NaCl 2g/L	178,2	Placas: Fe/Fe	660	27	98,95
Efluente Industrial ^d	-	3,1	Nd	53	Placas: Al/Al	-	110	65
Efluente Industrial Vermelho ^e	-	50	Nd	277,8	Placas Al/Al	720	180	100
Efluente Industrial Azul ^e	-	50	Nd	277,8	Placas Al/Al	720	300	100
Efluente Industrial ^e	-	50	Nd	277,8	Placas Fe/Fe	720	200	73
Efluente Industrial ^e	-	50	Nd	277,8	Placas Aço inox/Aço Inox	720	200	30

^a Rajkumar et al., 2007.

^b El - Ashtoukhy e Amin, 2010.

^c Fleck et al., 2018.

^d M Sen et al., 2019.

^e Camboin, 2010.

3.6.1. Formação de bolhas

A formação das bolhas tem um papel importante no processo de eletrofloculação. No entanto, a quantidade, tamanho, homogeneidade e desprendimento das bolhas depende de fatores como dimensão e rugosidade dos eletrodos, pH do sistema, densidade de corrente elétrica aplicada, concentração do eletrólito (Jimenez et al.,2010; Sun et al.,2011; Alam, 2015) e material dos eletrodos (Sarkar, 2012). Salienta-se ainda que quanto menor o tamanho das bolhas, melhor a recuperação devido à maior área superficial (Ralston e Dukhin, 1999) e maior a estabilidade do agregado coagulante-corante-bolha (Yoon, 2000).

Conforme estudos, quanto maior o índice de rugosidade dos eletrodos, menor o tamanho das bolhas formadas (Jiménez et al.,2010), todavia, outros estudos realizados com eletrodos em forma de malhas de aço inox, observaram que com o aumento da abertura das malhas, o diâmetro das bolhas aumentava (Sun et al.,2011).

Não há consenso acerca da influência da densidade de corrente elétrica no diâmetro das bolhas, enquanto alguns pesquisadores (Mansour et al., 2008; Sarkar et al.,2010) afirmaram que com o aumento da corrente tem-se um incremento significativo no diâmetro das bolhas causando coalescência, outros afirmam o oposto (Sun et al., 2011; Rahmani et al., 2013; Alam, 2015).

O tamanho das bolhas geradas também é dependente do material dos eletrodos devida à diferença no sobrepotencial para geração de oxigênio e hidrogênio entre os materiais, que é associada à energia de ativação para transferência de carga (Sarkar, 2012).

3.6.2. Sobrepotencial

Visando a máxima eficiência da eletrofloculação, o sobrepotencial total do sistema (de ativação dos eletrodos e do transporte de massa dos produtos gasosos) deve ser mantido o menor possível. Com o aumento da densidade de corrente, tem-se um incremento no sobrepotencial, mas a diminuição da densidade de corrente gera uma redução na velocidade de reação, assim deve-se aumentar a corrente sem aumentar o sobrepotencial e isto é possível aumentando as áreas de contato entre os eletrodos e o líquido (Neagu et al.,2000).

3.6.3. Arranjo dos eletrodos

O arranjo e o espaçamento entre os eletrodos estão estritamente relacionados à diferença de potencial necessária para a passagem da corrente elétrica desejada no sistema, de acordo com as Equações 7 e 8.

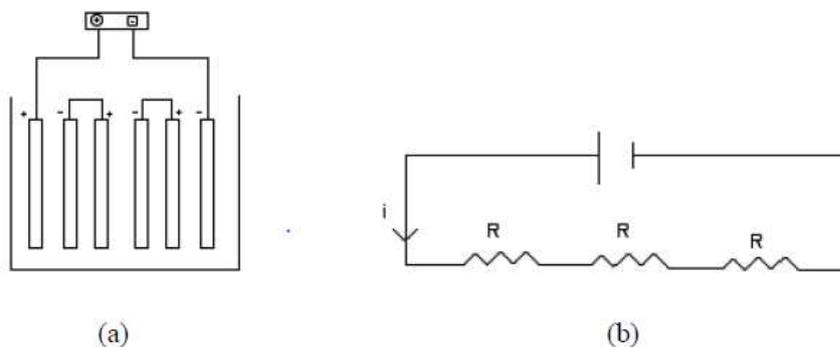
$$\delta = \frac{i}{A_s} \quad (7)$$

$$U = \frac{\delta \cdot d}{k} \quad (8)$$

em que, δ é a densidade de corrente elétrica (A/m^2); i é a corrente elétrica aplicada; A_s é a área superficial dos eletrodos (m^2), que atuam como ânodo, submersa na solução eletrolítica; U é a tensão necessária para realização da eletrofloculação (volts), d é o espaçamento entre os eletrodos (m) e k é a condutividade do eletrólito (S/m).

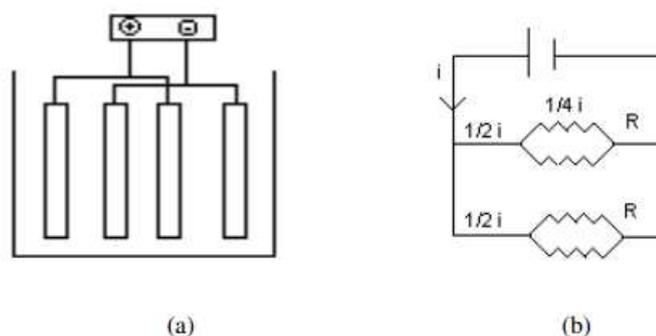
Um arranjo possível para os eletrodos é o arranjo em série, que está representado na Figura 5. Este arranjo confere ao sistema uma maior resistência elétrica do que o em paralelo, apresentado na Figura 6, demandando uma diferença de potencial maior (Mollah et al., 2004). Enquanto isso, conforme se aumenta a distância entre os eletrodos, aumenta-se a resistência do sistema devida à resistividade da solução, também aumentando a diferença de potencial necessária.

Figura 5 - Esquema ilustrativo do arranjo monopolar em série. (a) Reator batelada com eletrodos monopolares em série. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em série.



Fonte: Hemkemeier, 2001; Mollah et al., 2004.

Figura 6 - Esquema ilustrativo do arranjo monopolar em paralelo. (a) Reator batelada com eletrodos monopolares em paralelo. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em paralelo.



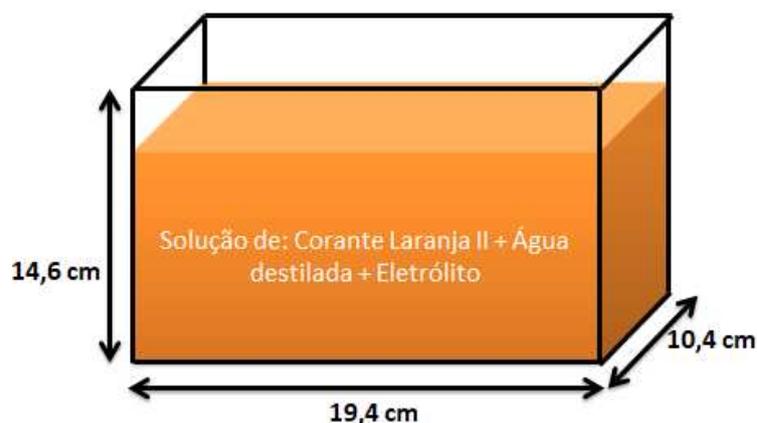
Fonte: Hemkemeier, 2001; Mollah et al., 2004.

4. Material e Métodos

Foram avaliados os seguintes parâmetros: material, arranjo e área dos eletrodos, densidade de corrente elétrica, concentração e tipo de eletrólito, concentração de contaminante e pré-tratamento dos eletrodos.

Todos os ensaios foram realizados em batelada feitos em um tanque de vidro de 14,6 cm x 10,4 cm x 19,4 cm (A x P x L) aberto, que foi preenchido com 2 litros de solução de corante Laranja II e eletrólito, conforme ilustrado na Figura 7. O corante Laranja II foi adotado tendo em vista simular a estrutura química da maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil, conforme já colocado na revisão bibliográfica.

Figura 7 - Esquema do reator utilizado nos ensaios experimentais



Fonte: Do próprio autor.

A metodologia foi dividida, cronologicamente em 4 etapas enumeradas de A a D. Na Etapa A, descrita na seção 4.1, foram realizados ensaios preliminares com o intuito do entendimento acerca do processo, assim como a escolha de um material e configuração dos eletrodos que tornasse o sistema funcional. Desta etapa foram obtidos um material, um arranjo e uma montagem fixa para o sistema de eletrofloculação.

Na Etapa B, descrita na seção 4.2, foram realizados ensaios exploratórios, nos quais se visava o entendimento inicial acerca da influência de fatores como concentração de corante, área dos eletrodos, densidade de corrente elétrica, condições de pré-tratamento dos eletrodos e tempo de reação

Em seguida, na Etapa C, descrita na seção 4.3, foram realizados os ensaios finais que determinaram as condições do planejamento experimental realizado na Etapa D. Nesta fase, foram avaliados novamente, agora em condições diferentes, os fatores densidade de corrente elétrica, tempo de reação e condições de pré-tratamento dos ânodos. Adicionalmente, foram feitas análises acerca do melhor eletrólito a ser utilizado.

Por fim, na Etapa D, descrita na seção 4.4, foram feitos os ensaios relacionados ao planejamento experimental visando à obtenção de conclusões estatísticas acerca da influência dos fatores como área superficial dos eletrodos, condições de pré-tratamento (concentração de ácido, C_{HCl} , e tempo de tratamento ácido, t_p) e quantidade de ácido no eletrólito, no percentual de remoção de corante ($\%Re$) e na perda de massa dos eletrodos (Δm_{el}). Além disso, esta etapa visou à obtenção de modelos estatísticos, se possível, para o processo. Nesta fase, também foi estudada a cinética da reação de eletrofloculação.

4.1. Ensaios preliminares (Etapa A)

Foram realizados testes preliminares para avaliação geral da configuração do sistema a ser utilizado, que foram baseados nos valores e condições já aplicadas em trabalhos anteriores (Ferreira, 2006; M Sen et al., 2018-2019; Pereira, 2007; Paschoal e Tremiliosi-Filho, 2005; Neto et al., 2011). Algumas condições experimentais dos autores referenciados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros adotados em pesquisas anteriores

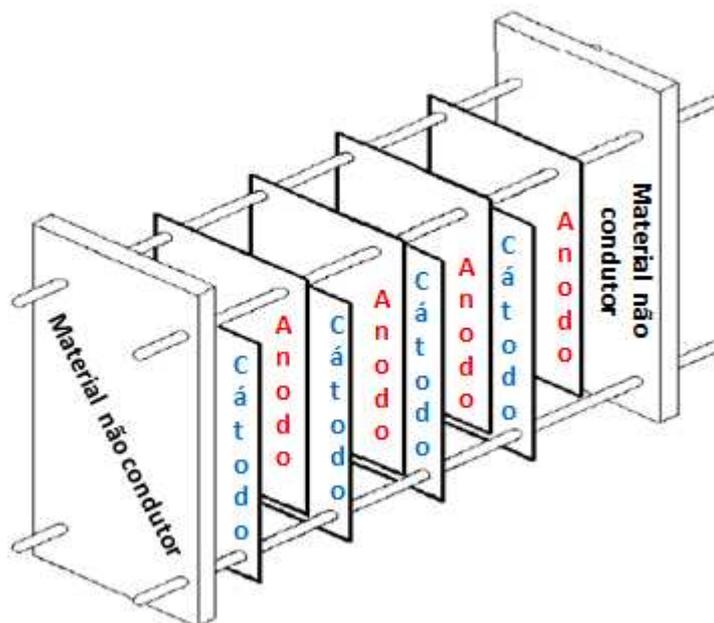
Fonte Efluente Tratado	Material Eletrodo	i (A)	δ (A/m ²)	V _T (L)	t (min)
Indústria ^a de Papel	Al	15	211	20	80
Indústria ^a Papel	Fe	12	169	20	80
Indústria têxtil ^b	Al	-	53	3,136	110
Indústria têxtil ^c	Al	12	169	20	40
Indústria têxtil ^c	Al	22	169	20	240
Corante Indigo Blue ^d	Carbono vítreo e calomelano	-	140, 1500 e 3000	-	-
Corante Laranja II ^e	Al	-	1,5; 8; 24	-	-

- a. Ferreira, 2006.
- b. M Sen et al., 2019.
- c. Pereira, 2007.
- d. Paschoal e Tremiliosi-Filho, 2005.
- e. Neto et al., 2011.

Foram testados arranjos com eletrodos de alumínio, aço e cobre organizados em série, paralelo e em colmeia. O arranjo em colmeia é uma espécie de arranjo em paralelo, entretanto apresenta os catodos e ânodos intercalados em uma estrutura pela qual, na parte inferior, duas barras ligam os ânodos, e na parte superior, outras barras ligam os cátodos, os jacarés do retificador são ligados um a uma das barras do ânodo e o outro, a uma das do cátodo, a estrutura é presa em duas placas de material não condutor, conforme apresentado na Figura 8.

Todos os eletrodos foram utilizados mediante um pré-tratamento físico, lixando-se a superfície dos eletrodos com lixas 220, 400 e 1200, respectivamente, visando eliminar a passivação da superfície metálica em condições atmosféricas e homogeneizando as superfícies evitando corrosões locais. Contudo, como a rugosidade afeta a formação das bolhas (Jiménez et al, 2010), foi feito um ensaio sem a lixação com lixas de 400 e 1200 que conferem polimento aos eletrodos. Além disso, as placas foram lavadas com água deionizada para a retirada da poeira resultante da lixação, secas com papel e tratadas com álcool isopropílico visando à eliminação de substâncias orgânicas e a ativação das superfícies.

Figura 8 - Esquema ilustrativo do arranjo em colmeia



Fonte: Adaptado de Camboim, 2010.

Para a avaliação da influência da ativação química, por decapagem ácida, os experimentos 4A até 7A foram realizados mediante o pré-tratamento químico dos ânodos dos sistemas, uma vez que, a diferença de pré-tratamento das placas, mesmo em sistemas com o mesmo material, pode conduzir a maiores diferenças de potencial químico, acelerando o processo de remoção de cor. Nesta etapa, a decapagem ácida foi testada em duas condições: tratamento com HCl 1% por 10 minutos e tratamento com HCl 1% por 60 minutos. O resumo das condições de realização dos ensaios preliminares está descrito na Tabela 4, vale ressaltar que C_0 é a concentração inicial do corante em solução e C_e refere-se à concentração inicial do eletrólito.

Visando obter uma configuração ideal para o sistema, algumas possibilidades foram testadas. No experimento 1A, as placas foram ligadas em série em uma barra roscada de aço carbono zincado, cada eletrodo foi fixado por porcas de mesmo material e os jacarés do retificador foram ligados diretamente na barra, conforme apresentado na Figura 9. Entretanto, como a barra poderia sofrer corrosão, ao longo do processo, interferindo nos resultados, o experimento 2A contou com o ânodo preso a uma barra de polipropileno com o auxílio de porcas zincadas e os cátodos presos à mesma barra do ensaio 1A. Adicionalmente, visando à homogeneização do sistema, foi utilizada uma bomba de aquário no ensaio 2A,

acoplada a uma esponja convencional de fibra verde (Figura 10), o objetivo era que os flocos ficassem retidos na esponja, a mesma bomba foi aplicada nos experimentos 3A e 4A.

Tabela 4 - Características dos arranjos dos eletrodos de acordo com o ensaio preliminar realizado

Ensaio	Nº de Cátodos/ Anodos	i (A)	Material Ânodo	Material Cátodo	Arranjo	C ₀ (mg/L)	C _e (g/L)	A _s (cm ²)
1A	1/1	0,0 05	Alumínio	Alumínio	Série	12,63	25	12
2A	3/1	2	Aço	Alumínio	Cátodos em série, e o anodo em paralelo	12,60	25	14
3A	2/2	2	Alumínio	Cobre	Paralelo	12,9	25	94
4A	2/2	2	Alumínio	Alumínio	Colmeia	0,7	12	182
5A	2/2	2	Alumínio	Alumínio	Colmeia	21,28	12	238
6A	2/2	3	Alumínio	Alumínio	Colmeia	22,62	12	88,8
7A	2/2	1	Alumínio	Alumínio	Colmeia	21,35	25	195,5

Figura 9 - Foto da configuração dos eletrodos no experimento 1A



Fonte: Do próprio autor.

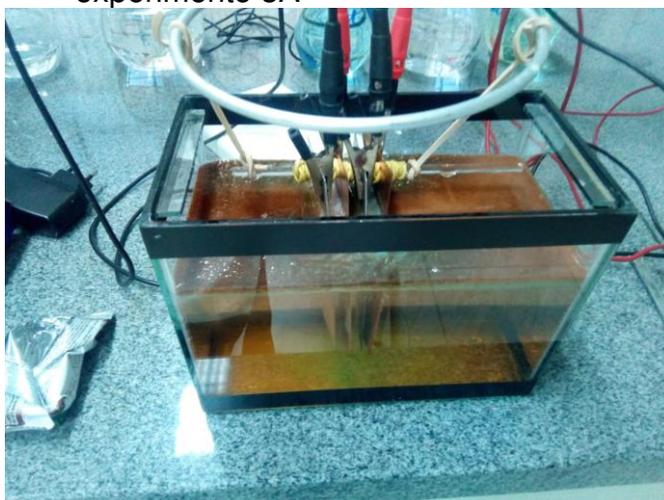
Figura 10 - Foto da bomba, acoplada a esponja, funcionando após o ensaio 2A finalizado



Fonte: Do próprio autor.

Visando garantir que a estrutura não interferisse no processo, no experimento 3A, as placas foram presas a uma barra de vidro com o auxílio de elásticos de látex. Este sistema está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Foto da configuração aplicada no experimento 3A



Fonte: Do próprio autor

A partir do experimento 4A, passou a ser aplicado apenas o arranjo em colmeia. No ensaio 4A, a estrutura da colmeia foi feita a partir de placas de isopor revestidas com durex (polipropileno) como estrutura de fixação, barras roscadas zincadas para a ligação dos cátodos e barras roscadas de aço inoxidável para a ligação dos ânodos.

Figura 12 - Foto da configuração aplicada no experimento 4A



Fonte: Do próprio autor.

No experimento 5A, visando melhorar a estabilidade estrutural do sistema, as placas de isopor foram substituídas por placas utilizadas como revestimento para paredes feitas de polietileno. Adicionalmente, tendo em vista os resultados obtidos com a bomba, neste ensaio a agitação foi realizada por meio de um peixinho de 3 cm e uma placa de agitação (IKA topolino) em velocidade média (Figura 13).

Figura 13 - Foto da configuração aplicada no experimento 5A



Fonte: Do próprio autor.

Nos experimentos 6A e 7A foi aplicada a mesma estrutura, no entanto, substituíram-se as barras zincadas por barras de aço inoxidável, com o intuito de que elas não sofressem corrosão tal como as zincadas. O agitador magnético foi substituído por um da marca Fisaton, com objetivo de melhorar o controle da agitação, assim foi definida a agitação em 400 rpm. Em ambos os ensaios, visando aumentar a ascensão das bolhas, foi colocada uma bomba de oxigênio no reator (Figura 14).

Figura 14 - Foto da configuração aplicada no experimento 7A



Fonte: Do próprio autor.

A fim de analisar a eficiência de cada um dos ensaios realizados, nesta etapa, mediu-se a concentração inicial do corante a partir do procedimento descrito na sessão 4.7. A concentração final foi medida por meio da mesma metodologia, porém, ressalta-se que a cor final foi medida a partir do sobrenadante do reator após no mínimo 1h de decantação. O pH inicial e final e a temperatura também foram medidos segundo o procedimento descrito nas seções 4.5 e 4.6 respectivamente.

A massa consumida dos eletrodos foi calculada por meio da metodologia descrita na seção 4.8.

4.2. Ensaios exploratórios (Etapa B)

Nesta etapa, todos os experimentos foram realizados utilizando 4 placas de alumínio ligadas em colmeia. Assim, visando evitar a interferência de outros

metais no sistema, a estrutura de ligação entre as placas foi feita com tiras de alumínio, conforme retratado na Figura 15.

Figura 15 - Configuração dos eletrodos aplicada aos ensaios da parte B



Fonte: Do próprio autor.

As condições de realização dos experimentos desta etapa estão descritas na Tabela 5 abaixo. Tanto a concentração eletrólito quanto a lixação foram mantidas constantes em todos os ensaios, tendo sido aplicada uma $C_e = 25$ g/L e lixação apenas com lixas 220.

Tabela 5 - Condições experimentais dos ensaios da Parte B

Experimento	C_0 (mg/L)	A_s (m ²)	i (A)	δ (A/m ²)	C (ácido)	T_p (no ácido)
1B	0,65	0,020	0,1	5,00	1,0%	60,0
2B	0,47	0,019	1,0	51,40	10,0%	10,0
3B	0,63	0,020	1,0	49,80	1,0%	60,0
4B	10,26	0,004	1,0	236,4	5,5%	35,0
5B	11,59	0,013	3,0	227,3	5,5%	35,0

A fim de analisar a eficiência de cada um dos ensaios realizados, nesta etapa, mediu-se a concentração do corante a partir do procedimento descrito na sessão 4.7 ao longo do experimento, em diferentes intervalos de tempo, os pontos foram retirados com o auxílio de filtros seringa PTFE (hidrofilico, 0,45 μ m). A temperatura foi medida, a cada ponto retirado, conforme o procedimento descrito na

seção 4.6. O pH inicial e final foi medido segundo o procedimento descrito na seção 4.5.

A massa consumida dos eletrodos também foi calculada por meio da metodologia descrita na seção 4.8.

4.3. Estudo do eletrólito na eletrofloculação e obtenção das condições relevantes ao planejamento experimental (Etapa C)

Nesta etapa, foi utilizada a mesma configuração que nos experimentos da Parte B, porém os ensaios 5C e 6C foram realizados com 6 eletrodos ao invés de 4. Todos os eletrodos desta etapa foram previamente lixados com lixas de gramatura 220, 400 e 1200.

Com o objetivo de determinar-se o melhor eletrólito a ser utilizado, foram testadas 6 composições diferentes para a solução eletrolítica, que estão descritas na Tabela 6.

Com base nos resultados obtidos nas Etapas A e B e a fim de finalizar a escolha dos parâmetros de pré-tratamento dos eletrodos que serão inseridos na etapa de planejamento experimental, foram testadas as concentrações de ácido e tempos de tratamento também descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições aplicadas aos ensaios 1C - 6C

	1C	2C	3C	4C	5C	6C
δ (A/m ²)	51	101	64	64	135	135
Eletrólito	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ 3%	Tampão 15g/l (NaOH, KHP e (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	Na ₂ SO ₄ , 1ml HNO ₃ (+1ml no fim)	Na ₂ SO ₄ , 3ml HNO ₃	Na ₂ SO ₄ , 4ml HNO ₃
C _{HCl} (%)	5	1	3	3	1	1
t _p (min)	1	1	15,5	35	60	60

O decaimento da concentração de corante, assim como a variação da temperatura, foram medidos ao longo dos ensaios, como nos experimentos realizados na etapa B, entretanto, os pontos retirados foram igualmente espaçados a cada 35 minutos e, visando minimizar o erro causado por heterogeneidades dentro do reator, cada ponto foi constituída por 5 amostras de 1 ml cada, retiradas de 5

pontos distintos do reator. Cada amostra de 1 ml era recolhida e depositada em um béquer de 20 ml, em seguida, a solução era succionada com um filtro seringa e, despejada em um tudo de ensaio. O pH foi pedido a partir das soluções contidas nos tubos de ensaio e, em seguida, cada solução foi transferida para as cubetas, a partir deste ponto a metodologia está descrita na seção 4.7 desta dissertação. A massa consumida dos eletrodos também foi calculada como nas demais etapas.

4.4. Obtenção de dados cinéticos e estatísticos da eletrofloculação (Etapa D)

Foi realizado um planejamento experimental 2^4 com 3 pontos centrais, totalizando 19 experimentos. As variáveis analisadas e seus respectivos níveis encontram-se elencados na Tabela 7. Sendo V_{HNO_3} o volume de ácido nítrico adicionado ao eletrólito.

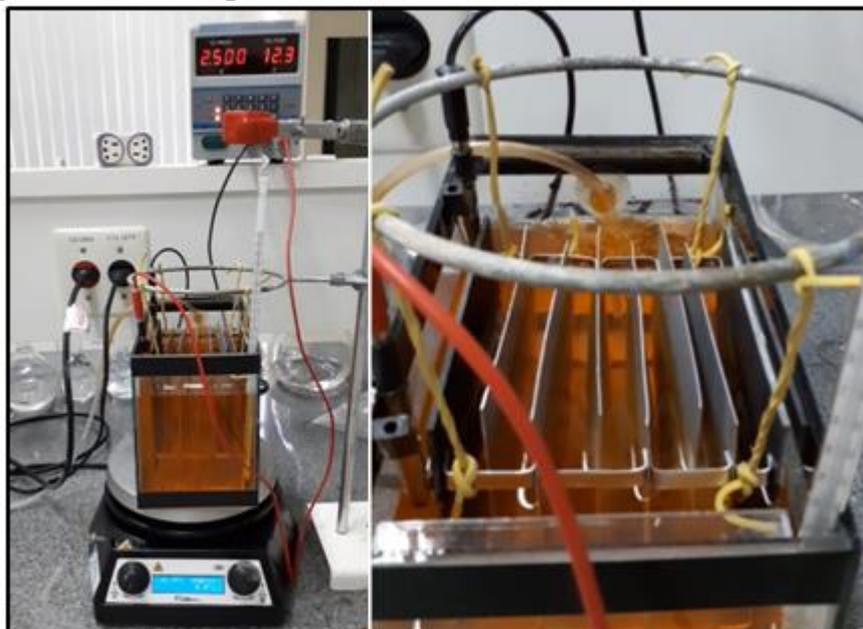
Tabela 7 - Níveis reais e codificados do planejamento fatorial 2^4 com 3 pontos centrais

Variáveis/Níveis	1	0	-1
A_s (cm ²)	300	225	150
C_{HCl} (%)	5	3	1
T_p (min)	60	35	10
V_{HNO_3} (ml)	5	3	1

Todos os experimentos foram realizados com 6 eletrodos de alumínio organizados em colmeia, ligados por tiras de mesmo material fixadas em 2 placas de polipropileno. A solução eletrolítica aplicada contou com sulfato de sódio anidro PA ACS 25 g/L, da marca NOX, água destilada e as quantidades de ácido nítrico adicionadas de acordo com o planejamento. A concentração inicial de corante girou em torno de 21 mg/L. A montagem do sistema utilizada em todos os ensaios dessa etapa está apresentada na Figura 16. Vale ressaltar que, todos os ensaios ocorreram com agitação em 450 rpm conferida por uma placa de agitação Fisatom e um peixinho de 3 cm. Oxigênio foi injetado no reator por meio de uma bomba de ar.

O tempo dos ensaios foi fixado em 280 minutos e foram medidas, enquanto variáveis resposta, o percentual de remoção de corante ($\%Re$) calculado por meio da Equação 9, e a massa consumida dos eletrodos (Δm_{el}) obtida através da Equação 10.

Figura 16 - Montagem do sistema utilizada nos ensaios da Parte D



Fonte: Do próprio autor

$$(\%)Re = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (9)$$

$$\Delta m_{el} = \sum m_f - \sum m_0 \quad (10)$$

Em que, m_0 é a massa inicial dos eletrodos e da estrutura de alumínio e m_f é a massa final dos eletrodos e das tiras de alumínio.

As curvas cinéticas foram obtidas por meio das medidas de concentração realizadas em pontos igualmente espaçados a cada 35 minutos, como realizado na etapa anterior. Isto foi feito também para o pH e para a temperatura.

As condições aplicadas em cada experimento estão elencadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições experimentais aplicadas na etapa D

Experimento	A_s (cm ²)	C_{HCl} [%]	t_p (min)	V_{HNO_3} (mL)
1D	150,0	1,0	10,0	5,0
2D	300,0	1,0	10,0	5,0
3D	150,0	5,0	10,0	5,0
4D	300,0	5,0	10,0	5,0
5D	150,0	1,0	60,0	5,0
6D	300,0	1,0	60,0	5,0
7D	150,0	5,0	60,0	5,0
8D	300,0	5,0	60,0	5,0
9D	150,0	1,0	10,0	1,0

(Continuação)

Experimento	A _s (cm ²)	C _{HCl} [%]	t _p (min)	V _{HNO₃} (mL)
10D	300,0	1,0	10,0	1,0
11D	150,0	5,0	10,0	1,0
12D	300,0	5,0	10,0	1,0
13D	150,0	1,0	60,0	1,0
14D	300,0	1,0	60,0	1,0
15D	150,0	5,0	60,0	1,0
16D	300,0	5,0	60,0	1,0
17D	225,0	3,0	35,0	3,0
18D	225,0	3,0	35,0	3,0
19D	225,0	3,0	35,0	3,0

O planejamento experimental foi realizado a partir do uso do Software Statistica 10 pertencente à empresa StatSoft.

4.5. Análise de pH

Para a determinação do pH de cada amostra foi utilizado um pHmetro de bancada da marca Quimis. Sua calibração foi realizada por meio de padrões de pH, 4,1, 6,08 e 9,18.

O medidor de pH aplica o método potenciométrico de análise no qual dois líquidos dotados de concentrações diferentes de íons H⁺ são separados por uma membrana de fibra de vidro. Os dois lados adquirem um potencial elétrico proporcional a diferença de pH entre os dois líquidos, que é medida em relação a um potencial de referência que, no caso, trata-se de um eletrodo de prata/cloreto de prata. Esse método segue o procedimento descrito por APHA (2005).

4.6. Análise de temperatura

A temperatura foi medida com o uso de um termômetro de mercúrio que foi submerso e preso no canto do tanque de vidro.

4.7. Determinação de concentração de corante

As concentrações de corante em solução foram medidas por absorbância na região do UV-visível em $\lambda = 480$ nm. O espectrofotômetro de UV-vis usado nessas análises foi o MetaSpec Pro, modelo UV 5200. As absorbâncias foram convertidas em concentrações por meio de uma curva de calibração (Figura 19) plotada a partir dos pontos descritos na Tabela 9.

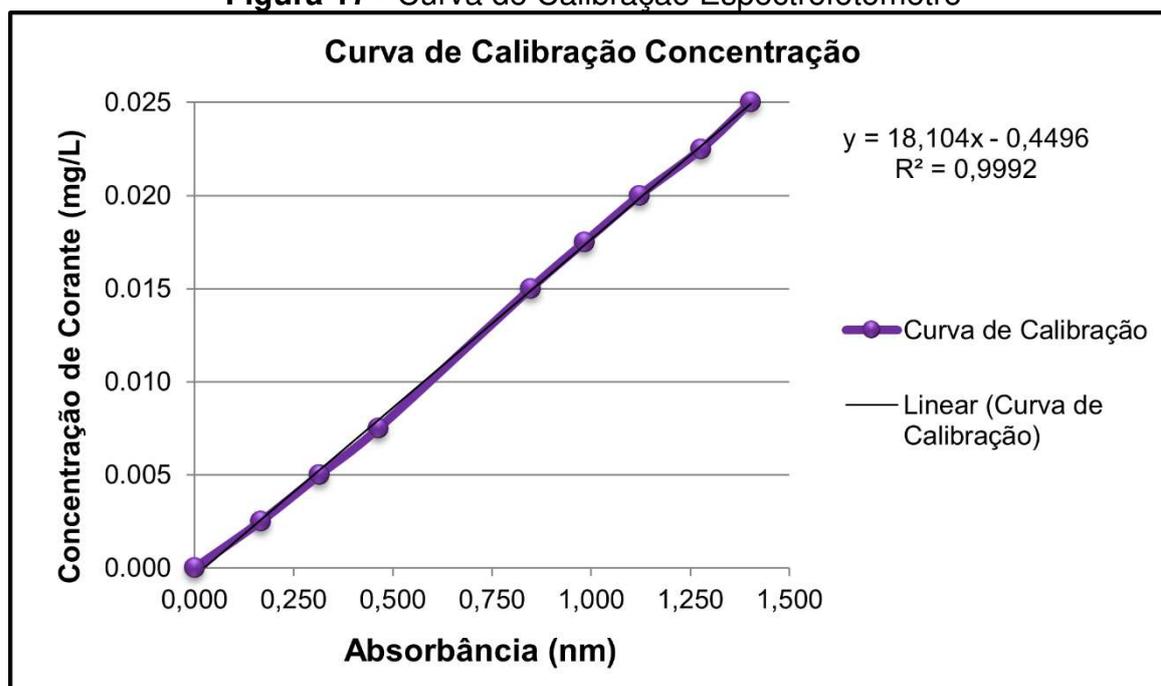
A Tabela 9 foi feita a partir da escolha de 9 pontos de concentrações distintas de corante. Cada solução padrão foi preparada com reagente analítico e

água destilada, em seguida, a absorvância de cada amostra foi medida em triplicata no espectrofotômetro, no comprimento de onda 480nm.

Tabela 9 - Pontos da Curva de Calibração

Conc. [mg/L]	Abs1	Abs2	Abs3	Média	DP
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2,500	0,167	0,166	0,167	0,167	0,000
5,000	0,314	0,316	0,315	0,315	0,001
7,500	0,464	0,463	0,464	0,464	0,000
15,000	0,848	0,846	0,847	0,847	0,001
17,500	0,984	0,983	0,983	0,983	0,000
20,000	1,122	1,121	1,121	1,121	0,000
22,500	1,278	1,278	1,276	1,277	0,001
25,000	1,402	1,402	1,400	1,401	0,001

Figura 17 - Curva de Calibração Espectrofotômetro



Fonte: Do próprio autor.

O espectrofotômetro utiliza da Lei de Beer – Lambert (Equação 11) para a mensuração das absorvâncias (*Abs*), ao medir o quanto a luz foi absorvida pela amostra, que foi colocada no caminho ótico do aparelho. A intensidade da luz que entra na amostra é representada por I_0 e a luz que sai da amostra é I_s .

$$Abs = -\log\left(\frac{I_s}{I_0}\right) \quad (11)$$

Após a determinação da absorvância da amostra, em duplicata, calcula-se a média aritmética dos valores obtidos. Calculada a absorvância média, este valor é substituído no lugar de x na Equação da reta da curva de calibração apresentada na Figura 19. O valor gerado para y é a concentração da amostra analisada.

4.8. Determinação da perda de massa de eletrodo

Visando obter a perda de massa de eletrodo, Δm_{el} , pesa-se em uma balança analítica Uniblock Shimadzu AUY220, erro 0,1mg, os eletrodos e as estruturas metálicas que serão utilizadas em cada ensaio, medindo-se então o valor de m_0 . Para obter-se a massa final dos eletrodos e estruturas metálicas (m_f), após cada experimento, os metais foram lavados com água, esponja de lavar louça e detergente, em seguida, secos a temperatura ambiente por cerca de 12h. Após completamente secos, os metais foram pesados e suas massas, anotadas.

A partir da Equação 10, pode-se obter o valor da perda de massa de metal perdida ou ganha ao longo de cada experimento.

5. Resultados e Discussões

5.1. O material dos eletrodos e a diferença de potencial: Resultados dos ensaios preliminares.

O ensaio 1A foi iniciado com uma corrente elétrica de 5mA, mas, a reação não ocorreu nestas condições, indicando que não havia diferença de potencial significativa para a realização do processo entre as duas placas de mesmo material, assim, a corrente foi aumentada para 77mA. Nas condições utilizadas, a eletrofloculação passou a ocorrer, entretanto de forma instável e lenta, apenas após 9 minutos foi possível observar uma turbidez na água, a corrente variou ao longo tempo, diminuindo constantemente chegando a zero em 50 minutos de ensaio, indicando possível passivação dos ânodos. Deste ensaio concluiu-se que não seria possível a realização da eletrofloculação da solução de corante Laranja II, utilizando somente placas de alumínio, previamente lixadas. Assim, outros metais foram testados, visando conferir uma maior diferença de potencial ao sistema.

Os ensaios 2A e 3A (Tabela 10) foram realizados com eletrodos de diferentes materiais. O aço, atuando como ânodo, apresentou corrosão acentuada inviabilizando a eletrofloculação.

No ensaio 3A, a eletrofloculação teve alta porcentagem de remoção, mas intensa corrosão dos cátodos, que perderam cerca de 5,06% de sua massa, o que não é interessante afinal, o cobre, segundo a cotação de futuros do dia 03/03/2021 custa cerca de R\$9.109,51 a tonelada, valor 75% maior do que a tonelada de alumínio, por exemplo.

Tabela 10 - Resultados obtidos nos ensaios realizados na Etapa A

Experimento	C_f (mg/L)	Δm_{el} (g)	t (min)	% Re
2A	1,4	-1,23	-	88,86
3A	0,06	-2,99	90	99,54
4A	0	-0,65	210	100
5A	2,30	-1,44	172	87,33
6A	1,05	-5,86	394	95,35
7A	0,56	-2,71	773	97,37

Desta forma, foi realizado o ensaio 4A, no qual se empregou eletrodos de alumínio e arranjos do tipo colmeia (Figura 8) que sofreram pré-tratamentos diferenciados, visando garantir a diferença de potencial necessária para que o processo ocorresse, evitando resultados como os encontrados no ensaio 1A. Assim, foram realizadas decapagens ácidas nos ânodos do ensaio 4A (HCl 1%, 1h) e 5A (HCl 1%, 10 min).

No ensaio 4A, verificou-se 100% de remoção do corante, sendo 1,4 mg de corante removidos em 210 min, não tendo havido passivação dos eletrodos, demonstrando que o processo pode ser realizado com alumínio, mas a corrente elétrica variou entre 1A e 280mA. No ensaio 5A foi empregada uma densidade de corrente superior à do ensaio 4A, que se manteve constante ao longo do experimento, no qual foi removido 36,43 mg de corante em 173 min, gerando uma perda de massa do cátodo de 0,0036 g, inferior a obtida no experimento 4 (0,0083g). Isso não era esperado pois o aumento da densidade de corrente elétrica deveria aumentar a corrosão dos eletrodos (Camboim, 2010). A partir dos resultados obtidos, presume-se que o pré-tratamento das placas influenciou tanto na obtenção de uma diferença de potencial adequada para que a corrente se mantivesse constante, quanto na perda de massa dos eletrodos.

5.2. Influência da área superficial e da densidade de corrente na eletrofloculação

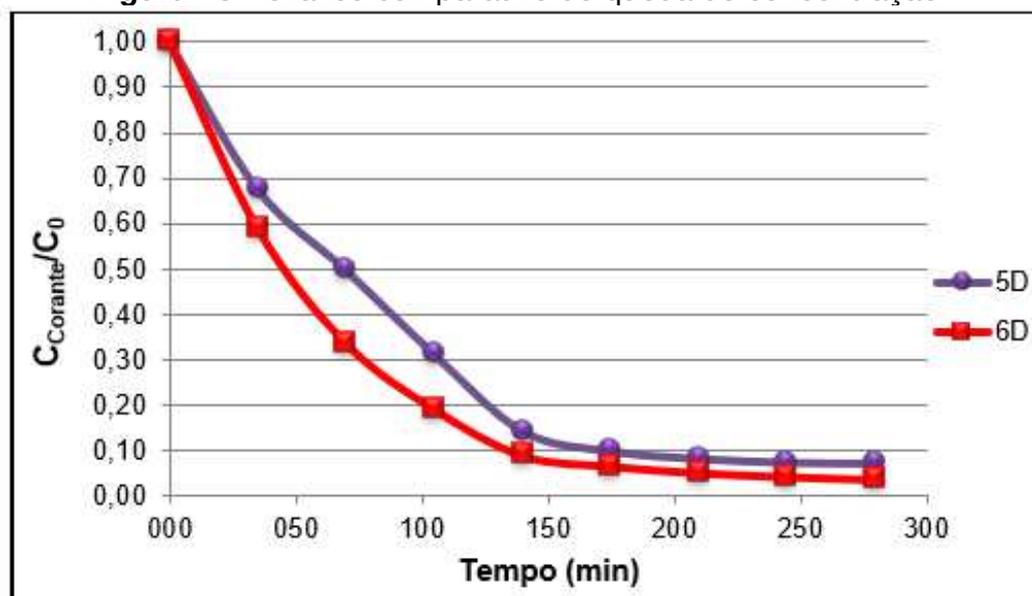
A área ativa da eletrofloculação, que é a área dos ânodos efetivamente dentro da solução eletrolítica, influenciou na velocidade de eletrofloculação, no percentual de remoção de corante, na capacidade superficial de remoção (S_r) dada pela Equação 12, e na perda de massa de eletrodo por massa de corante removido (M_c) apresentada na Equação 13.

$$S_r = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 2}{A_s} \quad (12)$$

$$M_c = \frac{\Delta m_{el}}{(C_0 - C_f) \cdot 2} \quad (13)$$

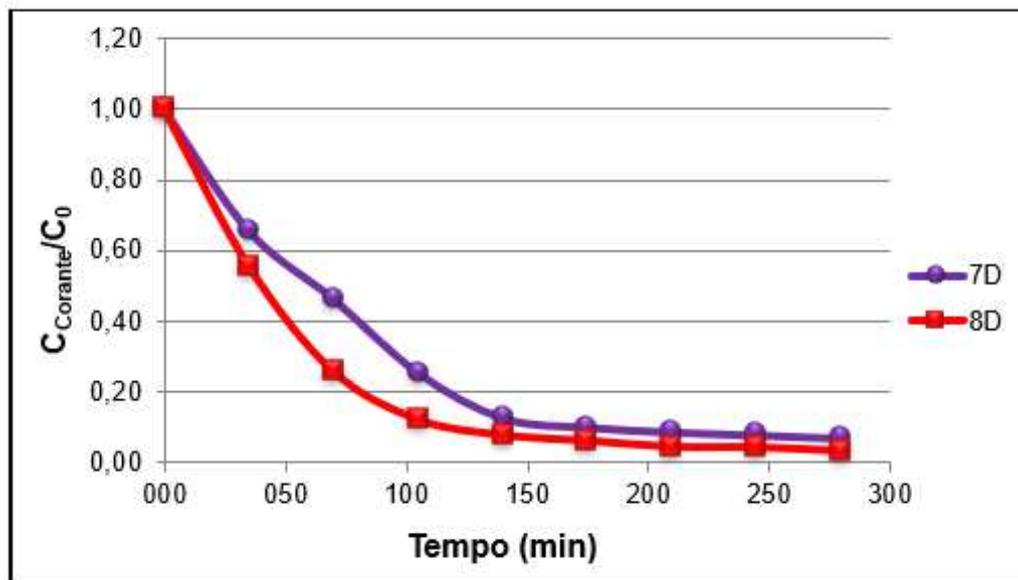
A influência da área superficial na velocidade de reação pode ser vista por meio da análise dos gráficos, de queda de concentração adimensional (C_{corante}/C_0) com o tempo, dos experimentos 5D ($A_s = 150\text{cm}^2$, $C_{\text{HCl}} = 1\%$, $t_p = 60\text{min}$, $V_{\text{HNO}_3} = 5\text{mL}$) e 6D ($A_s = 300\text{cm}^2$, $C_{\text{HCl}} = 1\%$, $t_p = 60\text{min}$, $V_{\text{HNO}_3} = 5\text{mL}$) apresentada na Figura 18 e dos experimentos 7D ($A_s = 150\text{cm}^2$, $C_{\text{HCl}} = 5\%$, $t_p = 60\text{min}$, $V_{\text{HNO}_3} = 5\text{mL}$) e 8D ($A_s = 300\text{cm}^2$, $C_{\text{HCl}} = 5\%$, $t_p = 60\text{min}$, $V_{\text{HNO}_3} = 5\text{mL}$) ilustrada na Figura 19.

Figura 18 - Gráfico comparativo de queda de concentração



Fonte: Do próprio autor.

Figura 19 - Gráfico comparativo de queda de concentração adimensional por tempo dos experimentos 7D e 8D

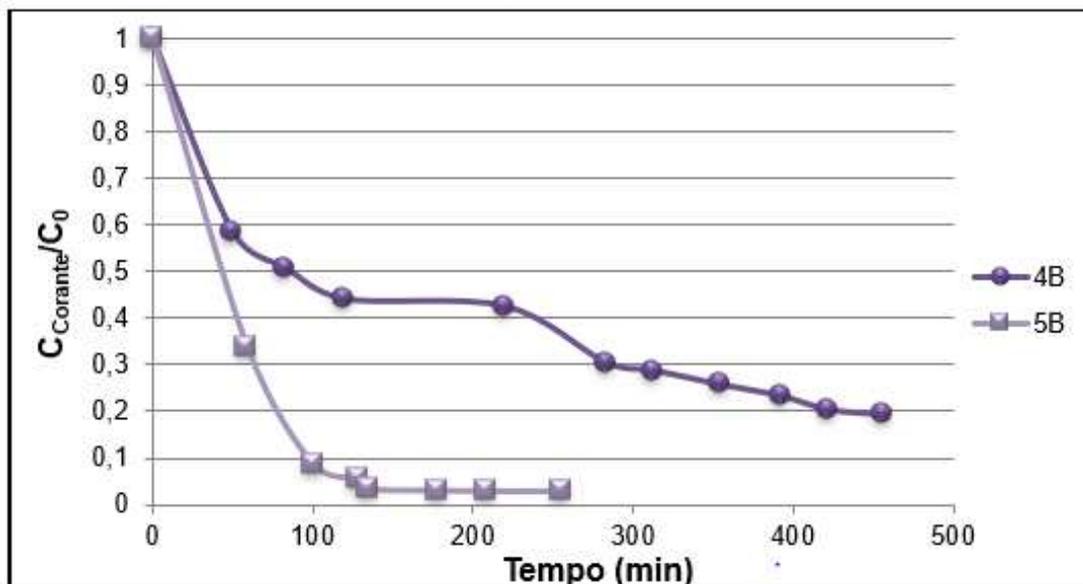


Fonte: Do próprio autor.

Em ambos os casos, a única condição que difere os experimentos 5D do 6D e 7D do 8D é a área ativa das placas.

A queda da concentração nos ensaios 6D e 8D é mais abrupta de zero a 100 minutos, indicando que foram alcançadas remoções maiores de corante do que nos ensaios 5D e 7D neste intervalo. Entretanto, nesta etapa, a corrente foi mantida constante em todos os 19 experimentos, de forma que com a alteração da área a densidade de corrente também foi alterada, ou seja, observaram-se maiores velocidades de eletrofloculação em densidades de corrente inferiores. Como afirmado por Neagu et al. (2000), a diminuição da densidade de corrente gera uma redução da velocidade de eletrofloculação, entretanto, com o aumento da área superficial, diminui-se o sobrepotencial, garantindo uma alta eficiência de eletrofloculação, isto é, a duplicação da área não apenas garantiu que a velocidade não diminuísse com a diminuição da densidade, como causou o aumento desta, mostrando que o aumento da área de contato com o meio eletrolítico é muito significativo na taxa de reação de eletrofloculação. Isso foi confirmado ao comparar-se a queda da concentração adimensional dos experimentos 4B e 5B, apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Gráfico comparativo da queda da concentração adimensional com o tempo entre os experimentos 4B e 5B



Fonte: Do próprio autor.

No caso dos experimentos 4B e 5B, apresentados na Figura 20, todas as condições, incluindo a densidade corrente elétrica, são aproximadamente iguais, com exceção da área ativa, em que a área no ensaio 5B é cerca de três vezes maior que no 4B e as correntes elétricas são diferentes, garantindo a mesma densidade. Assim, a explícita diferença de velocidade de remoção de corante entre os experimentos é dada exclusivamente pela diferença de área superficial de contato com o meio. Pensando no escalonamento deste processo para sua aplicação industrial, a expansão dos eletrodos ocasionar o aumento da velocidade de eletrofloculação é interessante, indicando que os tempos de duração do processo, obtidos em bancada, em escala industrial, serão inferiores.

Adicionalmente, outro dado que indica o potencial de aplicação industrial da eletrofloculação é que, com o aumento da área superficial, foram alcançadas maiores remoções de corante para um mesmo intervalo de tempo. Alguns exemplos deste resultado estão elencados na Tabela 11. Salienta-se que as demais condições de operação dos ensaios apresentados abaixo, encontram-se na Tabela 8.

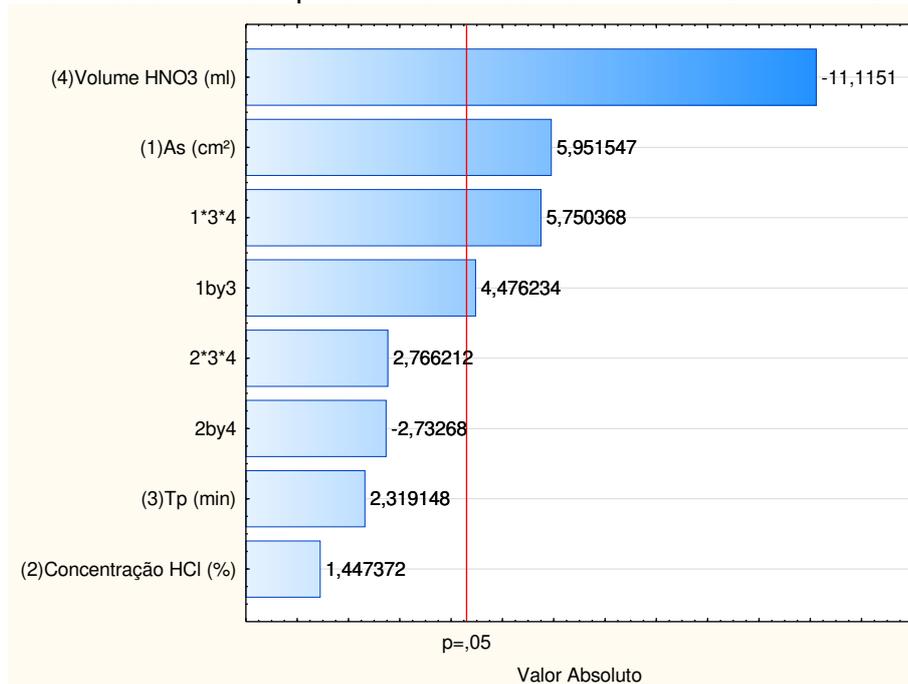
Tabela 11 - Comparativo entre ensaios de diferentes áreas superficiais gerando diferentes %Re

Experimento	A_s (cm ²)	Re%
5D	150,0	92,65
6D	300,0	96,19
7D	150,0	92,95
8D	300,0	96,85
11D	150,0	96,59
12D	300,0	98,07
15D	150,0	97,24
16D	300,0	98,00

A relação positiva entre a área ativa e o percentual de remoção, foi também identificada por meio do planejamento experimental realizado na Etapa D desta pesquisa. Este resultado pode ser visualizado tanto no gráfico de Pareto para o %Re, apresentado na Figura 21 quanto nos gráficos de superfície das Figuras 22 e 23.

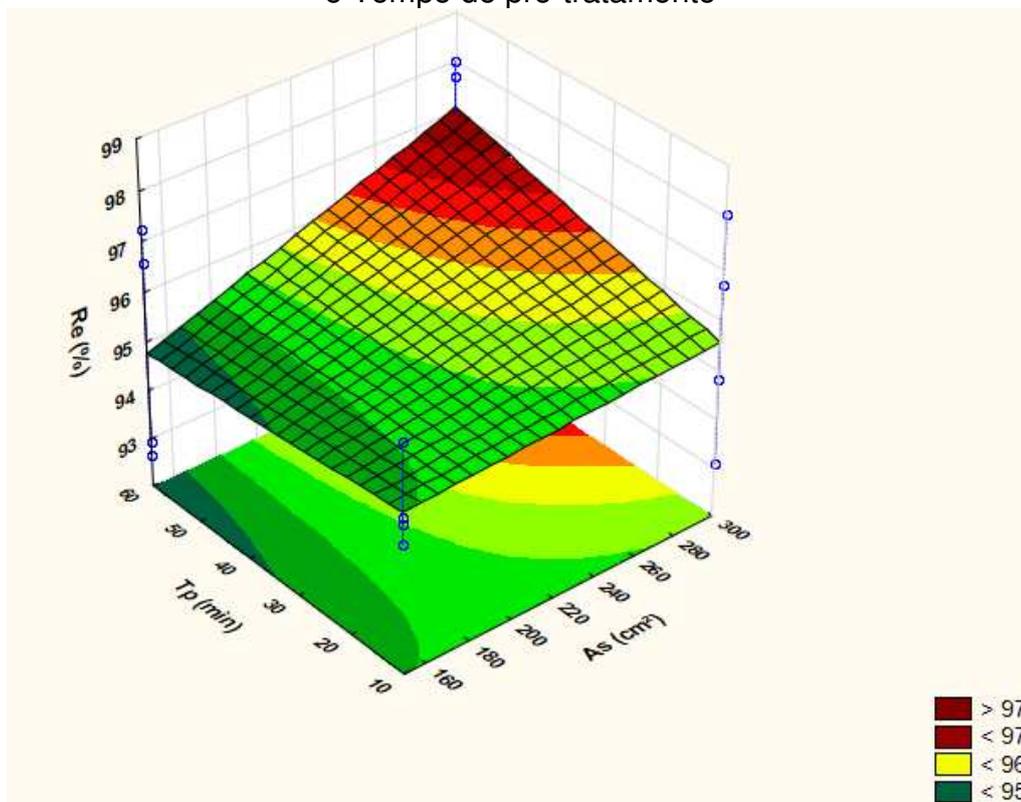
Como pode ser visualizado, no gráfico de Pareto apresentado na Figura 21, a área ativa mostra-se como o segundo fator mais significativo para o %Re no processo, sendo que essa influência é positiva, ou seja, para maiores áreas tem-se maiores percentuais de remoção de cor. Isto é reforçado nos gráficos de superfície das Figuras 22 e 23 em que, para áreas superiores a 280 cm², obtêm-se percentuais de remoção superiores a 97%.

Figura 21 - Gráfico de Pareto para %Re obtido via software STATISTICA 10



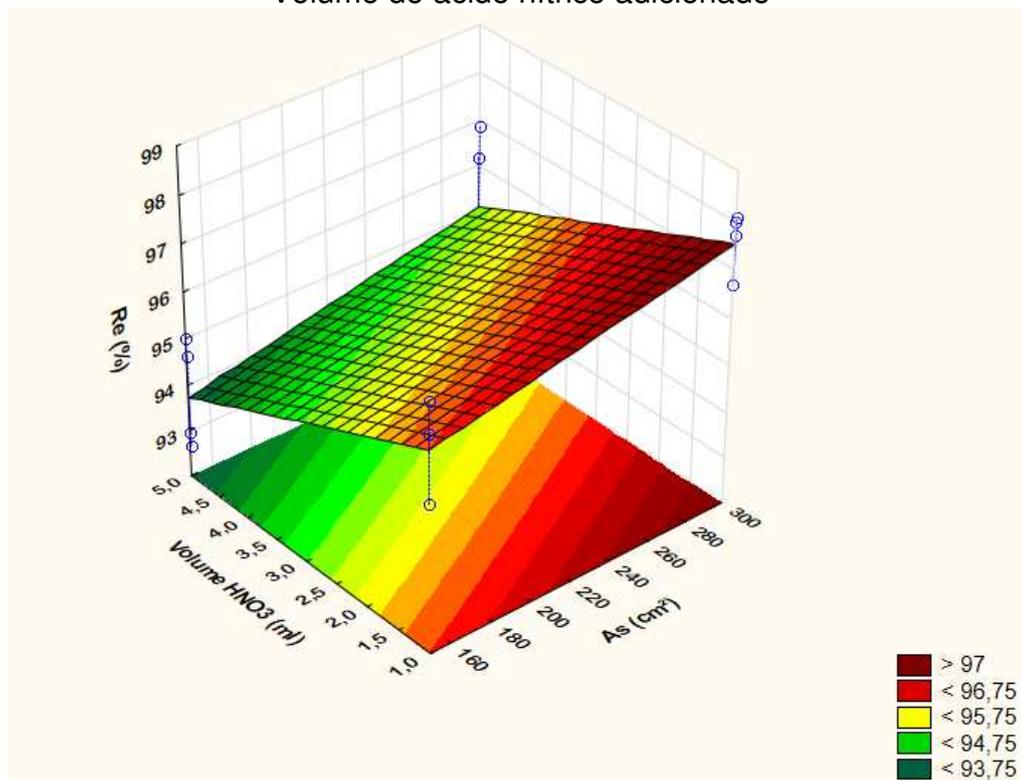
Fonte: Do próprio autor.

Figura 22 - Gráfico de Superfície para o %Re, Área Superficial e Tempo de pré-tratamento



Fonte: Do próprio autor.

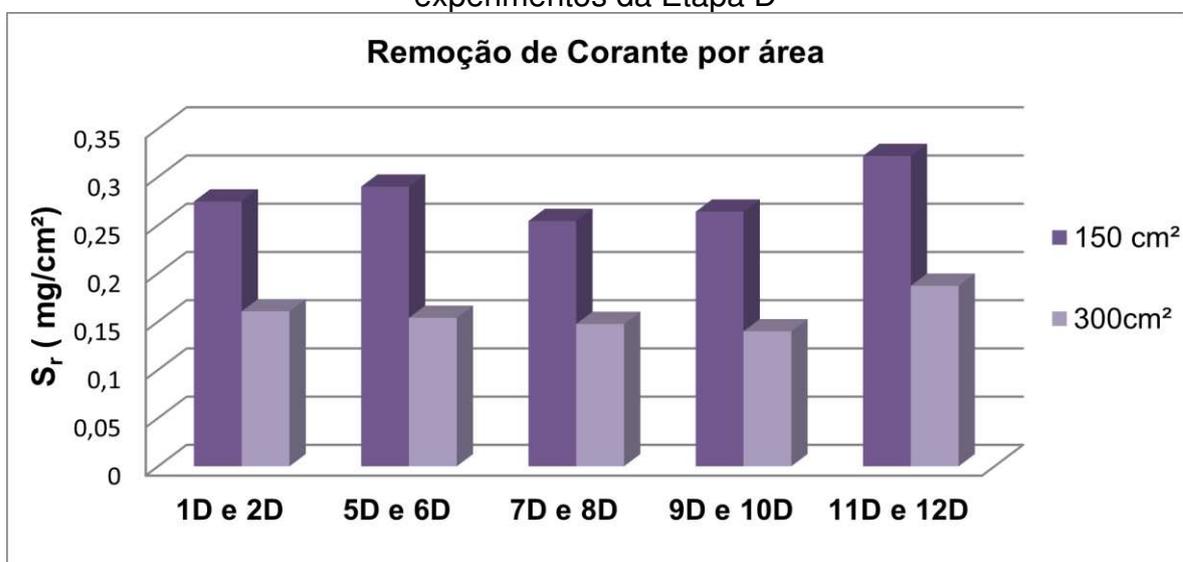
Figura 23 - Gráfico de Superfície para o %Re, Área Superficial e Volume de ácido nítrico adicionado



Fonte: Do próprio autor.

Entretanto, com o aumento da área, verifica-se uma diminuição nos valores de S_r , tal como observado por Sakthisharmila; Palanisamy; e Manikandan (2017) em seus experimentos utilizando os eletrodos de ferro para remoção do corante Red 2 e por Palanisamy et al. (2020) em seus ensaios com eletrodos de alumínio para a remoção do corante triazina. Esse fenômeno está evidenciado no gráfico da Figura 24, em que se apresenta uma diferença de pelo menos 0,1 mg/cm² entre ensaios com 150 cm² e 300 cm² de área.

Figura 24 - Gráfico comparativo da remoção de corante por área para experimentos da Etapa D



Fonte: Do próprio autor.

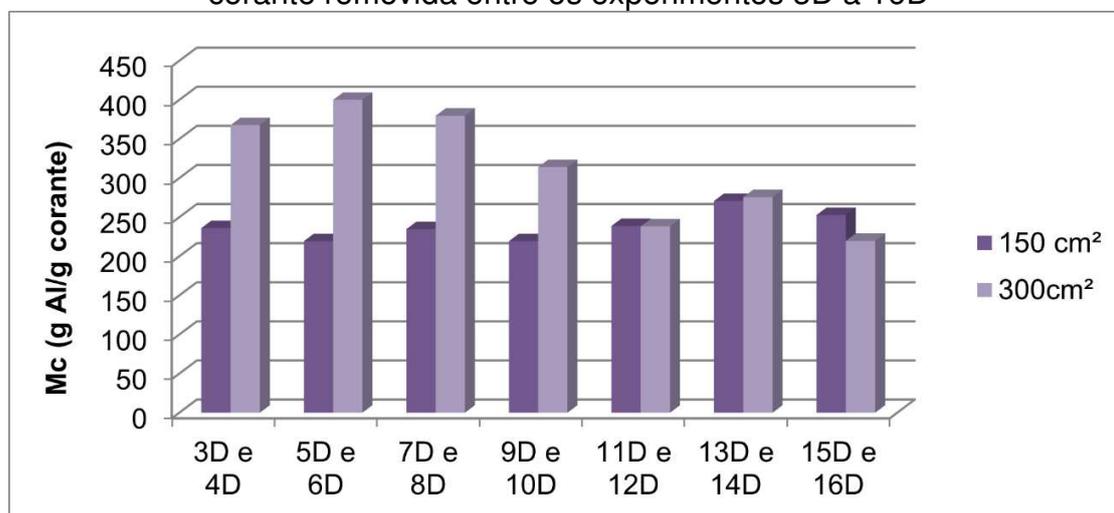
Assim, verifica-se uma possível dificuldade no aumento da escala do processo de eletrofloculação, em que com o aumento dos eletrodos, a eficiência de remoção de corante por centímetro quadrado de eletrodo é reduzida. Salienta-se ainda, que esta redução se apresentou semelhante em todos os ensaios independente das diferenças nas demais condições do processo.

Adicionalmente, assim como apresentado por Palanisamy et al. (2020), foi verificado um aumento em M_c conforme a área superficial era estendida, este fenômeno ocorreu nos ensaios 3D/4D, 5D/6D, 7D/8D, 9D/10D conforme apresentado no gráfico da Figura 25.

Entretanto, contradizendo o autor, os experimentos 11D/12D e 13D/14D apresentaram um M_c aproximadamente igual para ambas as áreas superficiais, já nos ensaios 15D/16D, o fenômeno se inverteu e o M_c mostrou-se maior para uma

área superficial maior, mas a diferença da resposta entre as áreas ainda foi menor do que nos outros ensaios 3D a 10D.

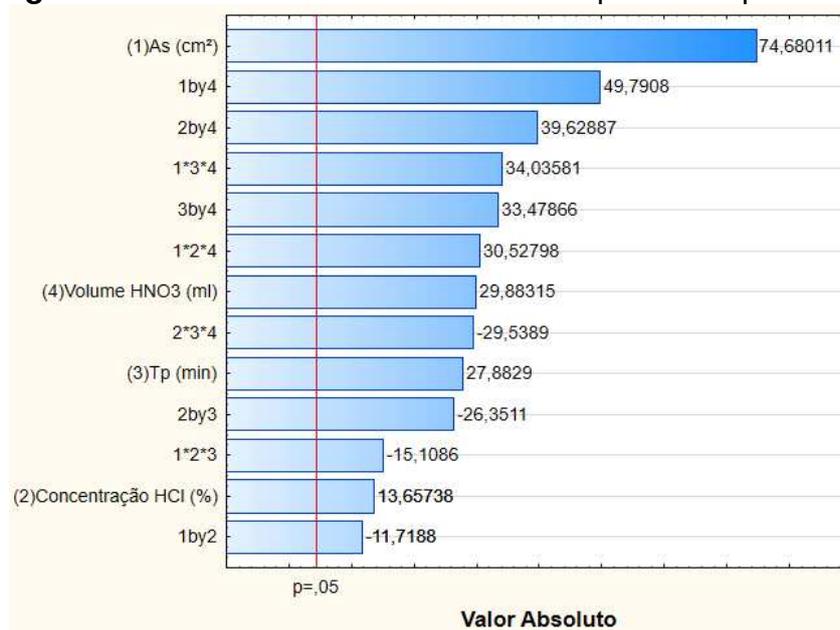
Figura 25 - Gráfico comparativo da perda de massa de eletrodo por massa de corante removida entre os experimentos 3D a 16D



Fonte: Do próprio autor.

Os experimentos 11D a 16D tem em comum a mesma quantidade de ácido nítrico adicionada ao eletrólito, fator este significativo no planejamento experimental para a resposta M_c . Saliencia-se que o gráfico de Pareto apresentado na Figura 26 apresenta apenas os fatores significativos para M_c após o uso do “Backward elimination”

Figura 26 - Gráfico de Pareto dos fatores para a resposta M_c



Fonte: Do próprio autor

Nota-se ainda que, a interação entre a área superficial e o volume de ácido nítrico também é significativa e, como pode ser visualizado no gráfico de Pareto da Figura 26, apresenta-se como o segundo fator mais significativo neste processo.

Assim, coloca-se que, a depender do pH da solução eletrolítica M_c irá ou não sofrer grandes alterações conforme a área superficial se altera.

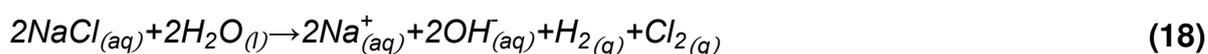
5.3. Influência do eletrólito e pH na eletrofloculação

A maioria das pesquisas relacionadas a eletrofloculação trabalham com o cloreto de sódio como eletrólito, Rajkumar, Song e Kim (2007), EL-Ashtoukhy e Amin (2010) e Fleck et al. (2018), por exemplo, cujas pesquisas já estão citadas na Tabela 2, apresentaram percentuais de remoção de cor acima de 98%.

Aoudj (2010) provou que o cloreto de sódio é mais eficaz na eletrofloculação de um azo corante (RED-81) do que o sulfato de sódio. No entanto, como pode ser verificado através do equacionamento da eletrólise do cloreto de sódio, apresentado nas Equações 14 a 18, a utilização do cloreto de sódio enquanto eletrólito causa a liberação de gás cloro, um gás classe de risco 2.3 Gás tóxico e corrosivo, conforme apresentado em sua Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ, cujo limite de toxicidade para o ser humano é de apenas 1ppm a cada 8h.



Equação Geral:



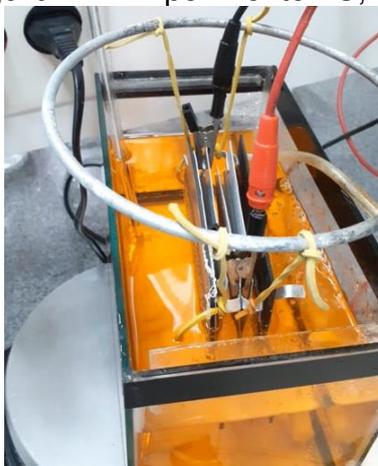
Mantendo as condições constantes, Aoudj (2010), ao passo que obteve graus de remoção em torno de 98% com o cloreto de sódio, alcançou cerca de 85% de remoção com o sulfato de sódio, valor superior ao encontrado pelo autor ao aplicar nitrato de sódio e carbonato de sódio como eletrólitos. Assim, visando à

obtenção de um processo de remoção de corantes têxteis, livre da liberação de gases tóxicos ao ambiente, o sulfato de sódio foi adotado enquanto eletrólito.

Visando a garantia de alta condutividade elétrica para o meio, foi aplicada uma massa de 25 g/L de sulfato de sódio como eletrólito nas etapas A e B deste trabalho. Entretanto, tendo em vista o tempo de 360 minutos para alcançar cerca de 93% de remoção de corante a 51A/m^2 , como obtido no experimento 1C, investigou-se alternativas de eletrólitos que não causassem impactos ambientais em sua aplicação. Desta forma, foram realizados os experimentos cujas condições estão descritas na Tabela 6.

No experimento 2C, apesar da obtenção de um percentual de remoção de corante de 97% em 350 minutos, com uma perda de massa de aproximadamente 2,62g apenas, o ácido sulfúrico não se mostrou interessante para a utilização como eletrólito pois causou um efeito de tamponamento na solução em um pH que variou entre 0,31 e 0,41, tornando a solução resultante um poluente devido ao pH muito menor do que 5, pH mínimo aceitável para um efluente conforme apresentado na Tabela 1, e perigosa devido ao seu caráter corrosivo. Adicionalmente, durante o ensaio não ocorreu flotação dos flocos formados que se apresentaram extremamente pequenos (Figura 27), assim, processos futuros de remoção de corante usando raspagem mecânica para retirada dos flocos não seriam efetivos sendo necessária a utilização de outros processos como filtração ou decantação seguida de drenagem de fundo. Assim, pode-se inferir que para valores de pH extremamente baixos, como neste ensaio, não ocorre flotação.

Figura 27 - Experimento 2C, final



Fonte: Do próprio autor.

No experimento 3C, conforme descrito na Tabela 6, foi aplicado um tampão para valores de pH ácidos em torno de 4, que envolvia hidróxido de sódio, biftalato de potássio e persulfato de amônio. A adoção deste tampão foi baseada em outros autores, como o Palanisamy et al. (2020) e Gündüz e Atabey (2019) que afirmaram que a eletrofloculação utilizando alumínio como eletrodo é mais eficiente em pH ácido, o que era coerente com os resultados obtidos no experimento 2C. Entretanto, com o decorrer do experimento, foi formada uma espuma cada vez mais espessa na parte superior do reator, isto é, flotando, ao passo que a cor da solução ao invés de tornar-se mais clara até alcançar o transparente ela foi se tornando laranja mais escuro, até vermelho e por fim, vinho amarronzado sinalizando que o tampão reagiu com o corante ao longo do processo, mostrando-se inadequado para este fim. Este fenômeno pode ser observado nas Figuras 28, 29, 30 e 31 que retratam, respectivamente, o ensaio no início, meio, final do processo e após a filtração.

Figura 28 - Ensaio 3C, início da eletrofloculação



Fonte: Do próprio autor.

Figura 29 - Ensaio 3C, após cerca de 2 horas de experimento



Fonte: Do próprio autor.

Figura 30 - Ensaio 3C, cerca de 5 horas após seu início



Fonte: Do próprio autor.

Figura 31 - Experimento 3C, efluente após a filtração



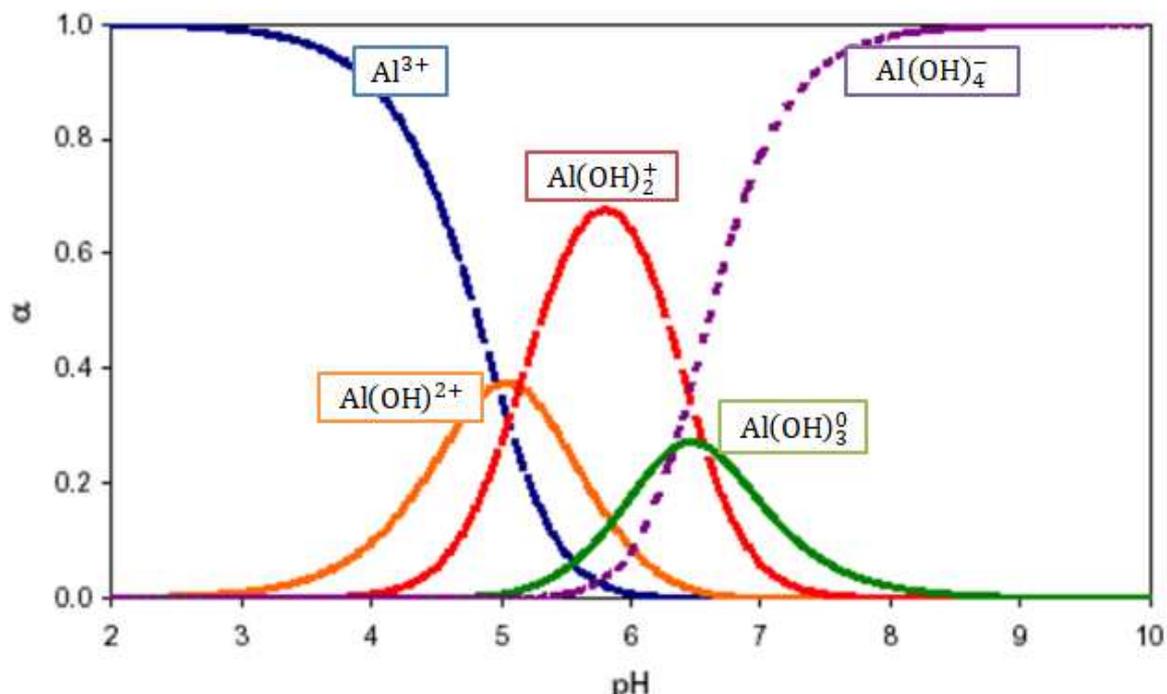
Fonte: Do próprio autor.

Tendo em vista os resultados de baixo potencial encontrados nos experimentos 2C e 3C, concluiu-se que o uso do sulfato de sódio enquanto eletrólito é mais interessante, entretanto, a necessidade de melhoria na velocidade do processo continuou. Assim, ainda levando em conta a relevância do pH no processo de eletrofloculação colocada por diversos autores, que é coerente com o diagrama de especiação química do alumínio, apresentado na Figura 32, associado ao equacionamento do processo de eletrofloculação contido nas Equações 19 a 24, foi estudada a influência da adição do ácido nítrico, ao sulfato de sódio, para que atuassem em conjunto como eletrólito.



A química das soluções de alumínio envolve espécies iônicas monoméricas, formação de precipitado, formação de espécies oligoméricas e poliméricas de forma que se apresenta extremamente complexa, entretanto, em baixas dosagens de alumínio, pode-se considerar a formação de somente espécies monoméricas, desta forma, gerando o diagrama de especiação química do alumínio apresentado na Figura 32 (Cañizares et al., 2006). Ressalta-se que α é a quantidade de alumínio total na solução de acordo com o pH.

Figura 32 - Diagrama de especiação química do alumínio



Fonte: Adaptado de Holt et al. (2005).

O íon alumínio e seus complexos que interagem com o corante, formando os flocos possibilitando o tratamento do efluente. Assim, valores de pH que permitem a concentração maior de complexos de alumínio ionizados em solução são mais interessantes para o aumento da efetividade da eletrofloculação.

Assim, valores de pH entre 5 e 8 são menos interessantes por apresentarem precipitação de hidróxido de alumínio. Sabe-se ainda, a partir dos experimentos da Parte A e B deste trabalho, que a solução contendo sulfato de sódio 25g/L e corante Laranja II apresentava pH em torno de 7, inicialmente, chegando a valores entre 10 e 11, ao final, então o processo mantinha-se em uma faixa que propiciava a formação de precipitado, no começo, seguida da formação do complexo de alumínio carregado negativamente. Adicionalmente, a partir dos resultados obtidos na parte A e B, em que os ensaios apresentaram tempos extremamente longos, atrelado ao colocado por outros autores que valores de pH inicial mais baixos eram mais efetivos, inferiu-se que talvez os complexos carregados positivamente interagissem de forma mais efetiva com os corantes propiciando sua remoção com maior eficácia, assim a influência do pH foi estudada via planejamento experimental, através da adição de 1, 3 ou 5 ml de ácido nítrico ao eletrólito.

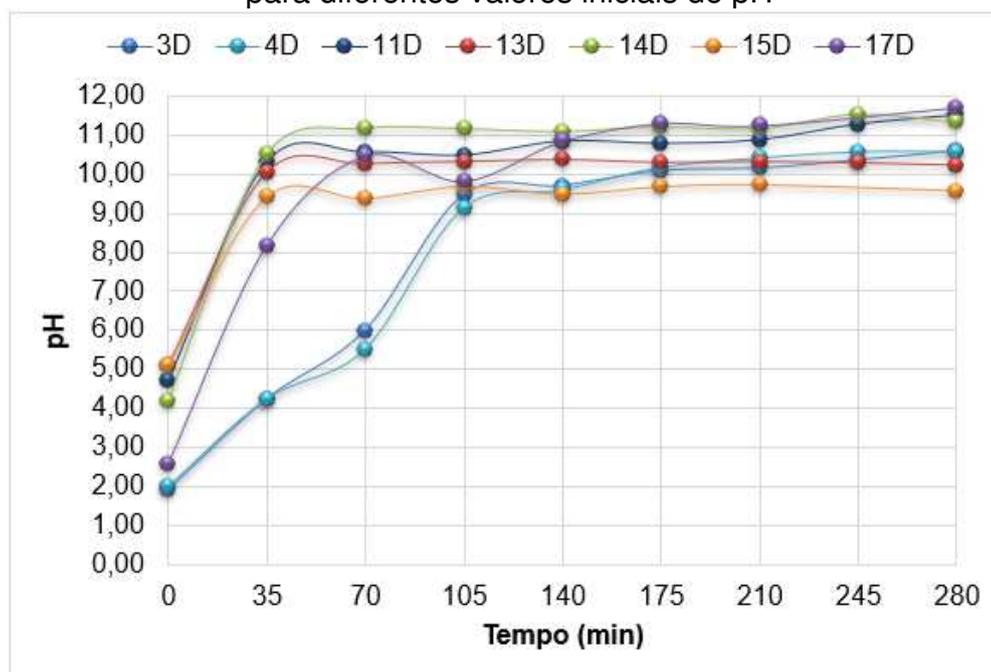
Deste modo, conforme apresentado no gráfico de Pareto da Figura 21 e no gráfico de superfície da Figura 23, a adição de ácido nítrico é o fator mais significativo no percentual de remoção de corante, em 280 minutos. Vale ressaltar que o pH médio inicial dos ensaios após a adição de 1ml, 3ml e 5ml de ácido nítrico foi, respectivamente, 4,73, 2,5 e 1,99, indicando que valores de pH entre 4 e 5 são mais vantajosos ao processo de eletrofloculação, pH no qual os complexos positivos do alumínio, $Al(OH)^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$ são os íons em maior concentração.

Salienta-se ainda, que foram alcançados percentuais de remoção de cerca de 98,1% em apenas 280 minutos, com a adição de 1ml de ácido nítrico a solução de sulfato de sódio, água destilada e corante Laranja II. Vale ressaltar que outros fatores também são relevantes neste processo, de forma que não apenas o eletrólito contribuiu com este resultado, apesar de sua significância comprovada.

5.4. O pH ao longo da eletrofloculação

Independentemente do pH inicial aplicado a cada ensaio, o comportamento do pH ao longo da eletrofloculação é semelhante, como pode ser verificado no gráfico da Figura 33.

Figura 33 - Gráfico do comportamento do pH ao longo da eletrofloculação para diferentes valores iniciais de pH



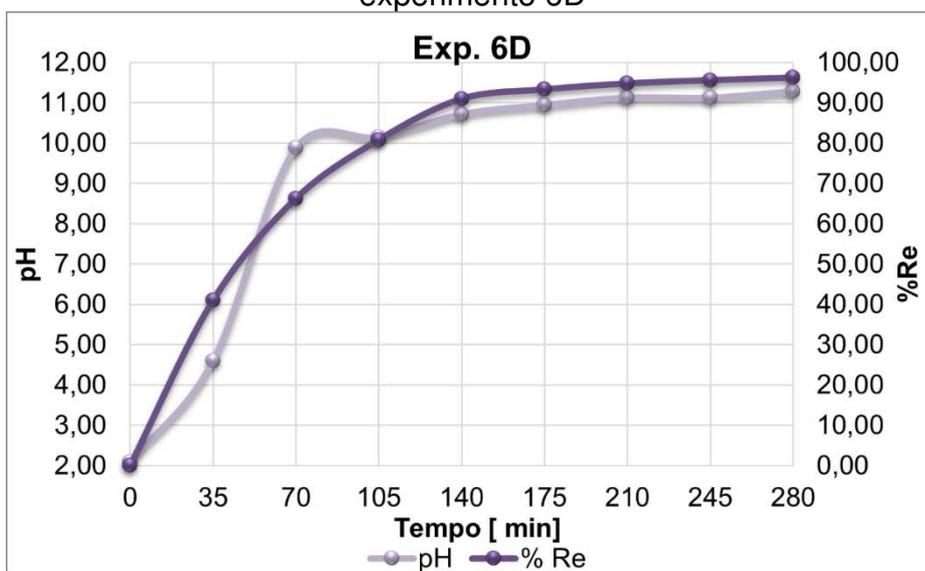
Fonte: Do próprio autor.

Conforme apresentado na Figura 33, o pH apresenta um crescimento acentuado e aproximadamente linear até 35 minutos para os 7 valores de pH inicial apresentados no gráfico. Entre cerca de 35 minutos e 70 minutos o crescimento do pH apresenta desaceleração, em todos os ensaios e estabilização em torno de 105 minutos após o início dos experimentos, em valores de pH entre 9,5 e 11,5. Vale ressaltar que os valores de pH final encontrados em todos os ensaios são uma desvantagem do processo de eletrofloculação pois estão acima do aceitável pela resolução CONAMA 430/2011 como apresentado na Tabela 1, entretanto, no ensaio 15D, o pH máximo permitido quase foi alcançado, tendo ultrapassado apenas 0,57 de 9, sendo facilmente corrigido.

Esse comportamento de aceleração, desaceleração e aproximada estabilização também pode ser verificado no percentual de remoção de corante, conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 34, 35, 36, 37 e 38 nas quais

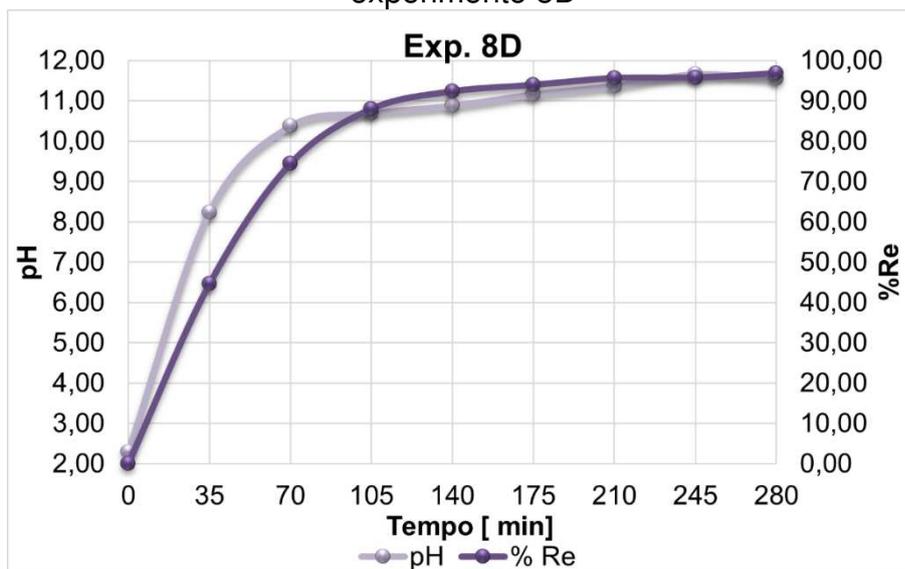
apresenta-se o comportamento, ao longo do tempo, do pH e %Re nos ensaios 6D, 8D, 9D, 11D e 18D. Ressalta-se ainda que este comportamento também foi verificado nos demais experimentos, sendo estes cinco usados apenas como ilustração do comportamento geral do processo de eletrofloculação analisado neste trabalho.

Figura 34 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 6D



Fonte: Do próprio autor.

Figura 35 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 8D



Fonte: Do próprio autor.

Figura 36 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 9D

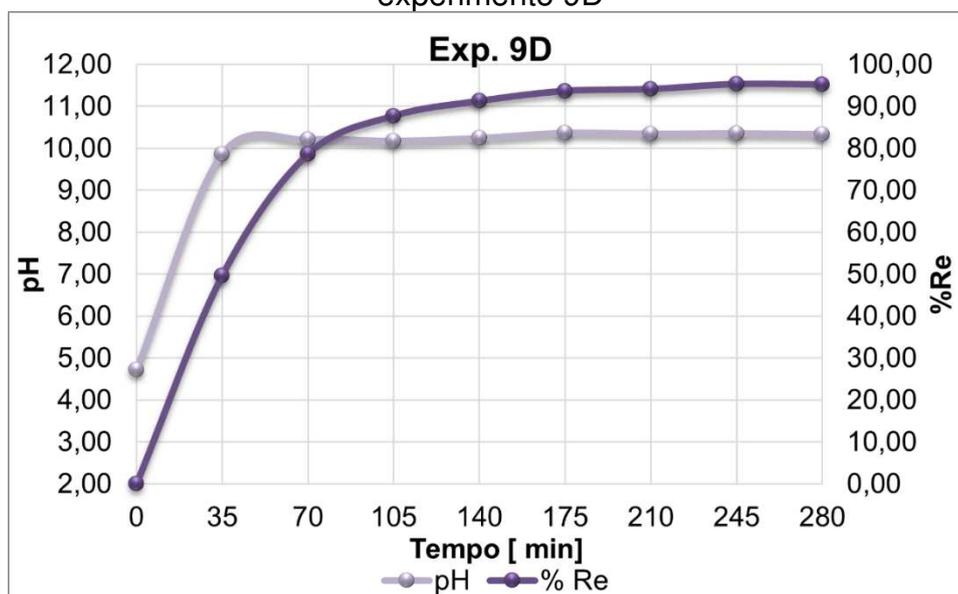


Figura 37 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 11D

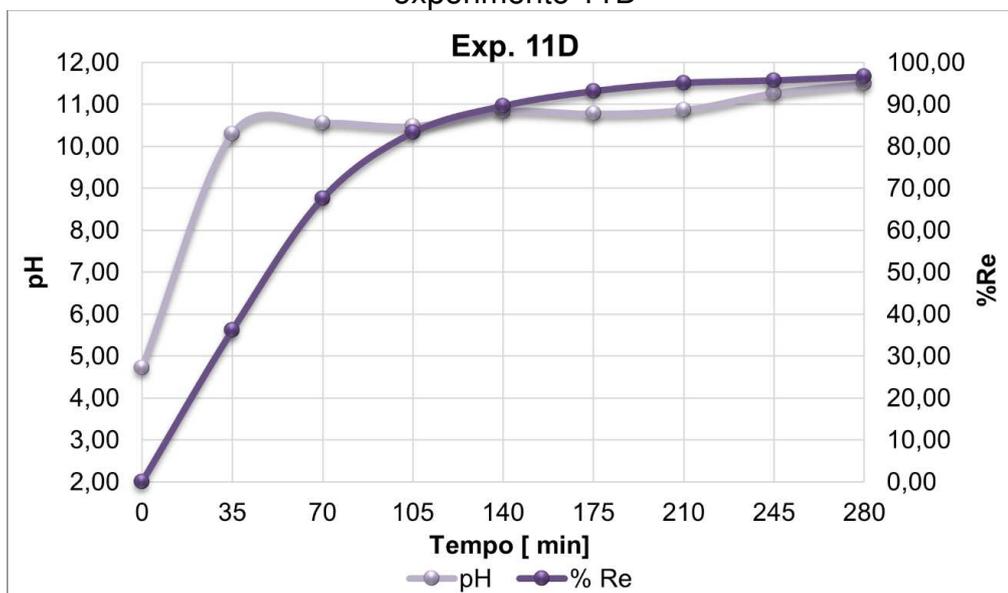
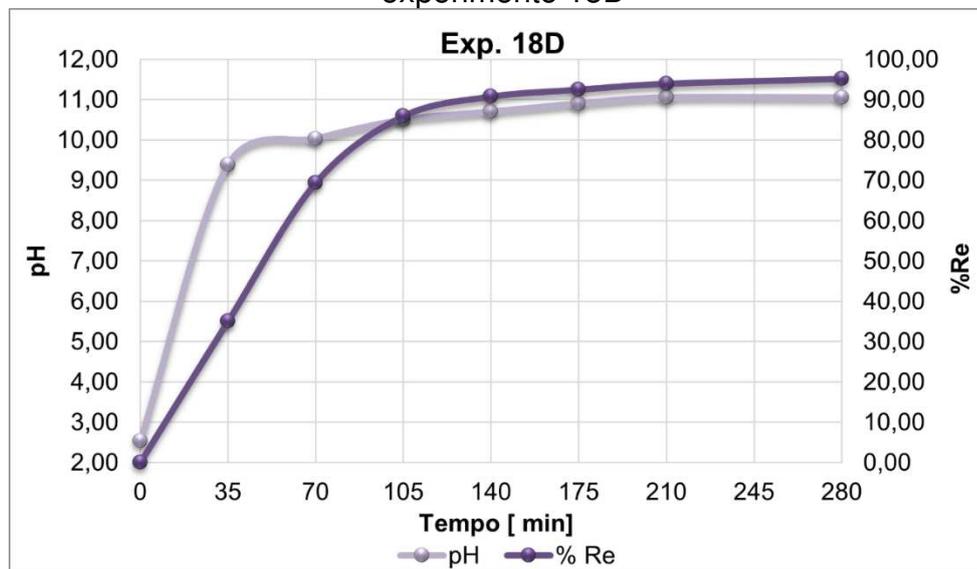


Figura 38 - Comportamento do pH e %Re ao longo do tempo para o experimento 18D



Fonte: Do próprio autor.

Desta forma, a partir da análise dos gráficos acima, nota-se que o percentual de remoção de corante não é apenas afetado pelo pH inicial do processo, mas sim, pelo pH ao longo de toda a eletrofloculação, o que é esperado a partir do diagrama de especificação química do alumínio, apresentado na Figura 32, associado ao equacionamento apresentado nas Equações 19 a 24.

Assim, um controle de pH ao longo de todo processo, apesar de aumentar os custos e dificultar a operação, apresenta um potencial de melhoria na eficiência relacionada ao tempo necessário para o tratamento de um volume de efluente, afinal, de zero a 35 minutos, quando o pH era o menor possível, a remoção de corante chegou a 49,62% no experimento 9D e a 87,98% após 105 minutos do ensaio 8D, ou seja, mais da metade do corante é removido no início do processo antes que a liberação de hidroxilas basifiquem o pH tornando-o superior a cerca de 10, pH a partir do qual o %Re passa a aumentar de forma lenta em todos os ensaios realizados. O estudo do comportamento do sistema com a aplicação de um controle de pH ao longo de todo processo, é um tema que pode ser abordado em outros trabalhos.

5.5. Planejamento Experimental – Modelo para %Re

A partir do gráfico para o %Re apresentado na Figura 21, foi desenvolvido um modelo estatístico que está apresentado na Equação 22.

$$\begin{aligned} \%Re = & 95,66 + 0,67A_s + 0,16C_{HCl} + 0,26T_p - 1,24V_{HNO_3} + 0,50A_s T_p \\ & - 0,31C_{HCl} V_{HNO_3} + 0,64A_s T_p V_{HNO_3} + 0,31C_{HCl} T_p V_{HNO_3} \end{aligned} \quad (25)$$

Visando verificar a significância do modelo apresentado na Equação 25, a partir dos resultados obtidos no Statistica 10 para a Soma Quadrática (SQ_i) da falta de ajuste (SQ_{Faj}), do erro puro (SQ_{EP}) e total (SQ_T), e dos valores encontrados para os graus de liberdade (v_i) da falta de ajuste (v_{Faj}), erro puro (v_{EP}) e total (v_T) foi montada a Tabela ANOVA, com base nas Equações 26 a 31, que está apresentada na Tabela 12 Em que MQ_i é a média quadrática.

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{Faj} - SQ_{EP} \quad (26)$$

$$SQ_r = SQ_{Faj} + SQ_{EP} \quad (27)$$

$$V_R = V_T - V_{Faj} - V_{EP} \quad (28)$$

$$V_r = V_{Faj} + V_{EP} \quad (29)$$

$$MQ_R = \frac{SQ_R}{V_R} \quad (30)$$

$$MQ_r = \frac{SQ_r}{V_r} \quad (31)$$

Tabela 12 - Tabela Anova para o Percentual de Remoção de Corante

Tabela ANOVA %RE			
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ
Regressão (R)	46,94	8	5,86709
Resíduos (r)	2,35	10	0,235168
Falta de ajuste (Faj)	1,95	8	1,52495
Erro Puro (EP)	0,40	2	0,2437
Total (T)	49,29	18	

Com objetivo que confirmar a significância do modelo, é realizado o teste F para a regressão e para os resíduos. O F_{v_R, v_r} é calculado segundo a Equação 32.

$$F_{v_R, v_r} = F_{8,10_{Calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \cong 24,95 \quad (32)$$

O F tabelado ($F_{8,10_{tab}}$) foi obtido a partir de uma tabela para $p = 5\%$, sendo seu valor igual a 3,072, assim o modelo passa neste teste, o $F_{8,10_{tab}} < F_{8,10_{Calculado}}$

Visando garantir a relevância do modelo, é realizado um novo teste para a falta ajuste e erro puro, calculando-se o valor de $F_{v_{Faj}, v_{EP}}$ segundo a Equação 33.

$$F_{v_{Faj}, v_{EP}} = F_{8,2} = \frac{MQ_{Faj}}{MQ_r} \cong 6,26 \quad (33)$$

O F tabelado ($F_{11,2_{tab}}$) foi obtido a partir de uma tabela para $p = 5\%$, sendo seu valor igual a 19,371, assim o modelo passa neste teste também. Assim, conclui-se que o modelo para a remoção de corante é significativo, podendo ser utilizado para otimização do processo em trabalhos futuros.

5.6. Voltagem e temperatura na eletrofloculação

A voltagem variou sobre a influência significativa da área ativa, tempo de pré-tratamento e volume adicionado de ácido nítrico além de diversas interações, conforme apresentado no gráfico da Figura 39 obtido para a voltagem média por meio do software Statistica 10. Tendo tido um ajuste de $R^2_{adj} = 0,9728$. A voltagem passou no teste de curvatura indicando que seu modelo é quadrático, modelo este que foi testado através do teste de Fisher-Snedecor, passando em ambos os testes, como demonstrado nas Equações 34 e 35.

$$F_{v_R, v_r} = F_{10,8_{Calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \cong 65,36545 \quad (34)$$

O F tabelado ($F_{10,8_{tab}}$) foi obtido a partir de uma tabela para $p = 5\%$, e foi igual a 3,347, assim o modelo passa neste teste pois o $F_{10,8_{tab}} < F_{10,8_{Calculado}}$

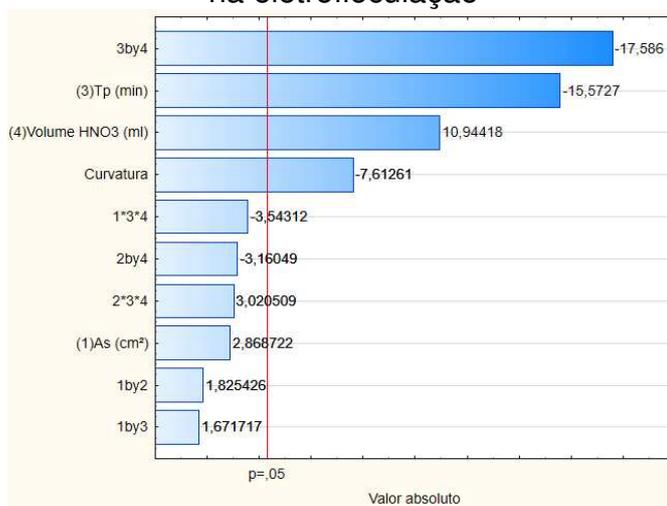
Visando garantir a relevância do modelo, é realizado um novo teste para a falta ajuste e erro puro, calculando-se o valor de $F_{v_{Faj}, v_{EP}}$ segundo a Equação 35.

$$F_{v_{Faj}, v_{EP}} = F_{6,2} = \frac{MQ_{Faj}}{MQ_r} \cong 1,248618 \quad (35)$$

O F tabelado ($F_{6,2_{tab}}$) foi obtido a partir de uma tabela para $p = 5\%$, sendo este igual a 19,329, assim o modelo passa neste teste também. Entretanto, visando a montagem do modelo, serão necessários novos experimentos para a geração de um planejamento estrela ou de três níveis, sendo um estudo interessante para trabalhos futuros.

Vale ressaltar que a voltagem variou pouco em cada experimento, tendo um desvio padrão em torno de 1,9 em cada ensaio. Salienta-se ainda que, alguns experimentos apresentaram voltagens praticamente constantes, como o ensaio 19D com um desvio padrão de 0,03V, o 17D com um desvio de 0,07V ou o 8D com um desvio de 0,097. Assim, o modelo poderia ser utilizado visando estimar as condições experimentais que garantam a minimização dos custos de energia elétrica.

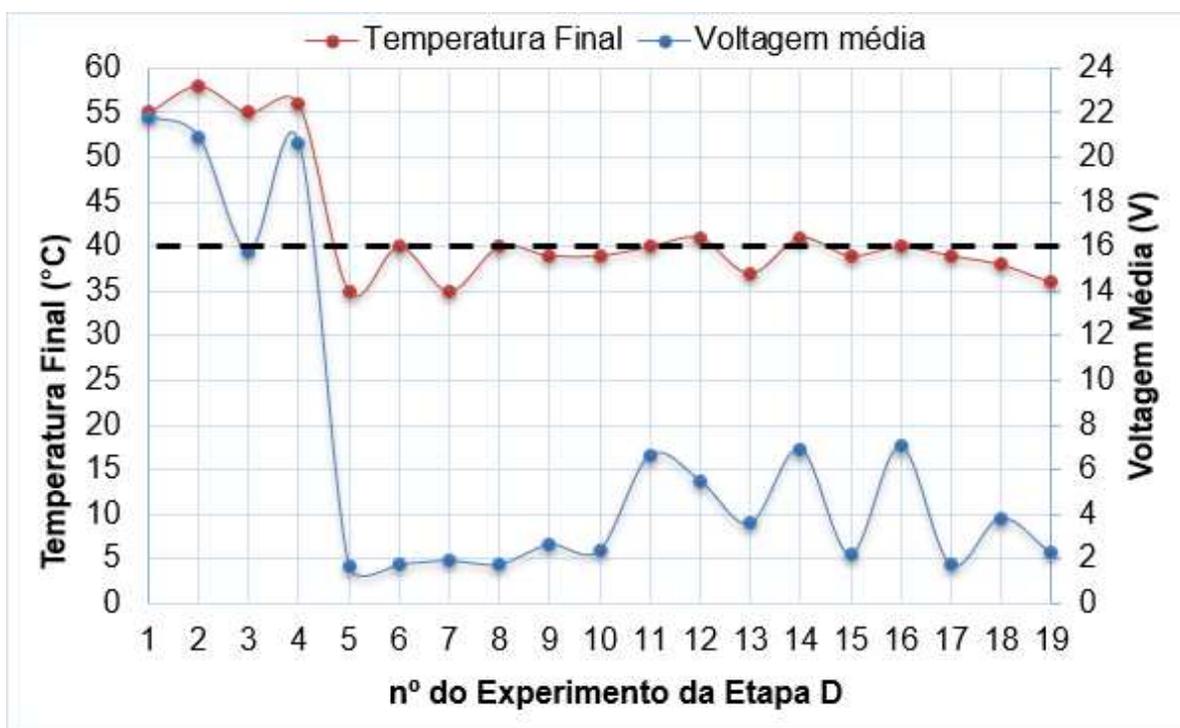
Figura 39 - Gráfico de Pareto para a voltagem média na eletrofloculação



Fonte: Do próprio autor

A voltagem além de ser um fator extremamente importante nos custos energéticos do processo, também exerce forte influência sobre a temperatura do sistema, como pode ser verificado a partir da análise do gráfico da Figura 40 e do coeficiente de correlação de Pearson entre a voltagem e a temperatura final da eletrofloculação que é igual a 0,96189, indicando forte correlação positiva entre as variáveis, isto é, quanto maior a voltagem média ao longo do ensaio, maior é a temperatura final.

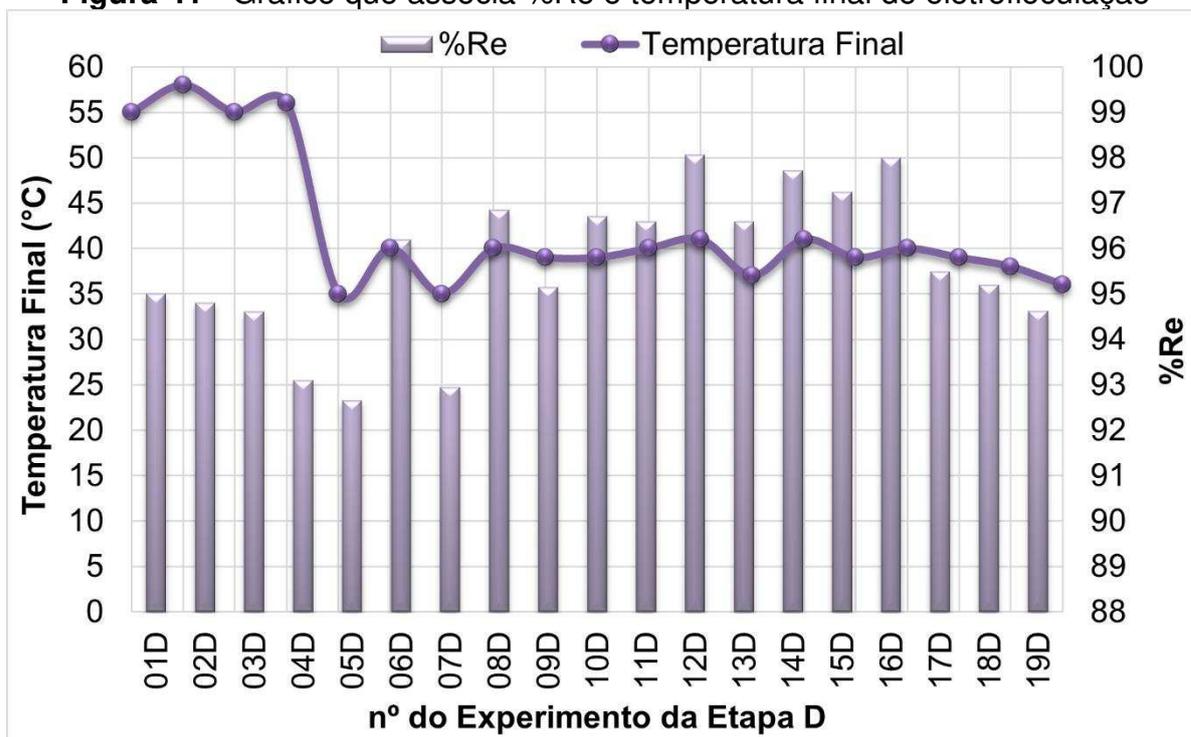
Figura 40 - Gráfico que associa a voltagem média e a temperatura final de eletrofloculação



Fonte: Do próprio autor.

A linha pontilhada, apresentada no gráfico da Figura 40, indica a temperatura final máxima que o efluente pode se encontrar, após o tratamento, para que possa ser lançada aos corpos d'água sem causar poluição térmica, estando consonante com a legislação ambiental apresentada na Tabela 1. Assim, seria necessário o resfriamento da água pós-tratamento, nos experimentos de 1 a 4D podendo ocasionar aumento dos custos do processo. Entretanto, uma alternativa ao resfriamento forçado, seria a integração energética, aplicando o efluente pós eletrofloculação para aquecer outras linhas na própria indústria.

Ressalta-se ainda que, conforme apresentado no gráfico da Figura 41, os maiores percentuais de remoção, acima de 96%, foram alcançados com temperatura finais de eletrofloculação aproximadamente iguais ou menores que 40°C, estando de acordo com a legislação ambiental brasileira (Tabela 1).

Figura 41 - Gráfico que associa %Re e temperatura final de eletrofloculação

Fonte: Do próprio autor

5.7. Custo do processo de eletrofloculação

Os custos de produção podem ser estimados através das Equações 36 a 38 elencadas abaixo. Considera-se que C_{energia} é o consumo total de energia elétrica do processo, C_{eletrodo} é a massa consumida de eletrodo por volume, t é o tempo de eletrofloculação, C_{energia} é o custo considerado para a energia elétrica, C_{Al} é o custo dos eletrodos de alumínio e V_T é o volume de efluente tratado.

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V_T} \quad (36)$$

$$C_{\text{eletrodo}} = \frac{\Delta m_{\text{el}}}{V_T} \quad (37)$$

$$C_{\text{operação}} = C_{\text{energia}} \cdot C_{\text{energia}} + C_{\text{Al}} \cdot C_{\text{eletrodo}} \quad (38)$$

Visando o cálculo dos custos de energia elétrica e alumínio metálico, foram considerados respectivamente US\$0,263/kWh e US\$2,23/kg com base nos valores de 01/04/2021. Os demais custos, como a compra de sulfato de sódio, por exemplo, podem ser considerados desprezíveis ao compararem-se aos custos com o metal e energia, vale salientar que o sulfato de sódio é utilizado em uma baixa concentração, 25g/L e cada 1kg do sal custam cerca de R\$11,00 no varejo no Brasil

no grau de pureza de 99,42%. Os resultados para a análise dos custos de operação estão resumidos na Tabela 13 abaixo. Vale ressaltar que os litros de água com corante foram calculados com base em Parisi, et al (2015) que coloca que 16% da água que entra na cadeia produtiva é utilizada na tinturaria e 8% na estamparia, totalizando a água contaminada com corantes.

Tabela 13 - Estimativa dos custos de operação com base nos resultados da etapa D

Custo estimado do Processo de Eletrofloculação	
Mínimo (US\$/m³)	12,30
Máximo (US\$/m³)	43,31
Amplitude (US\$/m³)	31,01
Média do Custo (US\$/m³)	22,69
Desvio Padrão do Custo (US\$/m³)	9,48
Litros de água na indústria têxtil que entra^a	1.600.000,00
Litros de água com corante	384.000,00
m³ de água com corante por dia	384,00
Custo de tratamento diário Máximo (US\$):	16.629,38
Custo de tratamento diário Mínimo (US\$):	4.722,77
Custo de tratamento diário Médio (US\$):	8.712,55

^aParisi, et al. (2015)

Como pode ser visualizado na Equação 36, o consumo de energia elétrica depende de três variáveis que foram mantidas constantes em toda etapa D deste trabalho, que foram corrente elétrica, mantida em 2,5A, tempo de eletrofloculação, fixado em 280 minutos, isto é, cerca de 4,67h e volume de efluente tratado, que foi 2 litros em todos os experimentos. Entretanto, os custos encontrados apresentaram variação de até US\$31,01 entre ensaios, que é devida aos diferentes resultados de consumo de massa alumínio, já discutido neste trabalho e variação da voltagem média entre os ensaios que se apresentou significativa.

5.8. Cinética da reação de eletrofloculação

Com o objetivo de obter-se a cinética da reação de eletrofloculação para os experimentos da Etapa D deste trabalho, foram feitos os cálculos encontrados nas Equações 39 a 43 para a aplicação do método integral aos resultados experimentais. Considera-se que C_{corante} é a concentração de corante Laranja II ao

longo do processo, r é a taxa da reação, n é a ordem da reação e k é a constante da taxa de reação.

Para a cinética foi considerado que o fator significativo na velocidade da reação é a variação da concentração de corante com o tempo, como demonstrado na Equação 39, em cima da qual foi aplicada a integral, resultando na Equação 42.

$$r = kC_{\text{corante}}^n = -\frac{dC_{\text{corante}}}{dt} \quad (39)$$

$$\frac{dC_{\text{corante}}}{C_{\text{corante}}^n} = -kdt \quad (40)$$

$$\int_{C_0}^{C_f} \frac{dC_{\text{corante}}}{C_{\text{corante}}^n} = \int_{t_0}^t kdt, t_0=0 \quad (41)$$

$$\frac{C_f^{1-n} - C_0^{1-n}}{1-n} = -kt \rightarrow C_f^{1-n} - C_0^{1-n} = (1-n)kt \quad (42)$$

Da Equação 42, pode-se obter gráficos de variação da concentração por tempo para cada ensaio, em que $y = C_f^{1-n} - C_0^{1-n}$ e $x = t$. Ressalta-se que, n foi variado até que se encontrou um bom ajuste linear para os dados experimentais. O procedimento foi repetido em todos os 19 ensaios e os resultados para k , R^2 e a ordem da reação encontram-se na Tabela 14.

O valor de k , para cada experimento, foi obtido da Equação 43, em que “ m ” é o coeficiente angular da reta formada pelos dados experimentais.

$$k = \frac{m}{1-n} \quad (43)$$

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos do método da integral aplicada aos dados experimentais

Ordem Calculada: $n = 1,6$		Ordem Literatura: $n = 1,0$	
k médio	0,006 ± 0,001	k médio	0,012 ± 0,001
k máximo	0,004	k máximo	0,010
k mínimo	0,009	k mínimo	0,014
Amplitude de k	0,005	Amplitude de k	0,004
R² médio	0,976 ± 0,017	R² médio	0,924 ± 0,029
R² máximo	0,994	R² máximo	0,960
R² mínimo	0,927	R² mínimo	0,872
Amplitude de R²	0,067	Amplitude de R²	0,088

A partir do equacionamento acima, a ordem obtida foi $n = 1,6$ e $k = 0,006 \pm 0,001 \text{ mg}^{-0,6} \cdot \text{L}^{0,6} \cdot \text{min}^{-1}$ que garantiu ajustes de até 0,994 aos pontos experimentais. Entretanto, diversos autores como, por exemplo, El-Ashtoukhy e Amin (2010) e Singh e Ramesh (2014), apresentaram que, para a eletrofloculação utilizando alumínio, a ordem mais adequada seria pseudo-primeira ordem, entretanto, aplicando pseudo-primeira ordem aos 19 ensaios, foram encontrados ajustes inferiores aos vistos para $n = 1,6$, colocando que 1,6 é mais adequado. Vale ressaltar que, Singh e Ramesh (2014), por exemplo, obtiveram valores para R^2 entre 0,8841 e 0,9734 para seus pontos, ajuste inferior ao encontrado para os 19 ensaios com $n = 1,6$. Assim, a equação da taxa de reação para a eletrofloculação dos 19 ensaios da etapa D deste trabalho pode ser aproximada para a Equação 44.

$$r = -0,006 \cdot C_{\text{corante}}^{1,6} \quad (44)$$

6. Conclusões

Conclui-se que o uso da eletrofloculação para o tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis é viável, podendo alcançar percentuais de remoção de corante de até 98,06% de acordo com as condições aplicadas.

A eletrofloculação pode ser realizada a partir do uso de eletrodos de alumínio, um material barato e acessível, mediante o pré-tratamento, via decapagem ácida, dos eletrodos que agirão como ânodos.

Quanto aos fatores mais relevantes no processo em relação ao %Re, têm-se o pH da solução eletrolítica, cujo ideal está entre 2 e 3 visando a maior concentração de cátions envolvendo alumínio e seus complexos. Além da área ativa dos eletrodos que, quanto maior mais eficiente em questão de %Re com o tempo é o processo, salienta-se que este fato é interessante para o escalonamento da eletrofloculação pois garante boa eficiência de remoção em escala industrial. Vale ressaltar que o aumento da superfície diminui o sobrepotencial envolvido permitindo a aplicação de menores densidades de corrente, gerando menores gastos com energia elétrica.

Obteve-se ainda que o %Re pode ser modelado a partir de uma equação significativa que tem como fatores as condições de decapagem ácida dos eletrodos, área ativa e volume de ácido nítrico no eletrólito. Salienta-se que o eletrólito aplicado foi o sulfato de sódio com ácido nítrico, garantindo a não emissão de gases tóxicos tais como gás cloro, ao passo que altas eficiências foram alcançadas.

Encontrou-se um custo mínimo de US\$12,30/m³ de efluente tratado, mostrando que o processo é economicamente viável.

O maior percentual de remoção encontrado de 98,07% no experimento 12D no qual aplicou-se uma área ativa de 300cm² e um pré-tratamento por decapagem ácido dos ânodos utilizando HCl 5% durante 10 minutos e 1mL de ácido nítrico.

Conclui-se ainda que a taxa de reação de eletrofloculação pode ser apresentada de forma satisfatório, garantindo um ajuste de cerca de $0,976 \pm 0,017$, dependendo apenas da variação da concentração de corante ao longo do processo elevada a uma ordem igual a 1,6 multiplicada por um $k = 0,006 \text{ mg}^{-0,6} \cdot \text{L}^{0,6} \cdot \text{min}^{-1}$.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir deste trabalho vê-se três pontos interessantes a serem estudados acerca do tema, que estão elencados abaixo:

- Estudo do comportamento do processo de eletrofloculação ao aplicar-se um controle de pH ao longo do processo, mantendo este entre 3 e 5.
- Otimização do %*Re* de corante experimentalmente a partir do modelo apresentado na Equação 25.
- Geração de um modelo para a voltagem média ao longo da eletrofloculação, a partir de um planejamento de 3 níveis ou estrela. Uso deste modelo para otimização do consumo de energia elétrica.

8. Referências

ABIT têxtil e confecção. São Paulo, 2018. [Acesso em 16 de set. de 2019]. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/casa-abit>>

AL-ALWANI, M. A. M.; LUDIN, N. A.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, A. A. H.; MUKHLUS, A. **Application of dyes extracted from *Alternanthera dentata* leaves and *Musa acuminata* bracts as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 192, p 487 – 498, 2018.

ALAM, R. **Fundamentals of Electro-Flotation and Electrophoresis and Applications in Oil Sand Tailings Management**. Tese (Doutorado) – Engenharia Civil e Ambiental, The University of Western Ontario, 2015.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE; **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. 154 p., 2011.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. **Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature**. Journal of Molecular Liquids, nov. 2014.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 20th ed., 1998.

AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, AR. **Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect**. Electrochimica Acta, v. 54, p. 2039-2045, 2009.

ARORA, S. **Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment**. Journal of Bioremediation & Biodegradation, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUICHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. **Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry**. Chem Eng Processing: Process Intensif, 49, 1176-1182. 2010.

BARRERA-DÍAZA, C.; BILYEU, B.; ROA, G.; BERNAL-MARTINEZ, L. **Physicochemical aspects of electrocoagulation**. Sep Purif Reviews.,40, 1-14. 2011.

BALFOUR-PAUL, J.; **Indigo**, British Museum Press. London, 1998.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n° 357/2005**. BRASIL.(2005).

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n° 430/2011**. BRASIL.(2011).

CERQUEIRA, A.A.; MARQUES, M.R.C. **Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção**. Química nova, v. 34, n. 1, p. 59-63. 2011.

CAMBOIN, R. A. **Técnica de eletroflotação aplicada na remoção de cores de efluentes têxteis**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMENEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, E. A. **Comparison of the aluminium speciation in chemical and electrochemical dosing processes**. Ind. Eng. Chem., Res., 45, 8749 – 8756, 2006.

EL – ASHTOUKHY, E-S.Z.; AMIN, N.K AMIN. **Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation: A comparative study**. Journal of Hazardous Materials, Volume 179, Issues 1–3, Pages 113-119, 2010.

ESSAWY, A. A.; ALI, A. E.-H.; ABDEL-MOTTALEB, M. **Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization**. Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 547–552, 2008.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluentes da indústria de papel por eletroflotação**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

FLECK, L.; PASSOS, J. P. S.; HELMANN, A. C.; EYNG, E.; FRARE, L. M.; ORSSATTO, F. **Efficiency of the electrochemical treatment of textile effluent using two configurations of sacrificial electrodes**. Holos Enviroment, v.18, p. 13-27, 2018.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F; EYNG, E. **Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão**. Revista EIXO, v. 2, n. 2, p. 27-36, 2013.

FLORÊNCIO, T.M.; MALPASS, G.R.P. **A brief explanation about environmental licenses in Brasil**. The Nexus – American Chemical Society. Uberaba-MG, 2014.

GANEM (Org.). **Políticas setoriais e meio ambiente**. Brasília: Câmara, 2015.

GHALY, A. E; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V.V. **Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review**. Journal of Chemical Engineering & Process Technology, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

GILPAVASA, E.; DOBROSZ –GÓMEZB, I.; GÓMEZ-GARCÍAC, M.A. **Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment**. Science of total environment. 651, 551-560. 2019.

GUARATINI, C. CI.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. Química Nova, p. 71-78. 2000.

GÜNDÜZ, Z.; ATABEY, M. **Effects of operational parameters on the decolourisation of reactive red 195 dye from aqueous solutions by electrochemical treatment**. Int. Journals Electrochem Sci., 14, 5868-5885, 2019.

HEMKEMEIER, M. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola**. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 249 p. Campinas, 2001.

HOLT, P. K.; BASTON, G. W.; MITCHELL, C. **The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology**. Chemosphere, 59, 335-367, 2005.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: 2012**. Rio de Janeiro: IBGE, 2012.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: 2015**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015.

ISLAM, M. M; MAHMUD, K.; FARUK, O.; BILLAH, S. **Assessment of environmental impacts for textile dyeing industries in Bangladesh**. Department of Civil and Environmental Engineering Islamic University of Technology (IUT). Bangladesh, 2011.

JIMÉNEZ, C.; TALAVERA, B.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO M. A. **Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes.** Journal of chemical technology and biotechnology, v. 85, n.10, p. 1368-1373, 2010.

JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. **Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor.** Environ Sci Pollut Res. v.23, 9700-9711. 2016.

JUNQUEIRA, C. N.; FRANCO, M. M.; RUGGIERO, R.; BORGES NETO, W.; BUENO, J. A.; SANTOS, D. Q. **Contaminantes metálicos no biodiesel de soja.** Anais do X Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2015.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 92 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Recursos. 2004. Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; SIE YON, J. L. **Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, 2018.

KHAN, N. A.; BHADRA, N. B.; JHUNG, S. H. **Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel.** Chemical Engineering Journal, v. 334, p. 2215 – 2221, 2018.

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

KRITHIKA, R.; VERMA, R. J.; SHRIVASTAV, P. S. **Antioxidative and cytoprotective effects of andrographolide against CCl₄-induced hepatoxicity in HepG2 cells.** Human & Experimental Toxicology, v. 32, p. 530-543, 2013.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I.D. **Organics Removal from Dairy Wastewater by Electrochemical Treatment and Residue Disposal.** Sep. and Purif. Technol, 76 (2), p.198-205. 2010.

KYZAS, G. Z.; MATIS K. A. **Electroflotation process: A review.** Journal of Molecular Liquids, 220, p. 657-664. Grécia, 2016.

LUBS, H. A. **The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments.** ed.; A.C.S. Monograph Series, p. 555. Krieger: Malabar, 1955.

MANAVI, N.; KAZEMI, A. S.; BONAKDARPOUR, B. **The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater.** Chemical Engineering Journal, v. 312, p 375 – 384, 2017.

MANSOUR, L. B., CHALBI, S. **Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process.** J. Appl. Electrochem., v.36, n.5, may 2006.

MANSOUR, L. B.; KESENTINI, I. **Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation.** Journal of hazardous materials, v. 153, n. 3, p. 1067-1070, 2008.

MANU, B.; CHAUDHARI, S. **Decolorization of índigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time.** Process Biochemistry, v. 38, issue 8, p. 1213-1221. 28 de março de 2003

MOLLAH, M. Y. A. ; MORKOVSKY, P. ; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J. ;COCKE, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** J. Hazard. Mater. v.114, p.199-210, outubro 2004.

M SEN, SHAMAL; PAL, DHARM; KUMAR PRAJAPATI, ABHINESH. **Electrocoagulation Treatment of Textile Dyeing Effluent Using Aluminium Electrodes** Proceedings of Recent Advances in Interdisciplinary Trends in Engineering & Applications (RAITEA). 2019.

NEAGU, C.; JANSEN, H.; GARDENIERS, H.; ELWENSPOEK, M. The electrolysis of water: an actuation principle for MEMS with a big opportunity. **Mechatronics**, v. 10, n. 4, p. 571-581, 2000.

NETO, S. N.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. **Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química.** Química Nova, v.34, n 8. São Paulo, 2011.

PALANISAMY, S.; NACHIMUTHU, P.; AWASTHI, M. K.; RAVINDRAN, B.; CHANG, S. W.; PALANICHAMY, M.; NGUYEN, D. D. **Application of electrochemical treatment for the removal of triazine dye using aluminium electrodes.** Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2020.

PAN, Y.; WANG, Y.; ZHOU, A.; WANG, A.; WU, Z.; LV, L.; LI, X.; ZHANG, K.; ZHU, T. **Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor.** Chemical Engineering Journal, v. 326, p. 454 – 461, 2017.

PARISI, M. L. P; FATARELLA, E.; SPINELLI, D.; POGNI, R.; BASOSI, R. **Environmental impact assessment of an eco-efficient production for coloured textiles.** Journal of Cleaner Production, v.108, p. 514 – 524. Itália, 2015.

PASCHOAL, F. M. M; TREMILIOSI-FILHO, G. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais.** Química Nova, v. 28, n 5. São Paulo, 2005.

PEREIRA, A. F. S. **Aplicação da eletroflotação no tratamento de efluentes na indústria têxtil.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

RAHMANI, F.; KHALFAN, M.A.; MAQSOOD, T.; NOOR, M.A; ALSHANBRI, N. **How can trust facilitate the implementation of early contractor involvement (ECI)?.** In Kajewski, S., Manley, K. and Hampson, K., Proceedings of the 19th CIB World Building Congress, Construction and Society, Brisbane, QLD, Queensland University of Technology, Brisbane, pp. 379-390. 2013.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. **Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds.** Dyes and Pigments, v.72, p.1-7,2007.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S. The interaction between particles and bubbles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, n. 1, p. 3-14, 1999.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Bioresource Technology, v. 77, issue 3, p. 247-255, 2001.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. **Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation.** Filt. & sep., v. 34, n. 8, p. 877-882, 1997.

SAKTHISHARMILA, P.; PALANISAMY, P. N.; MANIKANDAN, P. **A characteristic study on generation and interactive effect of electrocoagulated floc with direct green 1 and reactive red 2.** Journal of Molecular Liquides, v 231, p. 160-167, 2017.

SARKAR, M. S. K. A.; EVANS, G. M.; DONNE, S. W. **Bubble size measurement in electroflotation**. Minerals Engineering, v. 23, n. 11, p. 1058-1065, 2010.

SARKAR, M. S. K. A. **Electroflotation: its application to water treatment and mineral processing**. Thesis. The University of Newcastle's Digital Repository. 2012.

SINGH, G. **Electroflocculation on textile dye wastewater**. Patiala: Thapar University, 2012. (Dissertação de Mestrado). Disponível em: <<http://dspace.thapar.edu:8080/dspace/bitstream/10266/1943/1/electroflocculation.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

SINGH, T. S.; RAMESH, S. T. **An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminum sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance**. Desalination and Water Treatment, v. 52, p. 2634-2642, 2014.

SUN, W.; MA, L.; HU, Y.; DONG, Y.; ZHANG., G. **Hydrogen bubble flotation of fine minerals containing calcium**. Mining Science and Technology (China), v. 21, n. 4, p. 591-597, 2011.

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

YAGUB, M. T.; SEM, T. K.; AFRONZE, S.; ANG, H. M.. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 209, p. 172–84, jul. 2014.

YOON, R. H. **The role of hydrodynamic and surface forces in bubble–particle interaction**. International Journal of Mineral Processing, v. 58, n. 1, p. 129-143, 2000.