

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

REMOÇÃO DE GRAFITE DE UM EFLUENTE OLEOSO
ATRAVÉS DE ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROFLOTAÇÃO

Maria Beatriz Nunes de Oliveira Borsa

Tese para Obtenção de Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

REMOÇÃO DE GRAFITE DE UM EFLUENTE OLEOSO
ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

MARIA BEATRIZ NUNES DE OLIVEIRA BORSA
MSc. Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2014

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Co-Orientador: Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Adriane Lawisch Rodriguez, UNISC

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, FEEVALE

Dr. Luciano Marder, PPGE3M, UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

*Na vida não há nada a temer, mas a entender.
(Marie Curie)*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cláudio e Lucia, que me ensinaram a importância da educação na vida de uma pessoa e sempre mostraram apoio incondicional nas minhas escolhas. Ao meu marido Guilherme e meu filho Martín pela compreensão nos períodos de ausência e apoio em todos os momentos. Aos meus irmãos, Guilherme e Angelo, e demais pessoas da minha família, por todo amor, carinho e apoio recebidos durante a conclusão deste trabalho.

À GKN do Brasil por ter acreditado nas minhas ideias e ter sempre apoiado a realização deste projeto. Aos meus queridos colegas Andrea Pampanelli, Fernando Dalvite, Viviana Reckziegel, Getúlio Oliveira e Edelmar Liedke por todo o suporte e discussões sobre o trabalho ao longo dos anos.

Aos meus orientadores, Prof. Carlos Pérez Bergmann e Prof^a Andrea Bernardes, grandes mestres e exemplos de profissionais, minha eterna gratidão por terem me aceitado como orientanda, mesmo tendo que dividir o tempo entre minhas atividades acadêmicas e profissionais. Muito obrigada por toda a confiança que depositaram em mim e por todo o conhecimento que dividiram comigo.

Ao Professor Valentín Pérez-Herranz, da Universidade Politécnica de Valencia, por ter me recebido para um curto período de estudos fora do país e ter dedicado seu tempo para que fosse possível um aprendizado muito grande neste tempo exíguo.

Aos queridos amigos lacorianos Alexandre Giacobbo e Salatiel Wohlmuth da Silva cuja ajuda e discussões sobre os resultados foram imprescindíveis para a realização de muitos testes. Aos demais colegas do LACOR Tatiane Benvenuti, Carolina Trindade, Maíra Lucena, Sérgio, Pablo, Juliana dos Anjos e Angela Kasper pela pronta ajuda em todos os momentos.

Aos meus maravilhosos bolsistas de iniciação científica, Viviane Santos, Salvatore Adam e Ricardo Jungblut, que trabalharam arduamente junto comigo para que este trabalho se tornasse realidade.

Aos meus amigos, Profa^a Annelise Alves e Prof. Antonio Takimi, do LACER pela amizade desde a início da minha jornada como estudante de Engenharia. À Prof^a Iduvirges Lourdes Muller por todos os esclarecimentos sobre o fascinante mundo da eletroquímica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	6
2.1	OBJETIVO GERAL	6
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1	EMULSÕES.....	7
3.2	ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	7
3.3	MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	10
3.3.1	Compressão da Camada Difusa.....	11
3.3.2	Adsorção e Neutralização de Cargas	12
3.3.3	Varredura.....	12
3.3.4	Adsorção e Formação de Pontes.....	12
3.4	COAGULAÇÃO.....	13
3.5	ELETROCOAGULAÇÃO.....	16
3.5.1	Tipos de Reator.....	22
3.5.2	Parâmetros que afetam a Eletrocoagulação	24
3.6	VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ELETROCOAGULAÇÃO.....	59
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	60
4.1	SOLUÇÕES UTILIZADAS	61
4.2	EXPERIMENTOS DE ELETROCOAGULAÇÃO.....	65
4.2.1	Determinação do material do eletrodo.....	66
4.2.2	Determinação da quantidade de eletrodos	66
4.2.3	Determinação do tipo de montagem dos eletrodos.....	66
4.2.4	Determinação da densidade de corrente	67
4.2.5	Determinação da distância entre eletrodos	67
4.2.6	Determinação da concentração de eletrólito suporte.....	67
4.2.7	Ensaio de polarização potenciodinâmica	67
4.3	ANÁLISES QUÍMICAS	67
4.3.1	Determinação da demanda química de oxigênio	67
4.3.2	Determinação do carbono orgânico total.....	68
4.3.3	Determinação do teor de cloro.....	68
4.3.4	Determinação do pH final	68

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE.....	68
4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	69
4.6 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA	69
4.7 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	69
4.8 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	69
4.9 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 DETERMINAÇÃO DO MATERIAL DO ELETRODO	70
5.2 ENSAIOS PRELIMINARES	71
5.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE	72
5.4 DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE ELETRODOS.....	85
5.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO SUPORTE	89
5.6 PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO E REMOÇÃO DO GRAFITE POR ELETROCOAGULAÇÃO	97
6 CONCLUSÕES	100
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Quantidade de artigos sobre eletrocoagulação no portal ScienceDirect entre 2004 e 2014 (pesquisa realizada em novembro de 2014).....	5
Figura 3.1 - Típica representação de uma emulsão (GONZALES, 2008).	8
Figura 3.2 - Formação da micela (GONZALES, 2008).	8
Figura 3.3 - Representação da Configuração da Dupla Camada Elétrica (http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalheid=58 , acessado em 21.08.2013).....	14
Figura 3.4 - Processos envolvidos em um reator de eletrocoagulação (JIMENEZ, 2011).....	18
Figura 3.5 - Diagrama de especiação do alumínio em equilíbrio com o hidróxido amorfo (JIMENEZ, 2011).....	20
Figura 3.6 - Diagrama de especiação do ferro em equilíbrio com o hidróxido amorfo (JIMENEZ, 2011).....	20
Figura 3.7 - Diagrama de Distribuição de Al-H ₂ O considerando apenas espécies mononucleares (HOLT, 2006).....	21
Figura 3.8 - Eletrodos monopolares com conexão em paralelo (MOLLAH <i>et al.</i> , 2001).....	23
Figura 3.9 - Eletrodos monopolares conectados em série (MOLLAH <i>et al.</i> , 2001).	23
Figura 3.10 - Eletrodos bipolares com conexão em paralelo (MOLLAH <i>et al.</i> , 2001).....	23
Figura 3.11 - Efeito do material do eletrodo na remoção de Cr ⁶⁺ e cromo total (ABER <i>et al.</i> , 2009).....	25
Figura 3.12 - Efeito da densidade de corrente sobre o consumo de energia para eletrodos de alumínio e ferro (KOBYA <i>et al.</i> , 2003).	26
Figura 3.13 - Efeito da densidade de corrente sobre o consumo de eletrodos de alumínio e ferro (KOBYA <i>et al.</i> , 2003).....	27

Figura 3.14 - Comparação entre os resultados de eletrodos de alumínio e ferro para remoção de DQO, turbidez e sólidos suspensos (KOBYA <i>et al.</i> , 2006).....	27
Figura 3.15 - Redução do teor de sulfato com diferentes eletrodos (EL-NAAS <i>et al.</i> , 2009).	28
Figura 3.16 - Variação na eficiência de remoção com o tempo em diferentes densidades de corrente: eletrodos de ferro; $[Cr^{6+}]_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $[NaCl]_0 = 10\text{g/l}$ (ABER <i>et al.</i> , 2009).	31
Figura 3.17 - Efeito da distância entre eletrodos (símbolos pretos são referentes à $d = 5\text{cm}$ e símbolos brancos referentes à $d = 2\text{cm}$) na remoção da turbidez (DEN; HUANG, 2005).	31
Figura 3.18 - Efeito da corrente elétrica aplicada sobre a remoção de cor (a) e DQO (b) em um efluente têxtil sintético (ARSLAN-ALATON <i>et al.</i> , 2008).....	32
Figura 3.19 - Efeito da densidade de corrente sobre a remoção de DQO e turbidez em eletrodos de (a) alumínio e (b) ferro (KOBYA <i>et al.</i> , 2003).	33
Figura 3.20 - Efeito da densidade de corrente na remoção de cor de um efluente usando eletrodos de ferro (DANESHVAR <i>et al.</i> , 2007).....	34
Figura 3.21 - Efeito da densidade de corrente sobre a remoção de polifenóis (a), DQO (b) e cor (c) (ADHOUM; MONSER, 2004).	35
Figura 3.22 - Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO (BAYAR <i>et al.</i> , 2011). ...	36
Figura 3.23 - Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO para concentrações de óleo 5% (a) e 15% (b) (KEMIS <i>et al.</i> , 2005).....	36
Figura 3.24 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO (a) e turbidez (b) em três diferentes densidades de corrente; pH inicial = 9; concentração de óleo = 4% (BENSADOK <i>et al.</i> , 2008).....	37
Figura 3.25 - Etapas de um processo eletroquímico envolvendo: 1-uma reação catódica; 2-uma reação de transferência de elétron e 3-processo migratório para compensação da carga (TICIANELLI, 2005).	38

Figura 3.26 - Efeito da distância entre eletrodos na eficiência de remoção de DQO, DBO e sólidos suspensos (NASRULLAH <i>et al.</i> , 2012).	41
Figura 3.27 - Efeito da distância entre os eletrodos na eficiência de remoção do corante Laranja II (DANESHVAR <i>et al.</i> , 2003).	41
Figura 3.28 - Efeito da distância entre eletrodos na remoção de Tartrazina usando eletrodos de ferro (MODIRSHAHLA <i>et al.</i> , 2007).	42
Figura 3.29 - Efeito da distância entre eletrodos na eficiência de remoção de cor e consumo energético em um efluente têxtil utilizando eletrodos de ferro; densidade de corrente = 112,5 A/m ² ; C ₀ = 50 mg/l; pH = 5,35; t = 5 min; (DANESHVAR <i>et al.</i> , 2007).	43
Figura 3.30 - Influência da distância entre eletrodos na eficiência da eletrocoagulação; Corrente = 7A; eletrodos de alumínio (SANCHEZ-CALVO <i>et al.</i> , 2003).	43
Figura 3.31 - Efeito do tipo de eletrólito na remoção de Cr ⁶⁺ (ABER <i>et al.</i> , 2009).	45
Figura 3.32 - Fração de Cr ⁶⁺ reduzida a Cr ³⁺ ao longo do tempo com diferentes concentrações de NaCl e H ₂ SO ₄ (ARROYO, 2009).	45
Figura 3.33 - Efeito da concentração de NaCl na eficiência da eletrocoagulação (BENSADOK, 2011).	46
Figura 3.34 - Efeito da concentração do eletrólito suporte na remoção de carbono orgânico total (YAVUZ, 2007).	47
Figura 3.35 - Efeito da condutividade na eficiência de remoção de cor (KOBYA, 2006b).	48
Figura 3.36 - Efeito da concentração de NaCl na eficiência de remoção do corante Tartrazina (MODIRSHAHLA <i>et al.</i> , 2007).	48
Figura 3.37 - Influência do eletrólito suporte na eletrocoagulação. (□) 3000 mg Na ₂ SO ₄ dm ⁻³ e (♦) 3000 mg NaCl dm ⁻³ (CAÑIZARES <i>et al.</i> , 2007).	49
Figura 3.38 - Efeito da corrente no percentual de remoção de óleo. Tempo de processo 40 min; concentração de óleo 1050 mg/L (HOSNY, 1996).	50

Figura 3.39 - Efeito da densidade de corrente no percentual de remoção de óleo. Concentração de óleo 1000 mg/dm ³ ; tempo de flotação 40 min; concentração de NaCl 3,5% (BEN MANSOUR; CHALBI, 2006).....	50
Figura 3.40 - Efeito da concentração de sal na remoção de óleo para 50 mg/L de concentração de óleo (BANDE <i>et al.</i> , 2008).....	51
Figura 3.41 - Efeito da concentração de sal na remoção de óleo para 100 mg/L de concentração de óleo (BANDE <i>et al.</i> , 2008).....	51
Figura 3.42 - Influência do pH na concentração de alumínio gerado no processo eletroquímico (CAÑIZARES <i>et al.</i> , 2005).....	53
Figura 3.43 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção de Tartrazina usando eletrodos de ferro (MODIRSHAHLA <i>et al.</i> , 2007).....	53
Figura 3.44 - Eficiência de remoção de DQO para eletrodos de ferro e alumínio (AKYOL, 2012).....	54
Figura 3.45 - Eficiência de remoção de COT para eletrodos de ferro e alumínio (AKYOL, 2012).....	54
Figura 3.46 - Efeito do tempo de eletrocoagulação na eficiência de remoção de cor utilizando eletrodos de ferro; densidade de corrente = 112,5 A/m ² ; C ₀ = 50 mg/L; pH = 5,35; t = 5 min (DANESHVAR <i>et al.</i> , 2007).....	56
Figura 3.47 - Efeito do tempo de eletrocoagulação na remoção de DQO e turbidez para (a) eletrodos de alumínio e (b) eletrodos de ferro (BAYRAMOGLU <i>et al.</i> , 2004).....	57
Figura 3.48 - Evolução da remoção da DQO com o tempo de reação (ZAROUAL <i>et al.</i> , 2006).....	58
Figura 3.49 - Efeito do tempo de tratamento na remoção de DQO e turbidez (NI'AM <i>et al.</i> , 2007).....	58
Figura 4.1 - Fluxograma de experimentos: determinação do material e da quantidade de eletrodos.	60

Figura 4.2 - Fluxograma de experimentos: quantidade de eletrodos = 2; distância entre eletrodos; corrente aplicada e concentração de NaCl.....	60
Figura 4.3 - Aspecto físico do efluente investigado, armazenado em um béquer de 2 L.....	61
Figura 4.4 - Análise termogravimétrica do efluente.....	62
Figura 4.5 - Fluxo de geração do efluente investigado como gerado e tratado na planta industrial.....	64
Figura 4.6 - Fluxograma de experimentos de eletrocoagulação realizados neste trabalho.	65
Figura 4.7 - Montagem do reator utilizado nos experimentos de eletrocoagulação.....	66
Figura 5.1 - Efluente resultante do uso de eletrodos de aço comum (a) e efluente resultante do uso de eletrodos de alumínio (b).....	70
Figura 5.2 - Identificação dos pares de eletrodo em um sistema com 6 eletrodos.	71
Figura 5.3 - Efeito da densidade de corrente aplicada na redução da DQO. Concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 1 cm.....	72
Figura 5.4 - Efeito da densidade de corrente na remoção de COT. Concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 1cm.....	73
Figura 5.5 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO. Concentração de NaCl = 4 g/L e 8g/L, d = 10 mm e quantidade de eletrodos = 2.....	74
Figura 5.6 - Perda de massa de alumínio em diferentes concentrações de cloreto.....	75
Figura 5.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o efluente bruto, 1 g/L e 10 g/L. .	76
Figura 5.8 - Variação do potencial no anodo com relação a um eletrodo de calomelano saturado durante a reação. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$, d = 10 mm e 2 eletrodos.	78
Figura 5.9 - Variação do potencial no cátodo com relação a um eletrodo de calomelano saturado durante a reação. $J = 0,094 \text{ A/cm}^2$, d = 10 mm e 2 eletrodos.	78
Figura 5.10 - Efeito da densidade de corrente sobre a diminuição da DQO em d = 20 mm....	79
Figura 5.11 - Efeito da densidade de corrente sobre a DQO usando $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$ e distância entre eletrodos de 10 e 20 mm.....	80

Figura 5.12 - Aspecto físico ao final do experimento de eletrocoagulação realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm ²	81
Figura 5.13 - Detalhe do aspecto físico do efluente ao final do experimento de eletrocoagulação realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm ²	81
Figura 5.14 - Efluente final após filtração. O experimento foi realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm ²	82
Figura 5.15 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase sólida, basicamente grafite, separada do efluente por eletrocoagulação, após secagem em estufa a 110°C.....	82
Figura 5.16 - Difratoograma de Raios X da fase sólida separada por eletrocoagulação do efluente após	83
Figura 5.17 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO em diferentes concentrações de NaCl. d = 10 mm e quantidade de eletrodos = 2.....	84
Figura 5.18 - Efeito da densidade de corrente no COT em diferentes concentrações de NaCl. d = 20 mm e quantidade de eletrodos = 2.....	85
Figura 5.19 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. J = 188 mA/cm ² e 2 eletrodos.....	86
Figura 5.20 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. J = 94 mA/cm ² e 2 eletrodos.....	87
Figura 5.21 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. J = 47 mA/cm ² e 2 eletrodos.....	87
Figura 5.22 - Efeito da distância entre os eletrodos no carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. J = 188 mA/cm ² e 2 eletrodos.....	88

Figura 5.23 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção do carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	89
Figura 5.24 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção do carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	89
Figura 5.25 - Processo de eletrocoagulação do efluente de lubrificante de forjaria. (a) 4 minutos de reação (b) 14 minutos de reação. Quantidade de eletrodos = 2; $[\text{NaCl}] = 10 \text{ g/L}$; densidade de corrente = 188 mA/cm^2 ; distância entre eletrodos = 20 mm.	90
Figura 5.26 - Final do processo de eletrocoagulação do efluente de lubrificante de forjaria após 30 min. Quantidade de eletrodos = 2; concentração de $\text{NaCl} = 10 \text{ g/L}$; densidade de corrente = 188 mA/cm^2 ; distância entre eletrodos = 20 mm.	90
Figura 5.27 - Efeito do eletrólito suporte na DQO em diferentes distâncias entre os eletrodos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.....	91
Figura 5.28 - Efeito da concentração do eletrólito suporte na dissolução do alumínio em diferentes distâncias entre eletrodos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	92
Figura 5.29 - Variação do potencial da célula em diferentes distâncias entre eletrodos. $\text{NaCl} = 2 \text{ g/L}$; 2 eletrodos e $J = 47 \text{ mA/cm}^2$	93
Figura 5.30 - Variação do potencial da célula com o tempo. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$ e 2 eletrodos.	94
Figura 5.31 - Mudanças na condutividade do sistema com o aumento da concentração de cloretos.	94
Figura 5.32 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	95
Figura 5.33 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	95
Figura 5.34 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.	96

Figura 5.35 - Taxas de remoção de DQO para $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ em diferentes concentrações de cloreto e distâncias entre os eletrodos.....96

Figura 5.36 - Desestabilização da emulsão óleo-água: compressão da dupla camada elétrica a partir da introdução de NaCl e Al^{3+} no sistema. A porção azul do modelo representa a fase aquosa da emulsão, a amarela representa a fase oleosa e a preta representa o grafite.97

Figura 5.37 - Mecanismo de eletrocoagulação proposto para o sistema investigado.....99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Estudos realizados utilizando eletrocoagulação como tratamento de efluente	4
Tabela 3.1 - Resultados comparativos entre materiais de eletrodos (LIÑARES-HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2009).....	25
Tabela 3.2 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção após 60 min de eletrólise. Densidade de corrente = 100 A/m ² ; Concentração de óleo = 4vol.% (SANCHEZ-CALVO <i>et al.</i> , 2003).....	55
Tabela 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas do lubrificante.....	61
Tabela 4.2 - Características físico-químicas do lubrificante utilizado no processo de forjamento.....	61
Tabela 4.3 - Características do efluente bruto proveniente do processo de forjamento.....	62
Tabela 4.4 - Análise por fluorescência de raios X do efluente bruto.	63
Tabela 5.1 - Diferença de potencial verificada nos experimentos de eletrocoagulação realizados com 6 eletrodos com montagem bipolar para $J = 188 \text{ mA/cm}^2$	71
Tabela 5.2 - Quantidades teórica e medida de alumínio dissolvido em diferentes densidades de corrente e concentração de NaCl.	74
Tabela 5.3 - Concentração de cloretos presentes no efluente após tratamento.	77
Tabela 5.4 - Desvio padrão para DQO em $d = 20 \text{ mm}$	79
Tabela 5.5 - Desvio padrão das medidas de DQO em $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$	80
Tabela 5.6 - Análise química elementar da fase sólida separada do efluente por eletrocoagulação, após secagem em estufa a 110°C.	83
Tabela 5.7 - Análise química por FRX da fração sólida retirada do efluente após eletrocoagulação.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

F	constante de Faraday;
N	número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
e	carga do elétron ;
m	massa dissolvida no eletrodo;
M	massa molar relativa do eletrodo;
i	corrente;
t	tempo;
z	número de elétrons;
E	potencial no equilíbrio;
EC	eletrocoagulação;
E_0	potencial padrão;
R	constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal/mol.K}$);
T	temperatura (K);
a	atividade;
d	distância entre eletrodos;
J	densidade de corrente;
k	condutividade;
η	sobrepotencial;
η_k	sobrepotencial cinético;
η_m	sobrepotencial devido à transferência de massa;
η_r	sobrepotencial devido à resistência da solução
V	tensão;
R	resistência elétrica;
ρ	resistividade elétrica
$DLVO$	teoria da físico-química de superfície Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

G	energia livre interfacial;
γ	tensão interfacial;
A	área interfacial total da fase dispersa, área superficial do eletrodo.
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio

RESUMO

No presente trabalho, é avaliada a aplicabilidade da eletrocoagulação como meio de tratamento de um efluente bruto de lubrificante de forjaria com 14% de óleo. Para tanto, foram testados aço comum e alumínio como materiais dos eletrodos, tipos de montagem do sistema (tanto monopolar quanto bipolar) e quantidades diferentes de eletrodos – 2 e 6 eletrodos. Uma vez que a condutividade do efluente era baixa, menor do que 3 mS/cm) foi utilizado NaCl como eletrólito suporte nas seguintes concentrações: 1; 2; 4; 8 e 10 g/L. Para determinar a melhor dosagem do metal do eletrodo, foram aplicadas diferentes correntes que resultaram nas densidades de corrente de 47; 94 e 188 mA/cm². Para este sistema em escala de laboratório, o ganho de tempo de processo com o uso de 6 eletrodos não foi significativo quando comparado com o sistema de 2 eletrodos devido ao seu maior gasto energético. Nos experimentos realizados, a maior densidade de corrente aplicada resultou em melhores taxas de remoção de DQO e COT, provavelmente devido à maior quantidade de alumínio disponível para formar agentes coagulantes. Foi possível utilizar, a técnica, que é comumente utilizada em efluentes com condutividade moderada a alta em um efluente com baixa condutividade e quebrar a emulsão, separando o grafite em todos os experimentos realizados. Além disso todas as condições testadas apresentaram redução da DQO acima de 90%. Os parâmetros operacionais que proporcionaram os melhores resultados foram distância entre os eletrodos de 10 mm, concentração de NaCl igual a 8 g/L e densidade de corrente de 188 mA/cm².

ABSTRACT

In the present study the applicability of electrocoagulation (EC) as treatment process for a forging lubricant effluent with 14% of oil was investigated. In order to do this, plain carbon steel and aluminum were tested as electrode material, system arrangements types (monopolar and bipolar) and different electrode quantities – 2 and 6. Once the effluent conductivity was low (less than 3 mS/cm), NaCl was used as supporting electrolyte in the following concentrations: 1; 2; 4; 8 e 10 g/L. In order to determine the best metal dose, different currents were applied which resulted in current densities of 47; 94 and 188 mA/cm². To this bench scale system, the improvements in process duration using 6 electrodes instead of 2 was not significant because of its energy consumption is much higher. In these experiments, the higher current density resulted in the best removal rated of COD and TOC, probably due to higher aluminum availability to form precipitates. It was possible to use a technique, which is commonly used in aqueous effluents that have medium to high conductivity, on an effluent with low conductivity in order to break the emulsion and separate the graphite. This result was achieved in all the experiments carried out, besides that, all the tested conditions presented a COD reduction higher than 90%. The operational parameters that have given the best results were electrode distance of 10 mm, NaCl concentration of 8 g/L and current density equal to 188 mA/cm².

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial é essencial para o desenvolvimento econômico da Sociedade. O desafio atual é congrega-se seu crescimento com práticas sustentáveis, principalmente nos países em desenvolvimento, que nem sempre dispõem das tecnologias mais modernas e/ou de recursos para adquiri-las. No Brasil, dentre as atividades que contribuem para o crescimento econômico está a cadeia automotiva na qual está inserida a indústria metal-mecânica, que também é uma das maiores geradoras de efluentes.

A indústria de transformação mecânica, particularmente forjamento a quente e a morno de metais ferrosos e não ferrosos, laminação e trefilação para produção de tubos, utiliza largamente lubrificantes grafitados, geralmente uma emulsão de óleo em água contendo grafite ultra fino, em seus processos produtivos. Via de regra, as atividades de forjamento a morno e a quente geram uma grande quantidade de efluentes e, no caso específico do efluente estudado neste trabalho, são gerados, em média, 115.000 litros de efluentes/mês.

Um dos pontos principais que devem ser observados em relação à legislação ambiental é o gerenciamento e disposição dos resíduos gerados. De forma a minimizar ou evitar problemas, sejam ecológicos ou toxicológicos, oriundos da disposição dos mesmos no meio ambiente, é necessário tratá-los adequadamente. Em virtude disso, legislações bastante restritivas vêm sendo impostas no Brasil pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

Uma vez que a política ambiental brasileira vem se tornando mais severa, estabelecendo concentrações cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido impelidas a melhorar seus processos de modo a remover elementos prejudiciais e, conseqüentemente, adequar-se à Resolução Nº 357 do CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (BRASIL, 2005), e à Resolução Nº 430 do CONAMA que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). Portanto, o tratamento dos resíduos industriais

líquidos ganha extrema relevância, pois em muitos casos é o item de maior dificuldade e necessidade de controle em um sistema de gestão ambiental.

Efluente oleoso é o termo utilizado para descrever todos os efluentes que apresentem teores de óleos e graxas, além de outros materiais em suspensão e substâncias dissolvidas como detergentes, sais, metais pesados, entre outros. De forma a serem atendidos os padrões ambientais de descarte estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes e/ou características necessárias para reuso da água, o tratamento deste tipo de efluente pode vir a ser uma operação com um grau de complexidade bastante alto (GONZALES, 2008)

Águas oleosas têm composição extremamente variada e dependente de sua origem. Os teores de óleo podem variar de aproximadamente 50ppm até valores próximos a 50%. Não obstante, percentuais variando entre 1 e 15% são mais usuais. Há cinco maneiras nas quais o óleo pode existir em água, sendo eles: i) livre; ii) mecanicamente disperso; iii) quimicamente emulsificado; iv) dissolvido; v) aderido à superfícies de partículas (FREESTONE; TABAKIN, 1975¹ *apud* RANGEL 2008).

Óleo livre é o que se separa prontamente da água em condição de repouso e é o tipo removido com mais facilidade. Dispersões mecanicamente emulsificadas ou quimicamente emulsificadas contêm gotículas de óleo estabilizadas com diâmetros que variam de micrômetros a frações de milímetros. A diferença entre ambas é que a primeira é estabilizada apenas por forças elétricas, e na segunda são utilizados agentes emulsificantes. Como resultado, este óleo é muito mais difícil de ser separado da água. Óleo "dissolvido" inclui o que é dissolvido no sentido químico, além do óleo disperso em gotículas tão finas que os métodos físicos não são capazes de separá-lo. A remoção desse tipo de óleo requer técnicas mais sofisticadas e é considerada uma etapa de tratamento avançada. Quando há óleo aderido às superfícies de outras partículas, o produto é denominado sólido molhado por óleo e sua remoção ocorre com a remoção dos sólidos em suspensão (RANGEL, 2008).

O tratamento de efluentes industriais envolve processos para retirar contaminantes gerados durante a fabricação. De acordo com Crespilho e Rezende (2004), a escolha do método do tratamento está diretamente associada ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional e às características do processo. O tipo de tratamento pode ser físico, químico, físico-químico ou biológico, podendo ser empregado sozinho ou combinado, dependendo do tipo de efluente e do requisito de tratamento (DI BERNARDO, 2005). Além disso, um

¹ FREESTONE, F.J.; TABAKIN, R.B.; **Review of U.S. Environmental Protection Agency Research in Oil-Water Separation Technology.** Wat. Sew. Works (1978), p.74.

efluente pode ser submetido a pelo menos um entre três tratamentos: primário, secundário e terciário.

Em se tratando de efluentes oleosos, o tratamento primário consiste na remoção do óleo livre e/ou mecanicamente disperso e sólidos facilmente sedimentáveis. Este tipo de tratamento comumente utiliza separação física, que beneficia diferenças de densidade. O tratamento secundário é empregado para tratar emulsões estabilizadas química ou mecanicamente e, para tanto, necessita da quebra da emulsão. Tratamentos terciários são utilizados quando se faz necessário remover baixas concentrações de óleo solúvel ou finamente disperso de modo que se obtenha um efluente muito limpo (RANGEL, 2008).

Uma vez que o óleo esteja emulsionado, o efluente não poderá ser tratado apenas utilizando métodos físicos, devendo ser utilizados tratamentos químicos. A desestabilização química ocorrerá pela adição de agentes coagulantes, que promoverão a quebra da emulsão a partir da redução da carga superficial das gotas, causando sua coalescência e, conseqüentemente, separar-se-ão em duas fases distintas, aquosa e oleosa, por sedimentação ou flotação. Inúmeros processos foram descritos na literatura para tratar efluentes oleosos sendo mais frequentemente citados a desestabilização química, desestabilização eletroquímica e a ultrafiltração. Os processos biológicos, embora menos onerosos, são pouco utilizados uma vez que contêm biocidas (CAÑIZARES *et al.*, 2007; GONZALES, 2008).

As indústrias utilizam, tradicionalmente, o tratamento físico-químico, utilizando modificação do *pH* e coagulação dos contaminantes para tratamento dos seus efluentes. A coagulação química comumente utiliza sais de alumínio e/ou ferro para promover a coagulação dos contaminantes e sua posterior eliminação por decantação ou flotação. Contudo, os tratamentos físico-químicos tradicionais utilizam uma grande quantidade de reagentes químicos, que muitas vezes oferecem riscos à segurança de quem os manuseia, como é o caso de ácidos e bases fortes, geram grande quantidade de lodo e, por isso, têm um custo bastante elevado.

Nesse sentido, novos processos devem ser estudados e aplicados no tratamento dos efluentes industriais de forma a mitigar o impacto ambiental gerado, o risco oferecido à saúde das pessoas que operam o processo e o custo associado. Nos últimos 15 anos, o estudo do uso da eletrocoagulação no tratamento de efluentes, incluindo os efluentes industriais oleosos, vem se intensificando, como mostra a Tabela 1.1. Para corroborar com esses dados, a Figura 1.1(a) mostra a quantidade de artigos relacionados à eletrocoagulação por ano no portal ScienceDirect e a Figura 1.1(b) a quantidade de artigos relacionada especificamente com o

tratamento de efluentes, porém não foram encontradas publicações sobre a utilização de eletrocoagulação/eletroflotação para efluentes oleosos contendo grafite.

Tabela 1.1 - Estudos realizados utilizando eletrocoagulação como tratamento de efluente

Tipo de Efluente	Autor(es)	Ano
Abatedouro Avícola	Marconato <i>et al.</i>	1998
Restaurante	Chen <i>et al.</i>	2000
Têxtil	Kobyas <i>et al.</i>	2003
Processamento de Coco	Crespilho <i>et al.</i>	2004
Abatedouro Avícola	Kobyas <i>et al.</i>	2005
Doméstico	Lin <i>et al.</i>	2005
Remoção de Cd	Bazrafshan <i>et al.</i>	2006
Produção de batata frita	Kobyas <i>et al.</i>	2006
Abatedouro Avícola	Schoenhals	2006
Têxtil	Zaroual <i>et al.</i>	2006
Curtime	Babu <i>et al.</i>	2007
Remoção de coloides	Cañizares <i>et al.</i>	2007
Têxtil	Cañizares <i>et al.</i>	2007
Remoção de Sólidos Suspensos	Ni'am <i>et al.</i>	2007
Pigmentos ácidos	Arslan-Alaton <i>et al.</i>	2008
Poluentes Orgânicos	Asselin <i>et al.</i>	2008
Remoção de Cr ⁶⁺	Bazrafshan <i>et al.</i>	2008
Fluidos de corte	Bensadok <i>et al.</i>	2008
Emulsões de óleo em água	Cañizares <i>et al.</i>	2008
Remoção de Ca ₂ F e CaCl ₂	Hu <i>et al.</i>	2008
Doméstico	Kurt <i>et al.</i>	2008
Remoção de Cr ⁶⁺	Arroyo <i>et al.</i>	2009
Remoção de Fenol	Abdelwahab <i>et al.</i>	2009
Remoção de As	Balasubramanian <i>et al.</i>	2009
Refinaria de Biodiesel	Chavalparit <i>et al.</i>	2009
Refinaria de Petróleo	El-Naas <i>et al.</i>	2009
Remoção de Cr ⁶⁺	Mouedhen <i>et al.</i>	2009
Refinaria de Óleo Vegetal	Tezcan Um <i>et al.</i>	2009
Azul ácido 113	Chithra & Balasubramanian	2010
Lixiviado de Aterro Sanitário	Jotin & Ibrahim	2010
Refinaria de Petróleo	Martínez-Delgado <i>et al.</i>	2010
Emulsões de óleo em água	González & Torem	2010
Remoção de Cu, Cr e Ni	Akbal & Camci	2011
Indústria de Laticínios	Bensadok <i>et al.</i>	2011
Remoção de Corante Têxtil	Chafi <i>et al.</i>	2011
Remoção de Ni, Cu, Zn e Cr	Dermentzis <i>et al.</i>	2011
Remoção de As	Lacasa <i>et al.</i>	2011a
Remoção de Nitratos	Lacasa <i>et al.</i>	2011b
Remoção de Fosfatos	Lacasa <i>et al.</i>	2011c
Remoção de Sr	Murthy & Parmar	2011
Municipal	Saleem <i>et al.</i>	2011
Portuário	Sekman <i>et al.</i>	2011
Remoção de Cu	Theodoro <i>et al.</i>	2011
Remoção de As	Zodi <i>et al.</i>	2011
Esgoto	Nasrullah <i>et al.</i>	2012
Têxtil (Azul CA)	Vinodha <i>et al.</i>	2012
Industrial	Zongo <i>et al.</i>	2012
Remoção de Boro	Vasudevan <i>et al.</i>	2013
Remoção de Corante Têxtil	Zodi <i>et al.</i>	2013

A eficácia e eficiência de um processo de tratamento de um efluente, a partir do conhecimento de suas características químicas, físicas e físico-químicas, requerem o domínio da relação entre os parâmetros de processo e o produto final desse tratamento. É nesse contexto que se insere este trabalho, considerando a eletrocoagulação e sua potencial aplicabilidade no tratamento de um efluente de forjaria que contém um lubrificante oleoso à base de grafite e tem geração média mensal de 115.000 litros. Esse efluente é atualmente é tratado mediante um processo físico-químico tradicional que dura, em média, 48h desde o início do tratamento até seu descarte na lagoa de aeração.

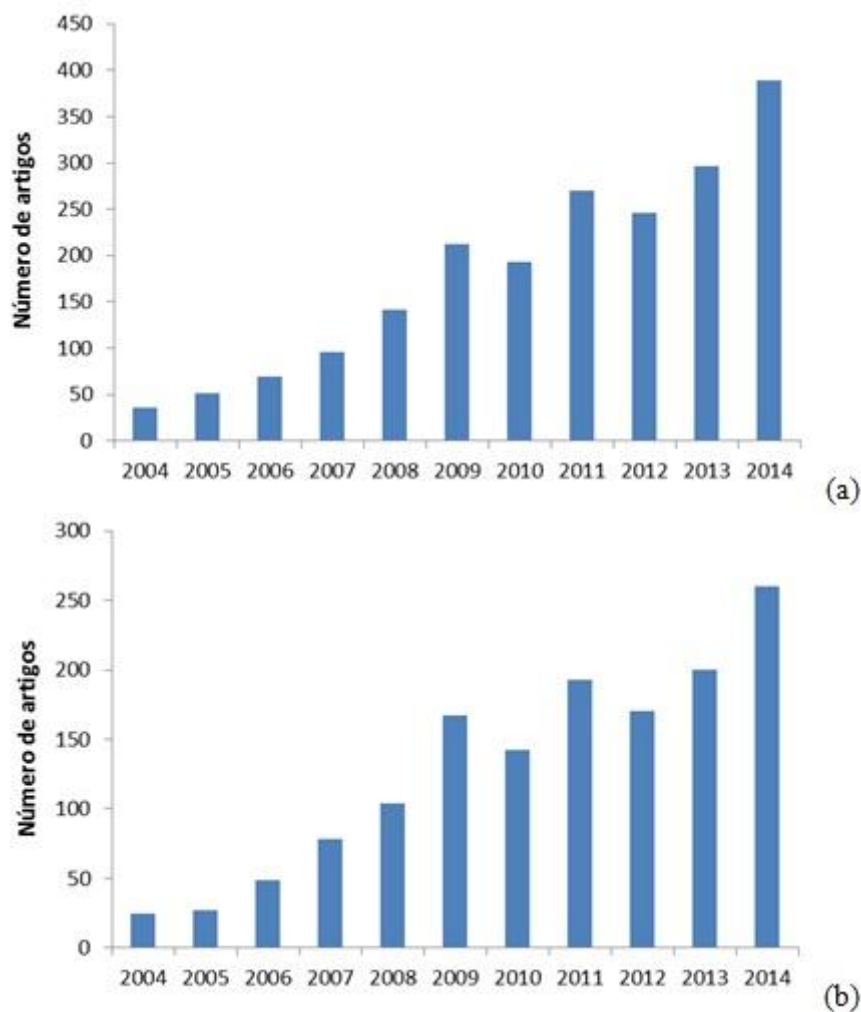


Figura 1.1 - Quantidade de artigos sobre eletrocoagulação no portal ScienceDirect entre 2004 e 2014 (pesquisa realizada em novembro de 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar a utilização do processo de eletrocoagulação para tratamento de um efluente bruto de lubrificante de forjaria, constituído de uma emulsão de óleo em água, contendo grafite, e caracterizar o efluente tratado quanto à remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente trabalho, procurou-se abordar os itens mais relevantes do ponto de vista tecnológico:

- Realizar a separação do grafite do efluente;
- Realizar a caracterização química, física e físico-química do efluente;
- Estudar os parâmetros ótimos no processo de eletrocoagulação, tais como tipo de eletrodo, distância entre eletrodos, concentração do eletrólito suporte (NaCl), densidade de corrente aplicada, número de eletrodos e montagem do sistema (monopolar ou bipolar) sobre a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMULSÕES

Uma emulsão consiste na dispersão de um líquido imiscível ou parcialmente miscível em outro sob a forma de gotículas, com diâmetros entre 0,1 e 20 μm , por meio de forças elétricas e/ou reagentes químicos de modo que a tensão interfacial entre ambos seja reduzida até a estabilidade (SHAW, 1975; CAÑIZARES *et al.*, 2007; RANGEL, 2008; GONZALES, 2008). Macroscopicamente, a emulsão parece ser um líquido homogêneo, mesmo que a mistura seja realmente um sistema heterogêneo. Por sua vez, uma emulsão é composta por inúmeras micelas, que são as unidades básicas que compõem esse sistema (DICKINSON, 1992). Com relação ao sistema água-óleo, podem ser consideradas duas emulsões: uma de água em óleo, na qual a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua ou uma de óleo em água, onde o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua (RANGEL, 2008).

3.2 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

A propriedade física mais importante de uma emulsão é provavelmente sua estabilidade. O tempo necessário para ocorrer a separação de fases (desestabilização) varia de poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação da mesma. A dispersão das gotículas de óleo em uma matriz aquosa faz com que haja um aumento na energia interfacial do sistema, o que torna as emulsões sistemas termodinamicamente instáveis com relação à separação de suas fases. Para preparar emulsões razoavelmente estáveis, é necessária a presença de um terceiro componente - um agente emulsionante (SHAW, 1975). Por sua vez, o agente emulsionante deve possuir uma região hidrofóbica, isto é, uma região apolar, e uma região hidrofílica, de forma que a mesma seja capaz de formar uma ponte estável entre as fases óleo (apolar) e água (polar), unindo-as de forma íntima e estável. As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam respectivamente uma representação típica de uma emulsão (estabilidade do sistema água-óleo) e uma micela.



Figura 3.1 - Típica representação de uma emulsão (GONZALES, 2008).

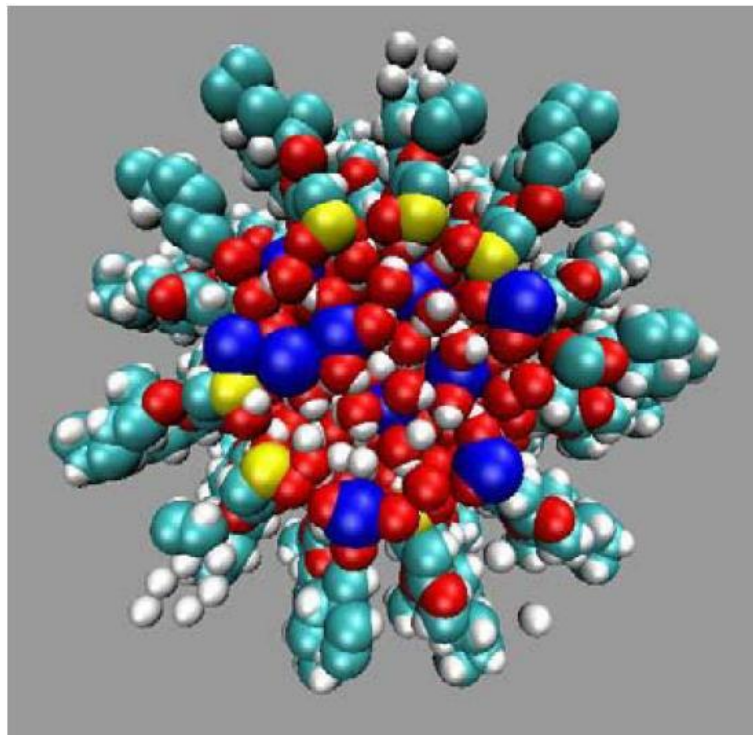


Figura 3.2 - Formação da micela (GONZALES, 2008).

Em uma dispersão, a área interfacial da fase dispersa aumenta consideravelmente quando comparada com aquela da fase contínua. Considerando a energia livre de formação, dada pela equação de Gibbs (Equação 3.1):

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde G é a energia livre interfacial, γ é a tensão interfacial e A é a área interfacial total da fase dispersa.

O aumento na área interfacial resulta em um sistema termodinamicamente instável que tenderá a reverter-se em um sistema com fases separadas de forma a minimizar a área e, conseqüentemente, a energia livre. As gotas dispersas farão um esforço para agruparem-se de modo a reduzir a área superficial, o que eventualmente poderá resultar em destruição da emulsão. Logo, para minimizar este efeito e garantir a estabilidade de uma emulsão, é necessário o uso de um terceiro agente, chamado agente emulsificante.

Três tipos de agentes emulsificantes são utilizados: i) agentes superficialmente ativos; ii) compostos que ocorrem naturalmente e iii) sólidos finamente divididos. Os compostos superficialmente ativos são os emulsificadores mais comumente utilizados. Eles podem ser iônicos ou não-iônicos e estabilizam as gotículas dispersas adsorvendo-se fortemente na interface óleo-água.

Os agentes emulsificantes de ocorrência natural, os quais incluem proteínas, gomas, amidos e derivados dessas substâncias, também estabilizam emulsões pela adsorção sobre a interface óleo-água. Por causa de suas naturezas macromoleculares e suas multiplicidades de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, eles podem ser mantidos fortemente e produzir emulsões muito estáveis. Sólidos finamente divididos prendem-se à interface óleo-água pelas forças de tensão superficial e ajudam a estabilizar emulsões pela formação de uma monocamada protetora ao redor de gotículas dispersas.

As exigências para que uma estabilização seja estável são que os sólidos apresentem tamanho de partículas muito menor do que as gotículas de óleo e um ângulo de contato substancial na fronteira óleo-água-sólido. Essa última é para assegurar que sólidos acumulem-se na interface óleo água e não entrem nas fases óleo ou água. Uma diversidade de materiais diferentes pode ser utilizada, incluindo argilas, sílica pulverizada e sais básicos de metais.

Quando dois líquidos puros imiscíveis são misturados vigorosamente, eles formarão uma dispersão. Entretanto, quando a mistura for interrompida, as gotículas dispersas terão uma tendência a recombinarem-se devido à instabilidade termodinâmica do sistema. Para formar uma emulsão, é necessário adicionar um agente emulsificante, que proverá estabilidade. Apesar disso, no sentido termodinâmico, uma emulsão nunca é totalmente estável e as gotículas tenderão sempre a recombinarem-se. Logo, a estabilidade de uma emulsão pode ser definida como sua capacidade de sobrepujar as forças que levam à recombinação das gotículas (RANGEL, 2008).

3.3 MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

Para quebrar uma emulsão, é necessário que as forças elétricas repulsivas sobre as gotículas de óleo sejam neutralizadas e/ou que a efetividade do agente emulsificante presente seja eliminada. Inúmeras técnicas químicas, físicas ou elétricas podem ser empregadas para quebrar emulsões óleo-água e separar o óleo emulsificado.

Os métodos de desestabilização química e eletroquímica envolvem a adição de agentes coagulantes, que promovem a quebra da emulsão devido à redução da carga superficial das gotículas provocando o coalescimento das gotículas de óleo e a subsequente separação das fases aquosa e oleosa, por meio de sedimentação convencional ou flotação.

Os tratamentos mais comumente empregados para efluentes contendo emulsões são: desestabilização química (coagulação convencional), desestabilização eletroquímica (eletrocoagulação) e ultrafiltração.

A desemulsificação química é o método mais empregado e, normalmente, inclui acidificação e/ou coagulação seguida por floculação (TABAKIN *et al.*, 1978² *apud* RANGEL, 2008; MAGDICH, 1988). Dentre as opções disponíveis para quebra química de emulsões óleo-água, o processo ácido-alumínio é o mais utilizado. Nele, o valor de pH é levado para o intervalo de 2 a 4 através da acidificação do meio (normalmente utilizando ácido sulfúrico), o que promove a desestabilização e separação da maioria das gotículas. O óleo livre pode então ser removido por espumação. Após, é adicionado Al_2SO_4 como coagulante e cal ou soda cáustica são adicionados para levar o pH para a zona neutra de forma a formar um precipitado insolúvel de alumínio que aprisiona o óleo residual, sendo este então removido por meio de outras técnicas de separação gravimétrica (RANGEL, 2008).

Outro tipo de desemulsificação química é a que utiliza um polímero catiônico ao invés de um ácido e um sal de alumínio. O polímero catiônico é responsável por neutralizar as cargas superficiais das gotículas de óleo estáveis, que são normalmente carregadas negativamente. Polímeros catiônicos são efetivos sobre um vasto intervalo de pH, minimizando a necessidade dos ajustes do pH. O alumínio é normalmente adicionado após a adição do polímero para remover gotículas de óleo residuais como no processo ácido-

² TABAKIN, R.B.; TRATTER, RB.; CHEREMINSINOFF, P.N.; **Oil/Water Separation Technology: The options available, part one.** Conference on Prevention and Control of Oil Pollution (1975), San Francisco, p.437.

alumínio. Uma grande vantagem de ambas as técnicas acima explicitadas é a capacidade de manusear elevados teores de sólidos (GAMBHIR, 1983³ *apud* RANGEL, 2008).

Há três processos envolvidos na desestabilização de emulsões: coagulação, floculação e coalescimento. A coagulação ocorre após a remoção da barreira energética, ou seja, após a neutralização das cargas que repelem as gotículas umas das outras. Após ocorrer este fenômeno, têm lugar os outros dois, primeiramente a floculação, quando as gotículas aproximam-se e formam agregados, mas ainda mantendo suas identidades, e posteriormente o coalescimento, onde os agregados de gotículas formam gotas simples, porém maiores. A floculação é uma etapa que envolve forças de longo alcance e movimento browniano e o coalescimento envolve forças de curto alcance e interações filme-filme (BENSADOK, 2008; BECHER⁴, 1965 *apud* RANGEL, 2008).

O mecanismo de coagulação-floculação dos contaminantes presentes em águas residuárias ou efluentes industriais vai depender do tipo de coagulante utilizado, a fim de que seja obtida água tratada para fins domésticos, industriais ou então atender à legislação para o caso de lançamento no meio ambiente. A coagulação resulta da ação individual ou combinada de quatro mecanismos: compressão da camada difusa, adsorção-neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes (DI BERNARDO, 2005).

3.3.1 Compressão da Camada Difusa

Quando um eletrólito simples, por exemplo, NaCl, que não tenha características de hidrólise ou adsorção, for adicionado em um sistema coloidal, ele provocará um aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a esfera de influência das partículas, levando à sua aglomeração. Altas concentrações de íons positivos e negativos (elevada força iônica) na água aumentam o número de íons na camada difusa que, para continuar eletricamente neutra, necessita reduzir seu volume, ou seja, diminuir sua espessura de forma que as forças de van der Waals sejam dominantes e assim eliminar a estabilização eletrostática.

³ GAMBHIR, F.P.; **Resource Recovery-Oil from Sludge**, 38th Purdue Industrial Waster Conference, Lafayette, IN, 23. 1983

⁴ BECHER, P.; **Emulsions: Theory and Practice**, 2nd Edition, New York, Reinhold, 1965

Duas considerações devem ser feitas a respeito deste fenômeno: i) a quantidade de eletrólito para desestabilizar é independente da concentração de coloides; e ii) uma vez desestabilizadas, as partículas coloidais não têm a possibilidade de reversão de cargas (WIMMER, 2007; RANGEL, 2008).

3.3.2 Adsorção e Neutralização de Cargas

É um mecanismo bastante importante quando o tratamento do efluente é realizado por filtração, pois as partículas serão retidas no meio filtrante, já que este mecanismo não forma flocos grandes e sim partículas desestabilizadas (RANGEL, 2008; THEODORO, 2010).

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante, coloide e solvente em todas as combinações possíveis: i) coagulante-coloide; ii) coagulante-solvente; e iii) coagulante-solvente (DI BERNARDO, 2005; RANGEL, 2008). Durante a dissociação/dissolução do coagulante, o cátion neutraliza a carga negativa do coloide. Isto ocorre na fase em que o floco ainda não é visível e pode ser chamado de microfoco, o qual retém a carga positiva na faixa ácida devido à adsorção de H^+ (ECKENFELDER, 1989). Considerando especificamente espécies hidrolisadas de alumínio, ferro ou polímeros catiônicos, pode ocorrer adsorção específica, que é causada pela interação entre o coagulante e o coloide (WIMMER, 2007).

3.3.3 Varredura

O mecanismo de varredura é caracterizado pela adição de altas dosagens de coagulante. No caso de ser utilizado alumínio ou ferro, são formados $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ sob algumas de condições de pH e concentração de íons. Esses agentes coagulantes envolvem as partículas coloidais, promovendo a coagulação com a formação de flocos maiores que os formados por mecanismos de adsorção e neutralização de cargas, que sedimentam ou flutam mais rapidamente.

3.3.4 Adsorção e Formação de Pontes

É o mecanismo observado quando são utilizados polímeros de cadeias moleculares grandes (massa molar $> 10^6$). Estes polímeros atuam como coagulantes na medida em que

possuem sítios ionizáveis ao longo da cadeia e formam pontes entre a superfície que estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO, 2005).

3.4 COAGULAÇÃO

A coagulação torna possível a sedimentação de partículas em suspensão que não sedimentam naturalmente devido ao seu tamanho submicrométrico (0,1nm - 1nm) a partir de sua desestabilização. Essa desestabilização é obtida a partir da adição de espécies carregadas com carga oposta àquela do coloide (BENSADOK, 2008; WIMMER, 2007).

De acordo com Merma (2008), o termo **coagulação** é usado em diferentes formas, e, geralmente, significa a desestabilização de uma dispersão pela adição de agentes químicos. Segundo a teoria conhecida como Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), a coagulação é uma aglomeração de partículas quando as forças de van de Waals são maiores que as de repulsão eletrostática devido à sua diminuição. Metcalf e Eddy (2003) expõem que a coagulação é o processo de desestabilização de partículas coloidais de modo que a partir das colisões entre estas ocorra o crescimento da partícula. Azevedo Netto (1976) comenta que, além das colisões, para que ocorra a união de partículas coloidais é necessária a redução do potencial zeta e adição de produtos químicos que auxiliam na formação de aglomerados.

Quando as forças de repulsão são maiores que as de atração, um sistema coloidal é estável e não ocorre aglomeração. A energia potencial de repulsão será tanto maior quanto menor a distância das partículas. Quando a energia de atração entre as partículas for maior, ocorrerá a interação entre elas. Para baixa concentração iônica no meio, a energia resultante é a de repulsão, e esta terá um valor máximo chamado barreira de energia (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

A barreira de energia tem origem na dupla camada elétrica, que é a região onde, em uma partícula coloidal, podem ocorrer a concentração e a distribuição das cargas. O modelo proposto pela Figura 3.3 permite entender os fenômenos que ocorrem na camada difusa da dupla camada elétrica.

O conceito de potencial zeta deriva da teoria da camada dupla aplicada a coloides hidrofóbicos, onde uma cobertura de cátions é atraída para a partícula negativamente carregada por atração eletrostática. Esta zona de íons positivos é referida como camada compacta e é cercada por uma camada de íons contrários chamada camada difusa. O potencial zeta é a medida do potencial elétrico de uma partícula em movimento livre dentro de um

líquido. Ele é função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade. Ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade de uma partícula sob a ação de um campo elétrico. Pode-se dizer, então, que o processo de coagulação é limitado pela presença do potencial zeta e que ocorre à medida que este é reduzido (SENA, 2005; AZEVEDO NETTO, 1976).

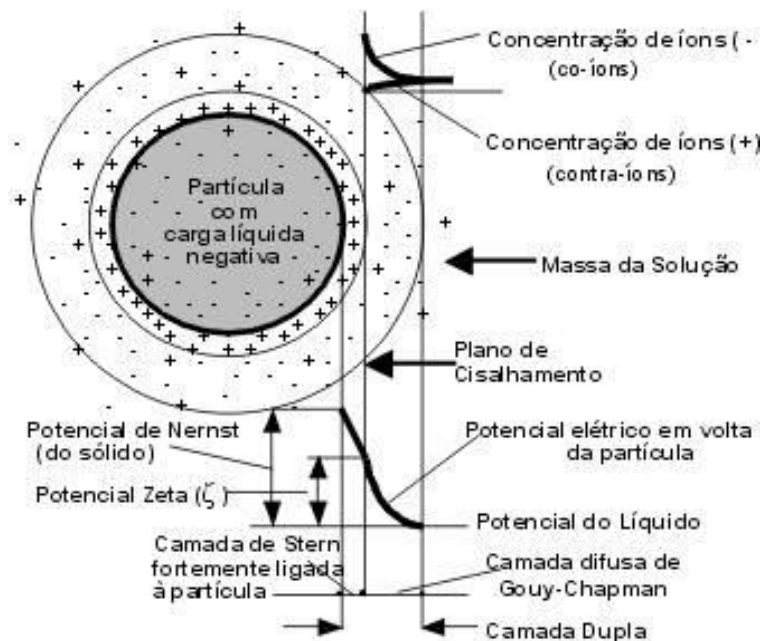


Figura 3.3 - Representação da Configuração da Dupla Camada Elétrica
 (http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalheid=58, acessado em 21.08.2013).

A introdução de um eletrólito estranho e de carga contrária aumenta a densidade de carga da camada difusa, além de diminuir seu tamanho, ocasionando a coagulação das espécies. Desta forma, quando a concentração iônica é relativamente elevada, ocorrem aumentos na concentração de íons na camada difusa, que para permanecer neutra, tem seu volume reduzido para que as forças de van der Waals sejam predominantes em relação às forças eletrostáticas de repulsão (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Na coagulação, que tanto pode ser química pela adição de sais inorgânicos, quanto eletroquímica através da dissolução eletrolítica de um ânodo (CAÑIZARES *et al.*, 2008), foi verificado que seu efeito depende da valência do íon carregado com carga elétrica contrária àquela das partículas coloidais, logo, quando maior a carga do íon, maior será sua capacidade de coagulação. Isso justifica o uso de íons de alta valência Fe^{3+} e Al^{3+} , principalmente em sistemas onde a água é a fase contínua, já que a hidrólise decorrente da presença de tais íons

na água causa variações em características físico-químicas como pH e condutividade elétrica (MOTA, 2011).

No caso de emulsões de óleo em água, os coagulantes promovem a quebra da emulsão devido à redução da carga superficial das gotículas de óleo, causando a coalescência das mesmas e a subsequente separação das fases aquosa e oleosa através da separação convencional ou flotação por ar dissolvido (CAÑIZARES *et al.*, 2008). De acordo com Dickinson (1992), o principal mecanismo de desestabilização é a ligação das moléculas adsorvidas a mais de uma gotícula de óleo ao mesmo tempo (floculação por pontes ou *bridge flocculation*).

A desestabilização também pode ser obtida através do mecanismo de floculação por esgotamento (*depletion flocculation*), que causa uma atração fraca entre as gotículas de óleo. O primeiro mecanismo normalmente envolve espécies eletricamente carregadas como reagentes, uma vez que estas podem combinar-se com sítios ativos carregados com carga oposta à sua, devido às forças de atração eletrostática. Adicionalmente à floculação por pontes das macromoléculas, alguns autores reportam a eliminação do óleo emulsificado presente em efluentes pelas propriedades adsorventes de hidróxidos metálicos (especialmente Fe^{3+} e Al^{3+}), que formam núcleos de partículas e ao redor deles são formadas camadas de cátions e ânions. O núcleo em conjunto com a camada de adsorção forma uma partícula de hidróxido metálico que possui carga residual positiva e tem uma grande habilidade para adsorver em gotículas de óleo (CAÑIZARES *et al.*, 2008).

Observa-se que a coagulação é a resultante de dois fenômenos diferentes, sendo o primeiro químico, onde ocorrem as reações do coagulante com a água e, conseqüentemente a formação das espécies hidrolisadas carregadas positivamente, as quais dependem da concentração do metal e pH final; e o segundo, essencialmente físico, quando ocorre o transporte das espécies hidrolisadas para que haja interação destas com as impurezas presentes no efluente (WIMMER, 2007).

Métodos baseados nos princípios da coagulação são largamente utilizados devido ao seu amplo espectro de atuação e custos operacionais relativamente baixos. São utilizados para remover sólidos em suspensão e dividem-se em duas classes: i) coagulação com sedimentação, onde as impurezas depositam-se no fundo do reator e o efluente tratado é retirado pela parte superior; e ii) coagulação com flotação, onde as impurezas são removidas pela parte superior do reator e o efluente removido pela parte inferior (DI BERNARDO,

2005; CRESPILO; REZENDE, 2004). A seleção do método é feita em função das características do efluente e parâmetros operacionais (CRESPILO; REZENDE, 2004).

3.5 ELETROCOAGULAÇÃO

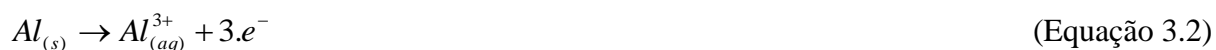
Entre as técnicas eletroquímicas empregadas em tratamento de efluentes, a eletrocoagulação (EC) vem sendo utilizada a nível industrial e tem demonstrado um desempenho superior em relação a técnicas tradicionais, eliminando sólidos, óleos e graxas, além de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em suspensão, que podem ser floculados a partir dos efluentes (ARROYO, 2011; JIMENEZ, 2011). Utiliza-se também a eletrocoagulação para eliminação de metais pesados como cromo hexavalente e cádmio de efluentes municipais e industriais.

A principal diferença entre a coagulação química e a eletrocoagulação reside na maneira como é obtido o íon do coagulante, já que na EC os íons são doados por um eletrodo de sacrifício e na coagulação química sua obtenção é feita através da adição de sais como, por exemplo, sulfato de alumínio (HOLT, 2002; JIMENEZ, 2011).

A eletrocoagulação é um método eletroquímico simples e eficaz para tratar efluentes de origens diversas devido a seus diversos benefícios, que incluem versatilidade, rendimento, segurança e baixo custo operacional, quando comparado a métodos tradicionais (ARROYO, 2011). Na EC, os agentes coagulantes são gerados pela oxidação de um ânodo de sacrifício, geralmente de alumínio ou ferro, que se dissolve a partir da aplicação de uma diferença de potencial ou aplicação de corrente, produzindo íons dos referidos metais e já que a reação se dá em um sistema aquoso, é verificada, no cátodo, a evolução de hidrogênio, de acordo com as Equações 3.2 a 3.4.

Reações Anódicas:

- Ânodo de Alumínio

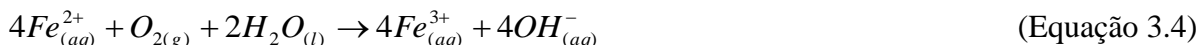


É importante ressaltar que, quando o alumínio é utilizado como ânodo de sacrifício, a formação polinuclear de partículas alumínio-hidroxila é um processo gradual, que envolve um mecanismo de desprotonação-desidratação. Logo, ao invés de haver evolução de oxigênio no ânodo observa-se a formação de hidróxidos deste metal.

- Ânodo de Ferro



Em meio neutro ou básico, os íons Fe^{2+} se oxidam a Fe^{3+} pela reação ocasião do oxigênio dissolvido no meio, conforme a Equação 3.5:



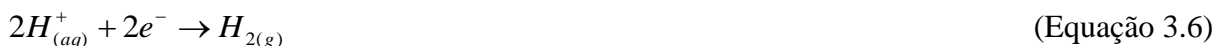
A reação resulta na formação do hidróxido de ferro, que é insolúvel e age como coagulante.

Reações Catódicas:

- Em meio neutro ou básico



- Em meio ácido



De acordo com Rodriguez et al (2007), a evolução de hidrogênio no cátodo aumenta o pH da solução, o que leva à hidrólise e condensação de $Al(H_2O)_6^{3+}$ que também contribuirá para a flotação dos poluentes presentes no efluente.

O mecanismo da EC depende das propriedades físicas e químicas do meio, especialmente da condutividade, assim como pH, tamanho de partículas e concentração das espécies que também desempenham papel fundamental no processo (ARROYO, 2011).

Além da geração de espécies coagulantes no reator, outros processos de grande importância para a EC também ocorrem, conforme as Equações 3.2; 3.3 e 3.4 e a Figura 3.4. A consequência dessa geração de íons é um perfil de pH entre os eletrodos, que favorecerá o aparecimento de diferentes espécies químicas no reator a partir das espécies geradas eletroquimicamente no ânodo. De acordo com Rajeshwar e Ibañez (1997) e Mollah *et al.* (2001), é este perfil de pH o responsável pelo uso de menores quantidades de alumínio ou ferro eletrogerado para um mesmo rendimento, quando comparado com o processo convencional (coagulação química utilizando sais).

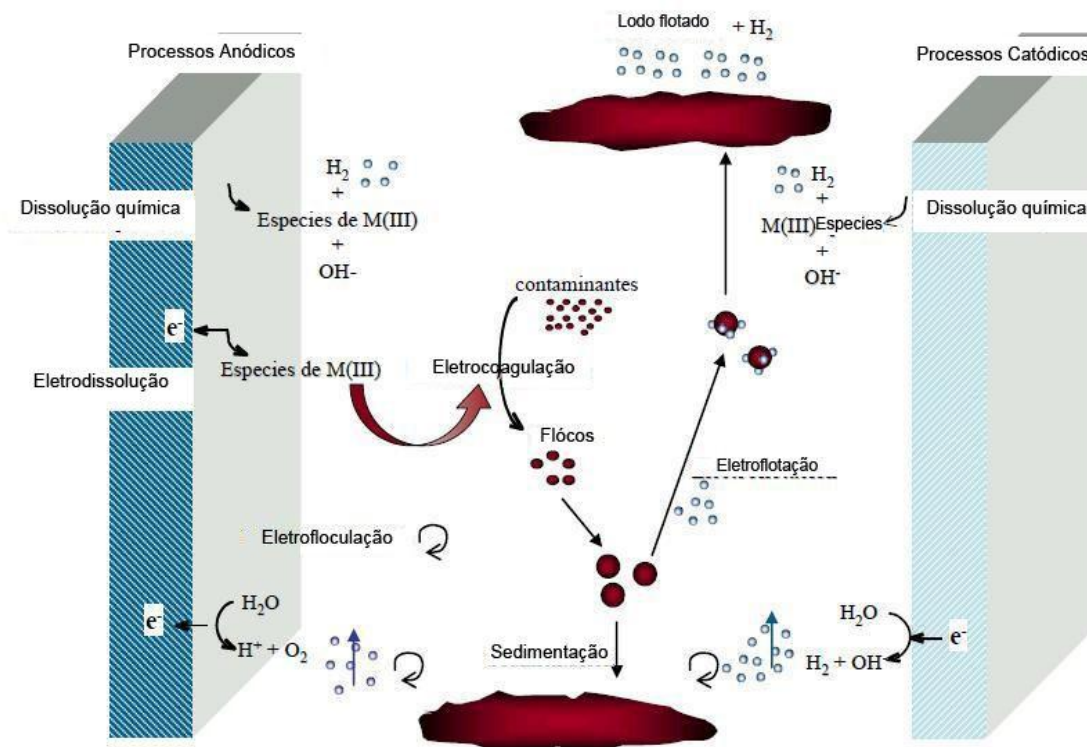


Figura 3.4 - Processos envolvidos em um reator de eletrocoagulação (JIMENEZ, 2011).

Pode-se distinguir quatro macroetapas em um processo de eletrocoagulação (MOLLAH, 2004; ARROYO, 2011; JIMENEZ, 2011):

- i. Dissolução do ânodo e hidrólise das espécies metálicas geradas;
- ii. Desestabilização dos contaminantes da suspensão e quebra da emulsão;
 - a. Compressão da camada difusa ao redor da espécie carregada devido à interação com os íons gerados no ânodo;
 - b. Neutralização da carga da espécie iônica presente no efluente pelos íons de carga contrária gerados no ânodo, que reduzem a repulsão eletrostática da partícula até que predominem as forças de van der Waals, causando a coagulação. Neste processo é obtida uma carga líquida igual a zero.
- iii. Agregação das fases para formação de flocos;
- iv. Remoção por sedimentação ou flotação.

Quando em solução aquosa, todos os metais encontram-se hidratados até certo ponto, logo é possível pensar em capas de hidratação em torno do íon metálico, sendo a primeira em contato com o íon central e as demais em torno desta (JIMENEZ, 2011). As moléculas desta capa de água mais interior podem estar polarizadas, devido à carga do íon metálico, o que

poderá levar à perda de um ou mais prótons em algumas moléculas de água (em função do pH da solução), que leva à substituição progressiva das mesmas por íons OH⁻.

Genericamente, é possível observar a sequência de reações de um íon metálico trivalente, como Al³⁺ ou Fe³⁺, sabendo-se que a capa de hidratação primária é composta de 6 moléculas de água em coordenação octaédrica (RICHENS, 1997⁵ *apud* JIMENEZ, 2011), mostrada nas Equações 3.7 a 3.11, onde foram suprimidas as moléculas de hidratação:



É sabido que a química aquosa dos íons de alumínio e ferro é bastante complexa, uma vez que as espécies mostradas nas Equações 3.7 a 3.11 podem se combinar e formar espécies de peso molecular mais elevado, chamados oligômeros quando seu peso molecular é intermediário – dímeros ou trímeros – ou polímeros quando o peso molecular é mais elevado. Porém, para baixas concentrações de metal – sistemas diluídos – pode-se ignorar a formação destas espécies de peso molecular elevado e considerar apenas as espécies monoméricas, que são formadas à medida que o pH aumenta na sequência de reações químicas mostradas nas Equações 3.7 a 3.11. Tanto o hidróxido de alumínio quanto o de ferro têm solubilidade muito baixa, portanto, o precipitado gerado em pH próximo de 7 é amorfo e de grande importância na coagulação. De acordo com Mollah (2004), esses hidróxidos ou poli-hidróxidos formados têm grande afinidade pelas partículas dispersas e, por terem carga contrária, possibilitam a coagulação.

Os diagramas de especiação dos metais são particularmente importantes no entendimento das espécies formadas em cada faixa de pH (Figuras 3.5 e 3.6).

⁵ RICHENS, D.T.; **The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements**, Chichester, John Wiley e Sons, 1997, 604p.

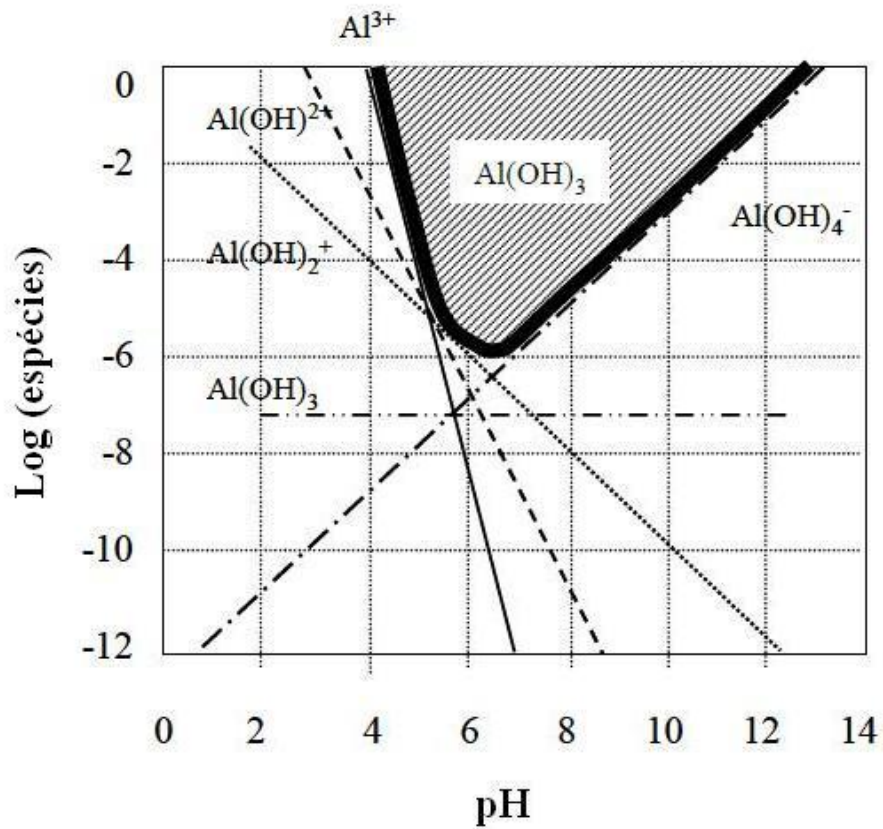


Figura 3.5 - Diagrama de especiação do alumínio em equilíbrio com o hidróxido amorfo (JIMENEZ, 2011).

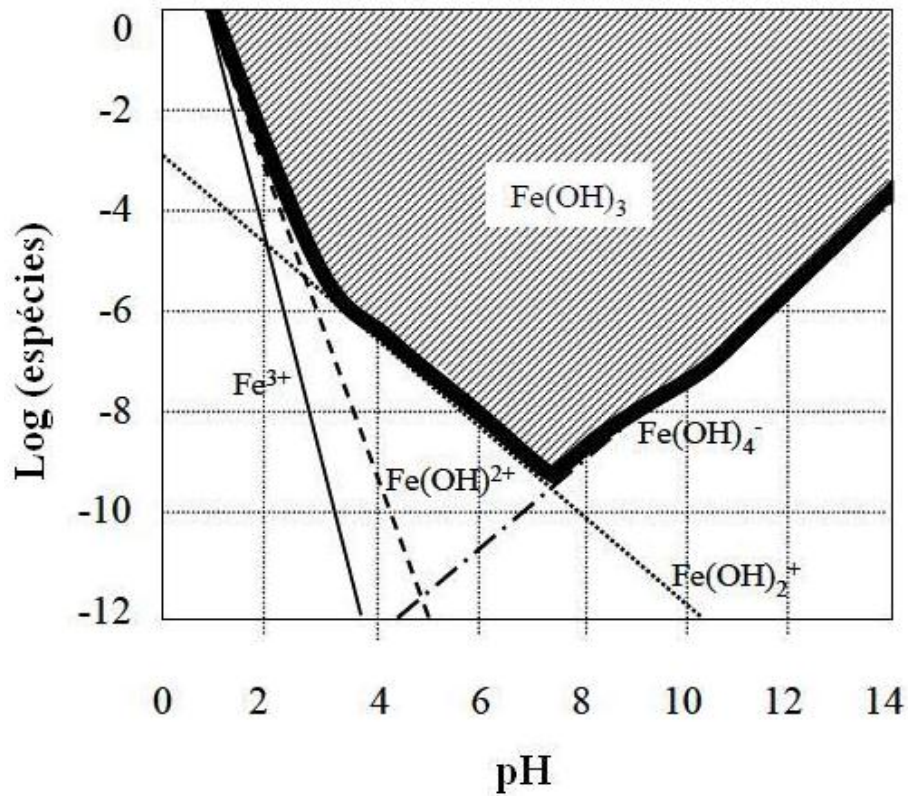


Figura 3.6 - Diagrama de especiação do ferro em equilíbrio com o hidróxido amorfo (JIMENEZ, 2011).

É possível verificar nas duas figuras que em $\text{pH} < 7$ predominam espécies monoméricas com carga positiva e em pH alcalino as espécies dominantes são as que possuem carga negativa. Em pH neutro ($\text{pH} \sim 7$), observa-se a formação dos agentes coagulantes insolúveis dos hidróxidos metálicos correspondentes. Também é possível verificar que a zona de formação do precipitado de hidróxido de ferro é maior do que a do alumínio, pois sua solubilidade é menor.

O cátion metálico gerado no ânodo de sacrifício reage com os íons hidroxila produzidos no cátodo, formando as espécies mostradas nos diagramas de especiação das Figuras 3.5 e 3.6. A geração destes produtos hidrolisados com carga positiva atua na neutralização das cargas dos coloides – negativos – e, após há a incorporação de impurezas no precipitado amorfo formado. Ambos mecanismos dependem do pH e da quantidade de coagulante presente.

Segundo os estudos de Cañizares *et al.* (2007) feitos com eletrodos de alumínio, para valores de $\text{pH} < 5$ e $\text{pH} > 9$ não foi verificada quebra de emulsão e, nesta faixa observa-se a presença de cátions de alumínio-hidroxila e agentes coagulantes amorfos de hidróxido de alumínio. Fora destes valores, as espécies que atuam na desestabilização das emulsões são os cátions monoméricos Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ em pH ácido e o ânion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ em pH alcalino.

As espécies de alumínio monomérico presentes na solução dependem da faixa de pH e da concentração de metal (α), conforme diagrama de distribuição das espécies da Figura 3.7.

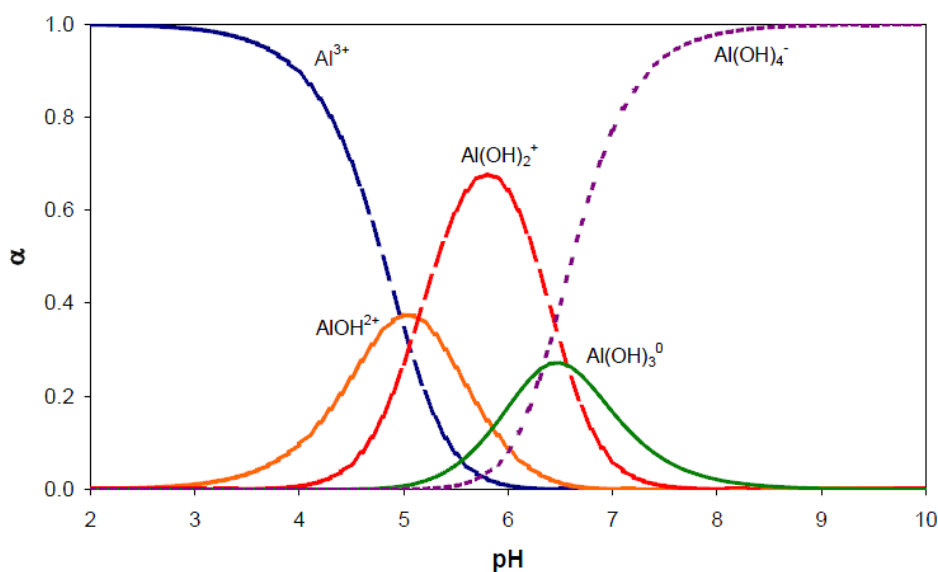


Figura 3.7 - Diagrama de Distribuição de Al-H₂O considerando apenas espécies mononucleares (HOLT, 2006).

Os flocos recém formados de hidróxido de alumínio são amorfos e têm grande área superficial, o que tem grande valia para uma rápida adsorção de coloides (WIMMER, 2007). A polimerização do $Al(OH)_3$ é dada pela reação da Equação 3.12.



Esses hidróxidos polimerizados são removidos através de sedimentação ou flotação por H_2 .

3.5.1 Tipos de Reator

Um reator de eletrocoagulação mais simples é composto de um cátodo e um ânodo em uma célula eletrolítica. Quando há mais de um par de eletrodos, diferentes tipos de reator e arranjos de eletrodos podem ser utilizados. O tipo de conexão dos eletrodos pode ser em série ou em paralelo e os eletrodos monopolares ou bipolares, dependendo de como estes estão ligados na fonte.

Segundo Mollah *et al.* (2001), a conexão em série de eletrodos necessita de uma tensão mais elevada para uma dada corrente, uma vez que quando conectados dessa forma os eletrodos têm resistência mais elevada, mas a corrente em todos é a mesma. Nesta montagem, os eletrodos externos estão ligados na fonte e os internos estão conectados um ao outro, contudo, sem estarem ligados ao eletrodos exteriores. Quando ligados em paralelo, a corrente é dividida igualmente entre todos os eletrodos, uma vez que todos estão conectados à fonte.

A ligação monopolar consiste em todos os eletrodos estarem apenas positiva ou negativamente carregados. Por outro lado, na ligação bipolar, somente os eletrodos mais externos estarão ligados na fonte, sendo monopolares, e os demais estão localizados entre ambos e polarizados por indução, sem estarem conectados à fonte ou aos eletrodos monopolares. Neste tipo de ligação, uma face do eletrodo está carregada com carga positiva e a outra com carga negativa (MOLLAH *et al.*, 2001). As Figuras 3.8 a 3.10 apresentam os diferentes tipos de montagem de reatores.

No trabalho de Asselin *et al.* (2008), foram estudadas duas condições de montagem do sistema, bipolar e monopolar. A configuração monopolar, sob as mesmas condições que a bipolar, consumiu uma quantidade muito menor de energia elétrica (1,72–16,3 kWh/m³ contra 3,96–52,0 kWh/m³).

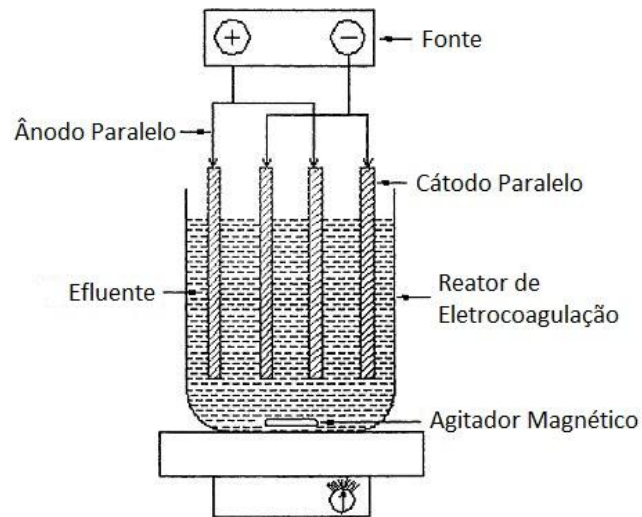


Figura 3.8 - Eletrodos monopolares com conexão em paralelo (MOLLAH *et al.*, 2001).

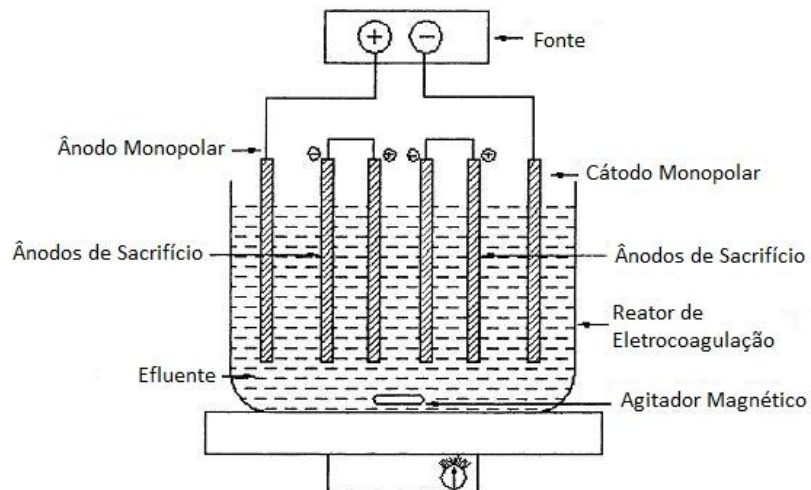


Figura 3.9 - Eletrodos monopolares conectados em série (MOLLAH *et al.*, 2001).

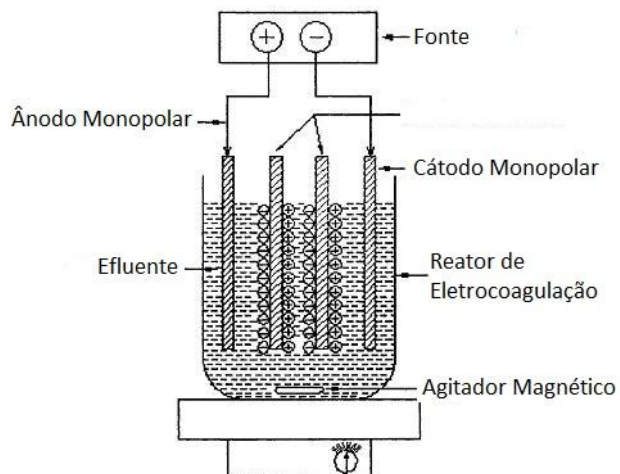


Figura 3.10 - Eletrodos bipolares com conexão em paralelo (MOLLAH *et al.*, 2001).

Por exemplo, para a intensidade de corrente de 1,0A, usando eletrodos de Fe, o consumo de energia elétrica no arranjo bipolar foi de 30,6 kWh/m³ (com a adição de eletrólito) em comparação a apenas 1,72 kWh/m³ para a configuração monopolar. Da mesma forma, para os eletrodos de alumínio com a mesma corrente de 1,0 A, a configuração bipolar consumiu 34,4 kWh/m³ (com adição de eletrólito suporte) enquanto o sistema monopolar consumiu apenas 1,99 kWh/m³, um consumo 17 a 18 vezes menor. As diferenças podem ser atribuídas aos diferentes potenciais entre os eletrodos, pois em um sistema em paralelo (configuração monopolar), a diferença de potencial é equivalente à uma célula simples e, em um sistema em série, como a configuração bipolar, a diferença de potencial é maior devido à maior resistência imposta pelo sistema.

Para a intensidade de corrente de 1,0 A, a tensão média variou entre 2,0 e 2,3V na configuração monopolar, enquanto na configuração bipolar a tensão variou entre 34,7 e 39,0 V. Apesar da maior condutividade elétrica do efluente na configuração bipolar (861-862 $\mu\text{S/cm}$), devido à adição de Na₂SO₄ como eletrólito suporte, a diferença de potencial foi três vezes maior do que na configuração monopolar sem adição de eletrólito (670-685 $\mu\text{S/cm}$). Além disso, a configuração monopolar produziu uma menor quantidade de lodo do que a configuração bipolar (ASSELIN *et al.*, 2008).

3.5.2 Parâmetros que afetam a Eletrocoagulação

3.5.2.1 Material dos Eletrodos

Comumente, são utilizados como ânodos, os eletrodos de Al ou Fe. O mesmo material pode ser utilizado no ânodo e no cátodo. De acordo com Holt (2002), podem ser utilizados aço inox ou platina para cátodo inerte. Além de proporcionar bons resultados na coagulação de poluentes, a preferência pelo uso de alumínio ou ferro nos reatores de eletrocoagulação se dá pela facilidade em sua obtenção e baixo custo. O tipo de material utilizado não deve ser tóxico para o meio ambiente e para a saúde humana.

É possível observar na Figura 3.11 que o eletrodo de ferro é mais eficiente do que o de alumínio em 30 minutos de eletrocoagulação, uma vez que a eficiência de remoção atingida pelo Al é apenas 0,15. É sabido que os íons Al³⁺ liberados no ânodo não são eficientes em reduzir o Cr⁶⁺ a Cr³⁺, logo pode-se concluir que a redução eletroquímica dos íons de cromo pelo Fe²⁺ liberado pelo ânodo é a etapa determinante da remoção e, a maior parte do Cr⁶⁺ é reduzida pelo Fe²⁺. Também é possível verificar que a remoção do cromo total é praticamente

igual á remoção do Cr^{6+} , o que leva à conclusão de que o Cr^{3+} é praticamente todo removido da solução e eficientemente (co)precipitado com os hidróxidos metálicos (ABER *et al.*, 2009).

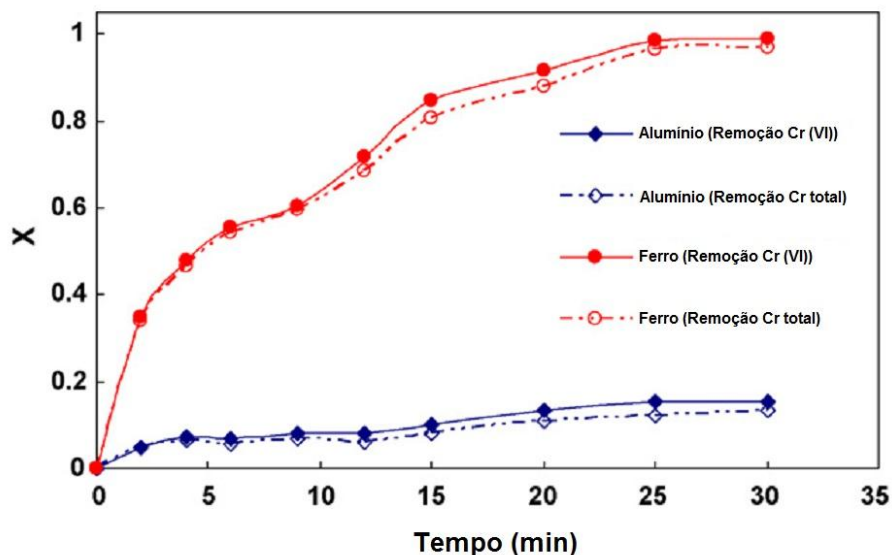


Figura 3.11 - Efeito do material do eletrodo na remoção de Cr^{6+} e cromo total (ABER *et al.*, 2009).

Liñares-Hernández *et al.* (2009) avaliaram a influência do material do eletrodo na remoção da DQO, coliformes fecais totais, cor e turbidez de um efluente industrial bastante complexo proveniente de 144 indústrias diferentes. Foram utilizados eletrodos de alumínio e ferro conforme resultados da Tabela 3.1. Os dois materiais tem resultados praticamente iguais na redução de coliformes fecais totais e turbidez. No entanto, o alumínio é mais eficaz do que o ferro na remoção de cor, e o ferro mais eficaz na remoção de DQO do que o alumínio.

Tabela 3.1 - Resultados comparativos entre materiais de eletrodos (LIÑARES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009).

Parâmetro	Efluente Bruto	Alumínio		Ferro	
		Concentração	Remoção (%)	Concentração	Remoção(%)
DQO (mg/cm^3)	2202	1107	50	660	70
Coliformes Fecais Totais, MPN (mg/dm^3)	$1,1 \times 10^5$	< 3	>99	< 3	>99
Cor (Pt-Co U)	3525	535	85	650	81
Turbidez (NTU)	1975	320	83	388	80

De acordo com a Figura 3.12, Kobyá *et al.* (2003) observaram que no tratamento de efluentes têxteis por eletrocoagulação, os eletrodos de alumínio consomem 67% mais energia

do que os de ferro em uma densidade de corrente de 10 mA/cm² e em uma densidade de corrente de 15 mA/cm² esta diferença chega a 130%. Para densidade de corrente de 8 mA/cm², o consumo de energia é praticamente igual para os dois materiais.

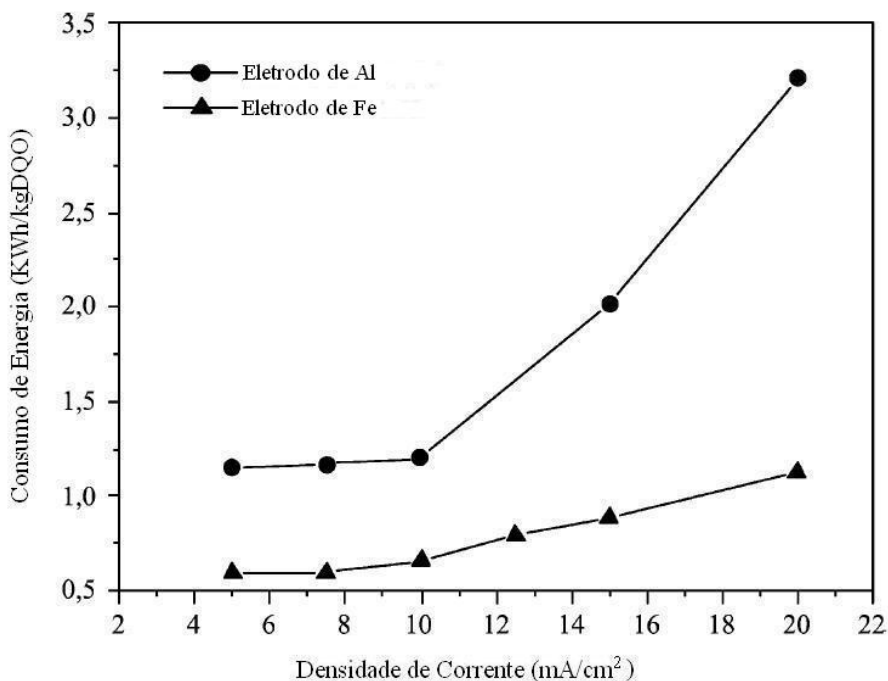


Figura 3.12 - Efeito da densidade de corrente sobre o consumo de energia para eletrodos de alumínio e ferro (KOBYA *et al.*, 2003).

A Figura 3.13 mostra o consumo dos eletrodos de alumínio e ferro aplicando-se diferentes densidades de corrente, observado por Kobya *et al.* (2003), em um efluente têxtil. Em outro trabalho, Kobya *et al.* (2006a) relataram que resultados obtidos para remoção de DQO, turbidez e sólidos suspensos em um efluente oleoso proveniente da manufatura de batatas fritas foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro, conforme a Figura 3.14.

No tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, a redução na concentração de sulfato é maior para eletrodos de alumínio do que para eletrodos de ferro, de acordo com a Figura 3.15, devido basicamente ao fato de que a formação do sulfato de alumínio ser mais rápida do que a do sulfato ferroso e também à sua solubilidade ser menor. A 30°C a solubilidade do alumínio é 400 kg/m³ e a do sulfato ferroso é 600 kg/m³ (EL-NAAS *et al.*, 2009).

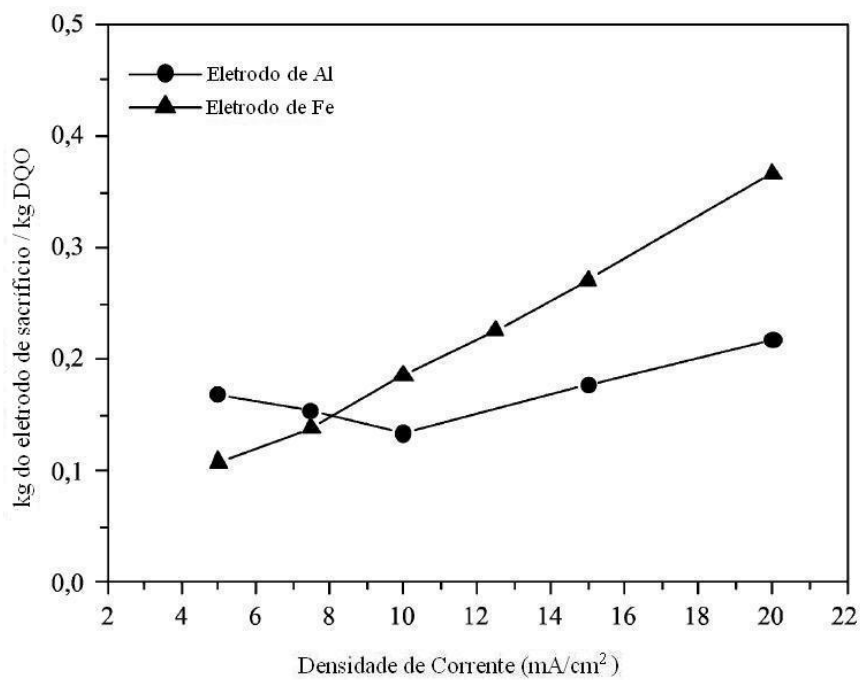


Figura 3.13 - Efeito da densidade de corrente sobre o consumo de eletrodos de alumínio e ferro (KOBAYA *et al.*, 2003).

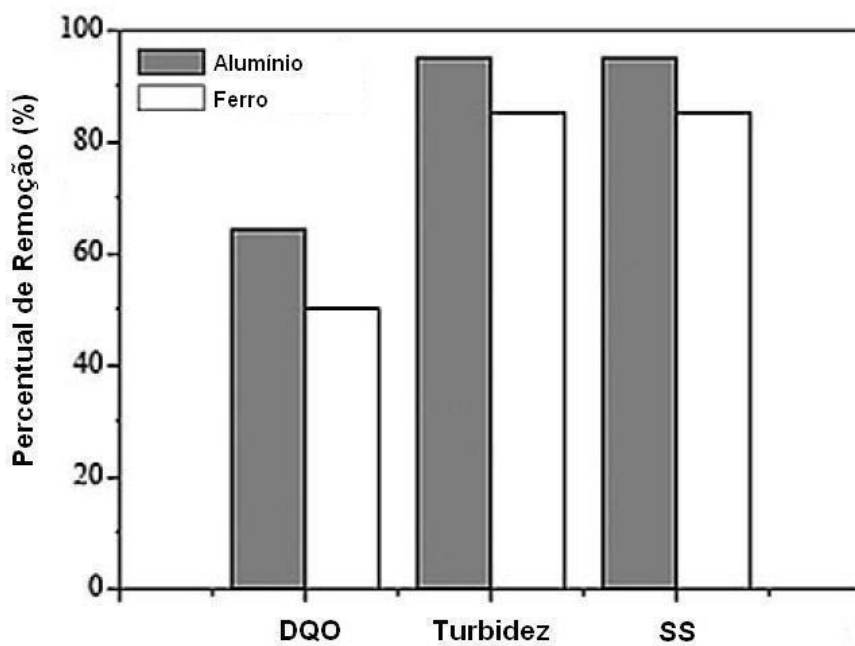


Figura 3.14 - Comparação entre os resultados de eletrodos de alumínio e ferro para remoção de DQO, turbidez e sólidos suspensos (KOBAYA *et al.*, 2006).

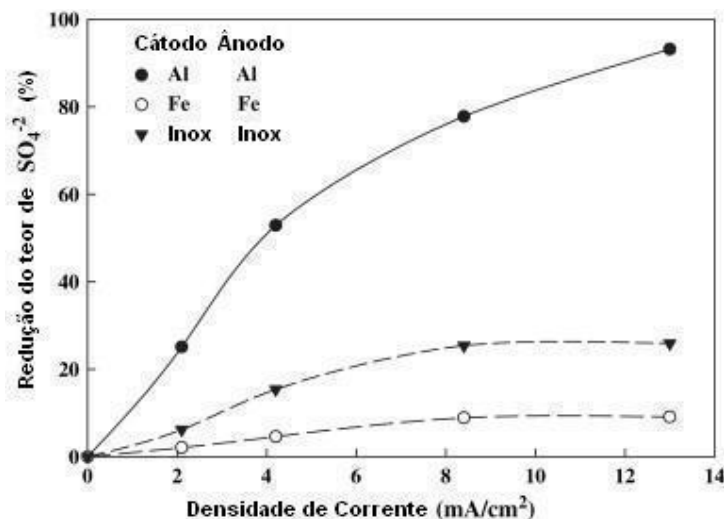


Figura 3.15 - Redução do teor de sulfato com diferentes eletrodos (EL-NAAS *et al.*, 2009).

Gonzales e Torem (2010) estudaram a influência de eletrodos de alumínio e ferro na remoção da DQO e turbidez em efluentes oleosos. Os eletrodos de alumínio foram mais eficientes na remoção de turbidez e DQO do que eletrodos de ferro, já que se observa uma redução de 92,15% na turbidez e de 96,8% na DQO, enquanto é atingida uma redução de 98,4% na turbidez e 94,8% na DQO para eletrodos de ferro somente com 30 min de reação.

Uma vez que as condições de operação da eletrocoagulação são muito particulares para cada efluente, para cada caso, deve ser analisado qual é o material mais adequado para a aplicação. Contudo, para efluentes oleosos, o alumínio se mostra consistentemente mais adequado do que o ferro na remoção dos parâmetros estudados – sólidos suspensos, turbidez, e DQO.

3.5.2.2 Densidade de Corrente

A aplicação de corrente em um reator de eletrocoagulação determina a quantidade de íons coagulantes e gases formados, incluindo o tamanho das bolhas, em cada eletrodo (KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011). A densidade de corrente é a razão entre a corrente aplicada ao sistema pela área de eletrodo exposta ao eletrólito.

$$J = \frac{i}{A} \quad \text{(Equação 3.13)}$$

onde:

$$J = \text{densidade de corrente (A/m}^2\text{)}$$

i = corrente (A)

A = área exposta do eletrodo (m^2)

Martínez (2007) determinou que a densidade de corrente e o pH são os dois parâmetros mais significativos na geração de alumínio eletroquimicamente. Além disso, o tamanho das bolhas geradas também é afetado por este parâmetro.

Gonzales (2008) observou que o aumento na densidade de corrente aumenta a dissolução dos eletrodos levando à formação de uma quantidade maior de agente coagulante, oxigênio e hidrogênio nos eletrodos. Isto leva a um transporte maior de material coagulado e aumento do pH.

Segundo Holt (2005), a densidade de corrente é o parâmetro operacional chave e afeta não só o tempo de resposta do sistema como também o modo dominante de separação do poluente. Colocar o reator em funcionamento na densidade de corrente mais elevada possível, pode não ser o modo mais eficiente, pois a densidade de corrente ótima envolverá uma relação entre os custos operacionais e o uso eficiente do coagulante.

A quantidade de ferro ou alumínio eletrodissolvido aumenta linearmente com o aumento da densidade de corrente. Entretanto, quando são utilizados eletrodos de alumínio, a eficácia da dissolução do metal diminui para valores muito altos deste parâmetro e, a razão para tal ocorrência é a maior importância da oxidação da água no ânodo com o aumento da densidade de corrente.

Altas densidades de correntes permitem que sejam utilizados reatores menores na eletrocoagulação, porém à medida que se aumenta a densidade de corrente, também aumenta o consumo de energia elétrica pela geração paralela de oxigênio e pelo efeito Joule. Logo, o uso de densidades de corrente inferiores a $25 A/m^2$ são recomendadas para que o funcionamento do processo seja adequado (CHEN, 2004).

Existe um valor crítico para a densidade de corrente aplicada e, uma vez atingido este valor, a qualidade do efluente não sofrerá mudanças significativas para outros aumentos na corrente aplicada (CHEN, 2004).

Para valores de densidade de corrente considerados baixos, como por exemplo $0,5 mA/cm^2$, a quantidade de alumínio dissolvido varia apenas com o pH, exceto para pH muito alcalinos, quando a dissolução química deste metal é favorecida. No caso do ferro, o comportamento com relação ao pH é diferente, uma vez que não há formação de camada

passiva como no caso do alumínio e existe apenas a variação na eletrodissolução dos eletrodos (JIMÉNEZ, 2011).

Altas densidades de corrente proporcionam a disponibilidade de uma elevada quantidade de bolhas por segundo e por unidade de área, além de um diâmetro reduzido. Jiménez (2011) observou que o diâmetro médio das bolhas mostra um valor mínimo em uma densidade de corrente de $2,5 \text{ mA/cm}^2$ e Burns *et al.* (1997) observaram que o diâmetro da bolha diminui ao aumentar-se a densidade de corrente apenas para valores menores que 200 A/m^2 . Para valores superiores, não foi observada uma tendência clara à medida que a densidade de corrente cresce e os valores de diâmetro das bolhas estão situados entre 20 e 38 mm. Valores muito altos de densidade de corrente não serão produtivos para o sistema, uma vez que um excesso de bolhas gerará coalescência e diminuirá a probabilidade de colisão entre estas e as partículas desestabilizadas, reduzindo a eficiência da remoção dos contaminantes.

A seleção da densidade de corrente deve ser feita junto com outros parâmetros de operação tais como, pH e temperatura, de forma a assegurar uma alta eficiência de corrente. Para um eletrodo de alumínio, a eficiência de corrente pode ser da ordem de 120%-140% enquanto para eletrodos de ferro a eficiência é da ordem de 100%. Este valor acima de 100% observado para o alumínio é atribuído à corrosão por pites especialmente, quando da presença de íons cloreto em solução (CHEN, 2004).

A Figura 3.16 mostra a eficiência de remoção do Cr^{6+} em função do tempo de reação para diferentes densidades de corrente nos estudos de Aber *et al.* (2009). Como mostram os resultados obtidos, a eficiência de remoção aumenta com o aumento da densidade de corrente e do tempo de eletrólise. Em 30 min de eletrocoagulação, a eficiência de remoção aumenta de 0,39 para 0,99 quando a densidade de corrente passa de 12 A/m^2 para 75 A/m^2 . Além disso, aumentando-se o tempo de 9 min para 30 min a eficiência da remoção de cromo aumenta de 0,55 para 0,99 em uma densidade de corrente de 50 A/m^2 . Em outras palavras, aumentos na densidade de corrente e/ou no tempo de reação levam a aumentos na eficiência de remoção, pois em baixas densidades de corrente a disponibilidade de ferro será menor, logo a eficiência de remoção do Cr^{6+} também ficará prejudicada.

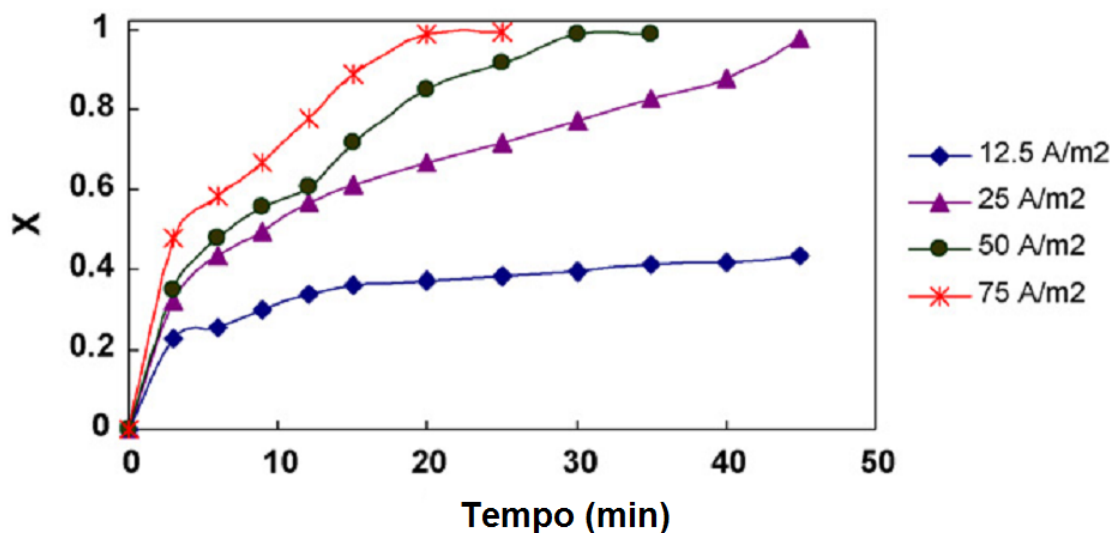


Figura 3.16 - Variação na eficiência de remoção com o tempo em diferentes densidades de corrente: eletrodos de ferro; $[Cr^{6+}]_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $[\text{NaCl}]_0 = 10\text{g/l}$ (ABER *et al.*, 2009).

Os estudos de Den e Huang (2005) em um efluente contendo nanopartículas de sílica, mostraram que para uma mesma densidade de corrente não houve diferença de turbidez para as distâncias de 2 cm e 5 cm, porém quando houve aumento na densidade de corrente a turbidez residual foi menor como pode ser visto na Figura 3.17.

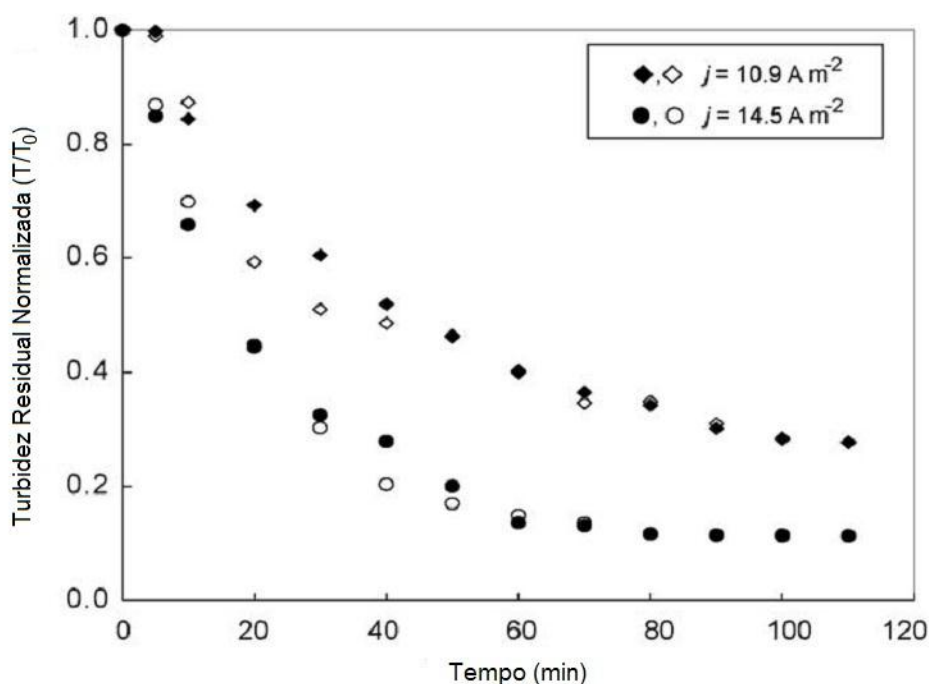
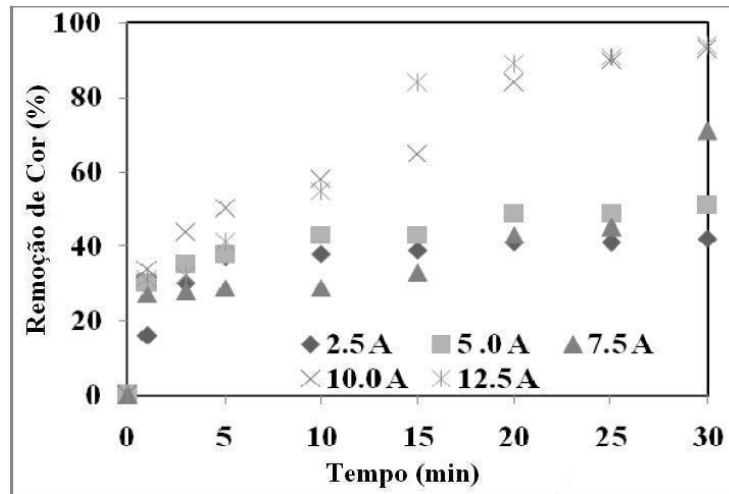
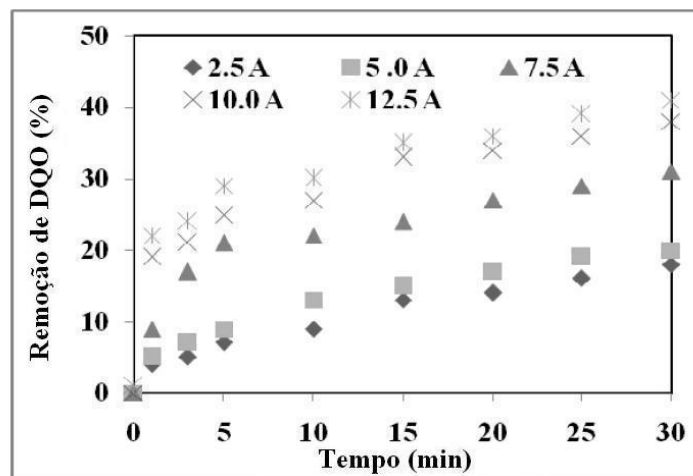


Figura 3.17 - Efeito da distância entre eletrodos (símbolos pretos são referentes à $d = 5\text{cm}$ e símbolos brancos referentes à $d = 2\text{cm}$) na remoção da turbidez (DEN; HUANG, 2005).

Os estudos de Arslan-Alaton *et al.* (2008) com um efluente sintético de um banho de corante têxtil ácido mostram que aumentando a corrente aplicada de 2,5A para 12,5A são obtidos aumentos significativos na redução de cor e na DQO do efluente, segundo Figura 3.18. A remoção de cor com uma corrente de 2,5A é de 41% e a redução da DQO é 18%, enquanto que para corrente de 12,5A a remoção de cor atinge 94% e a redução de DQO é de 42%.



(a)

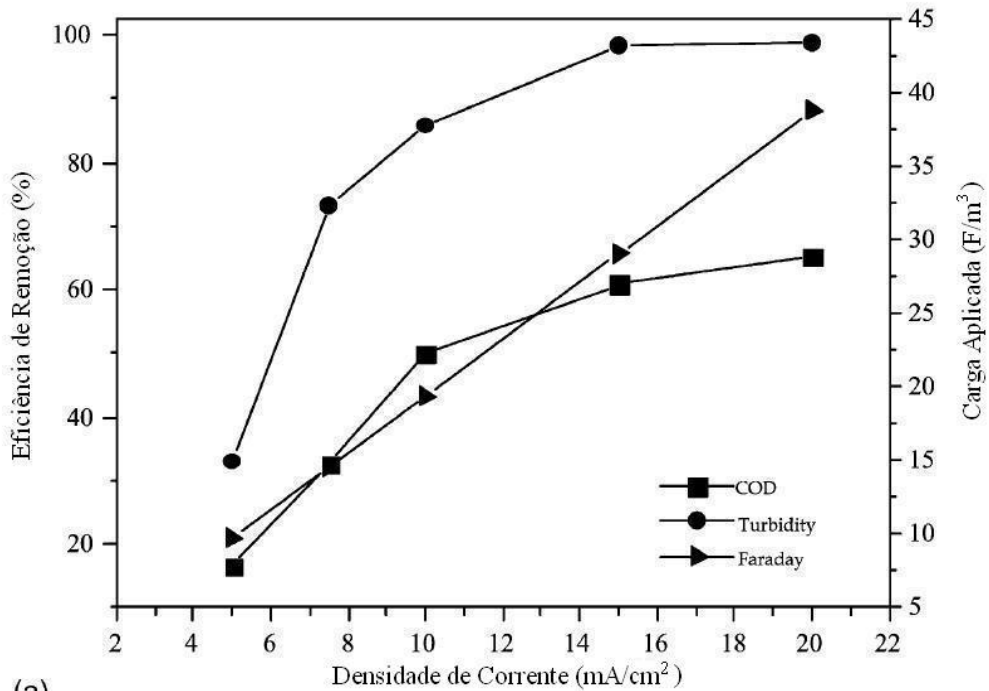


(b)

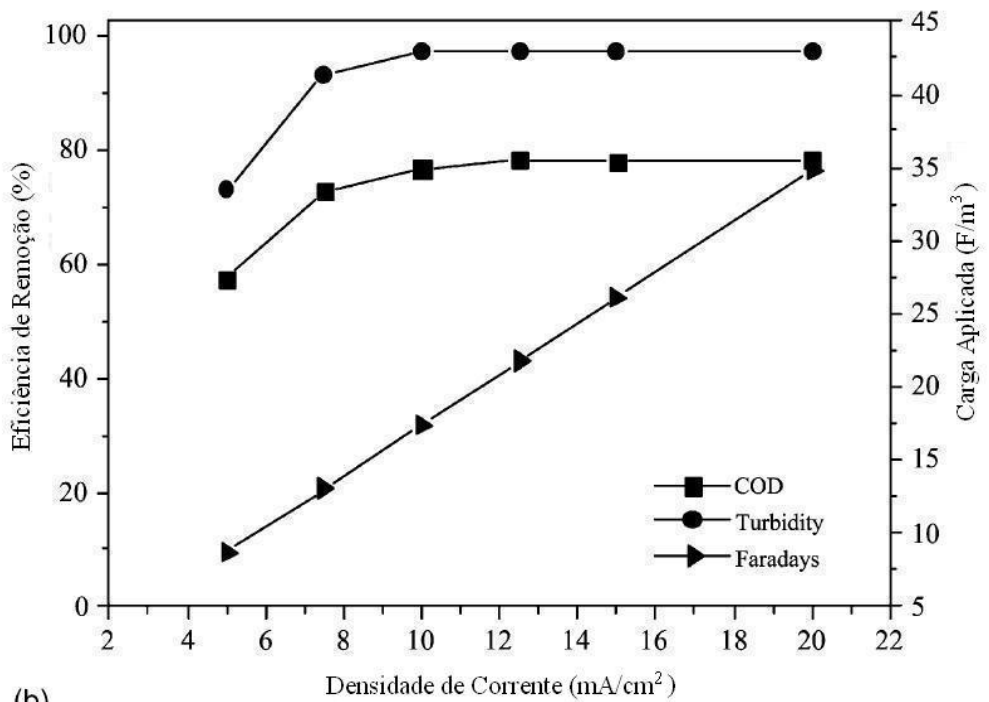
Figura 3.18 - Efeito da corrente elétrica aplicada sobre a remoção de cor (a) e DQO (b) em um efluente têxtil sintético (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008).

Os estudos em um efluente da indústria têxtil realizados por Kobya *et al.* (2003) com eletrodos de alumínio e ferro e um tempo de operação de 10 minutos mostram que para ambos os materiais à medida em que se aumenta a densidade de corrente, aumenta a eficiência de remoção até que se atinja um patamar no qual incrementos na densidade de corrente não

provocam modificação nos parâmetros avaliados. Para este efluente os eletrodos de ferro apresentam melhores resultados do que os de alumínio, já que são necessários 15 mA/cm^2 para que se obtenha boa eficiência no processo e no caso do ferro, densidades de corrente a partir de 8 mA/cm^2 já são suficientes para um bom resultado, conforme Figura 3.19.



(a)



(b)

Figura 3.19 - Efeito da densidade de corrente sobre a remoção de DQO e turbidez em eletrodos de (a) alumínio e (b) ferro (KOBAYASHI *et al.*, 2003).

Utilizando eletrodos de ferro para a remoção de cor, pode ser visto na Figura 3.20 que a eficiência do processo de tratamento de efluente contendo o corante Amarelo Ácido 23 passa de 20,66% com 25 A/m² para 98,60% com 125 A/m² (DANESHVAR *et al.*, 2007).

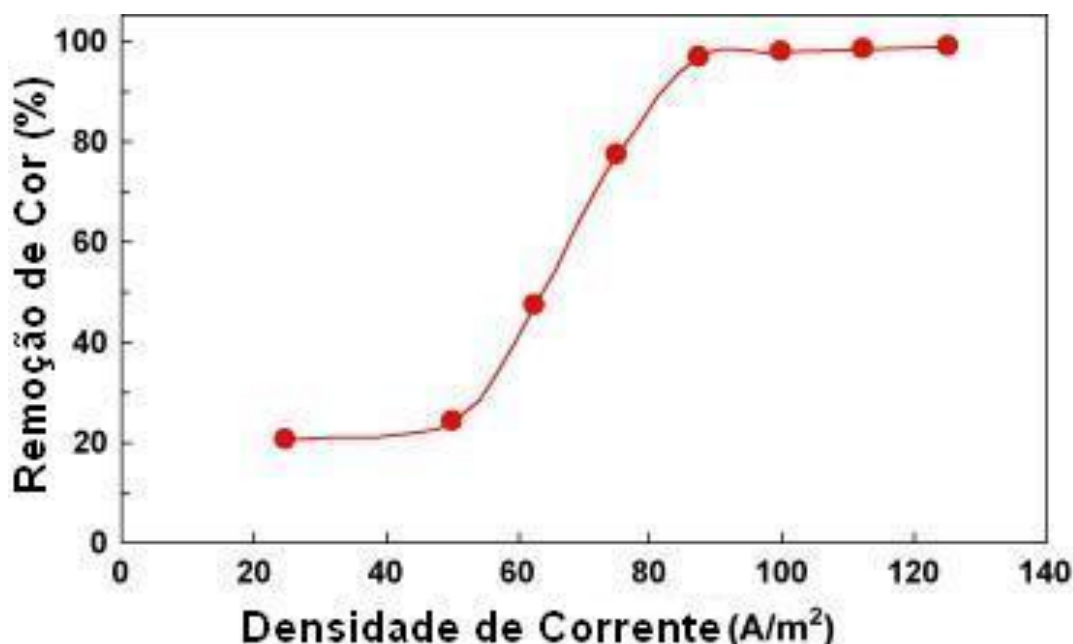


Figura 3.20 - Efeito da densidade de corrente na remoção de cor de um efluente usando eletrodos de ferro (DANESHVAR *et al.*, 2007).

O trabalho de Adhoum e Monser (2004) compara a eficiência de remoção de polifenóis, cor e DQO de um efluente de moagem de oliva com diversas densidades de corrente e tempo de processamento conforme Figura 3.21. Para um dado tempo, a eficiência da remoção aumenta com o aumento da densidade de corrente. Para as mais elevadas, 75 e 120 mA/cm², a redução da DQO foi de 80,6% e a da cor de 96% com apenas 30min. Os resultados podem ser explicados pela maior quantidade de agentes coagulantes de alumínio disponíveis além de uma maior densidade de bolhas com um diâmetro menor. Com densidades de corrente menores, o tempo para obter a mesma eficiência de processo aumenta.

No trabalho de Bayar *et al.* (2011), no qual o efluente oleoso estudado era proveniente de um abatedouro avícola, foi observado que a maior eficiência de remoção foi obtida quando o pH inicial era 3, mesmo com diferentes densidades de corrente. Porém a eficiência de remoção decresceu à medida que a densidade de corrente aumentou, conforme Figura 3.22.

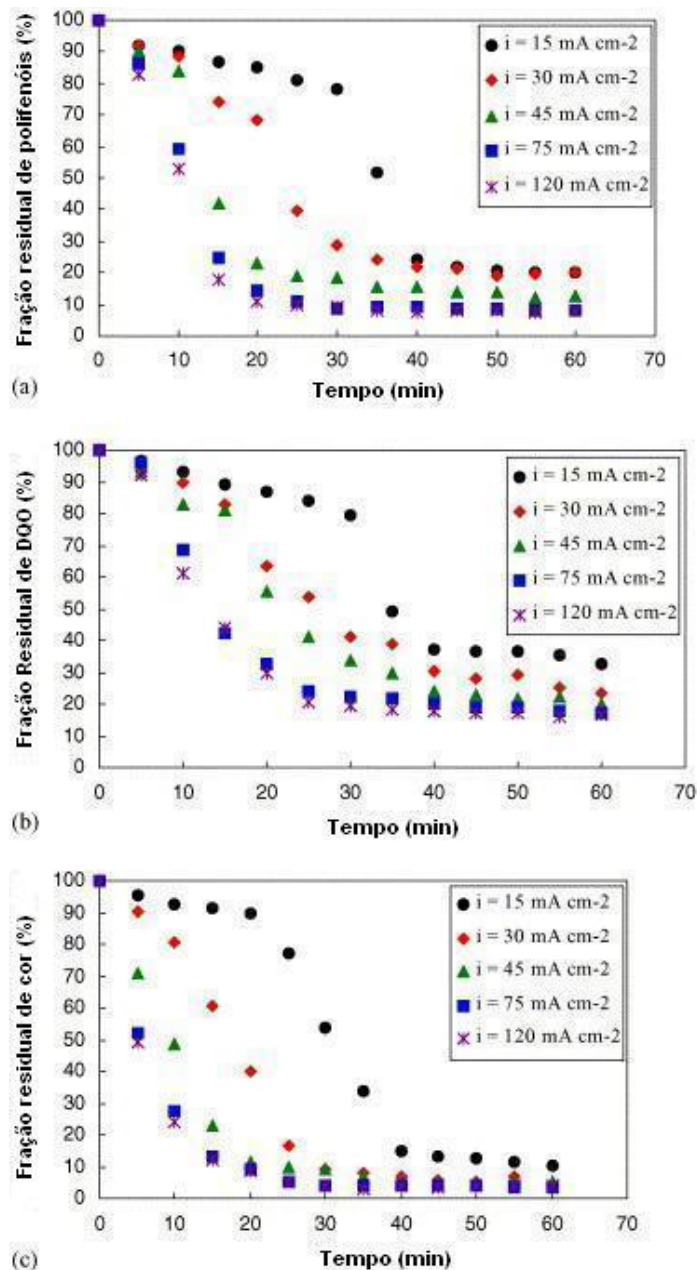


Figura 3.21 - Efeito da densidade de corrente sobre a remoção de polifenóis (a), DQO (b) e cor (c) (ADHOUM; MONSER, 2004).

Kemis *et al.* (2005) estudaram a eletrocoagulação aplicada a efluentes oleosos de oriundos de fluidos de usinagem. O efeito da densidade de corrente na remoção de DQO pode ser observado na Figura 3.23, onde é possível ver que maiores densidades de corrente levaram a tratamentos mais rápidos, já que a geração de Al no ânodo é mais rápida. Para uma densidade de corrente de 100 A/m², o aumento na taxa de remoção ocorreu após 45 min de tratamento, porém para 300 A/m² este aumento ocorreu após 15 min.

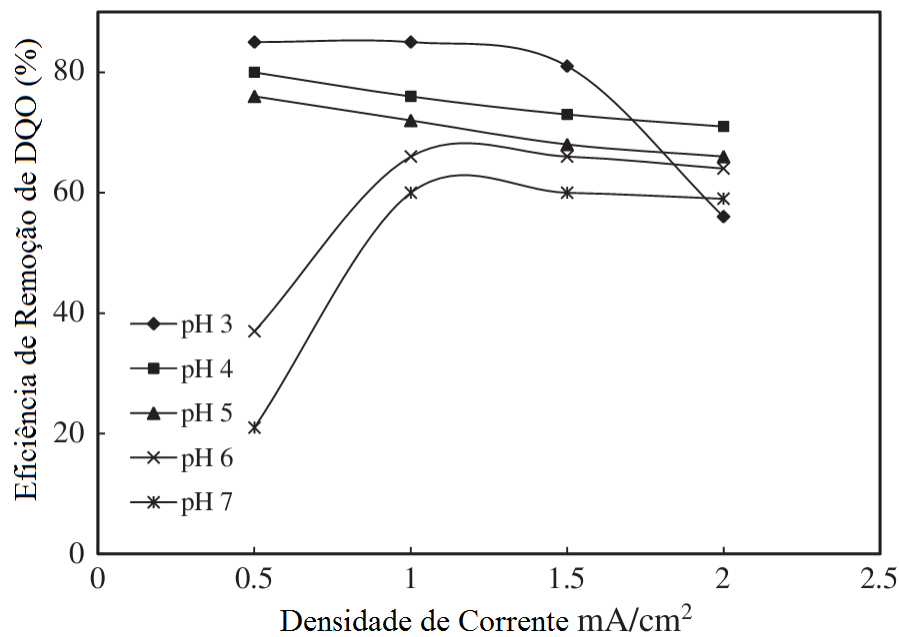


Figura 3.22 - Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO (BAYAR *et al.*, 2011).

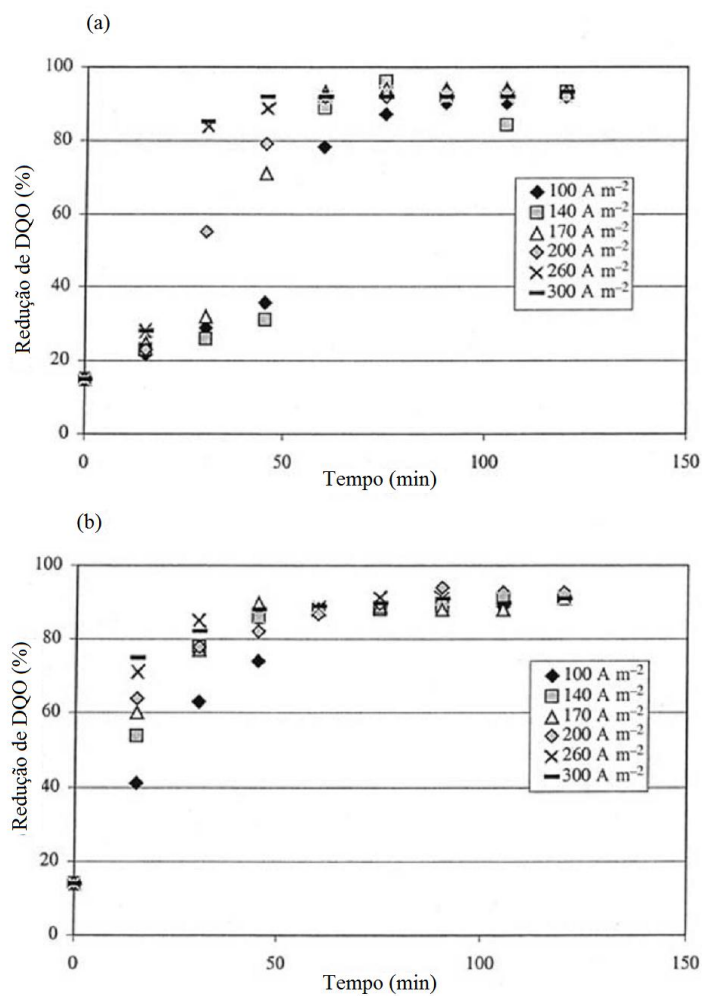


Figura 3.23 - Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO para concentrações de óleo 5% (a) e 15% (b) (KEMIS *et al.*, 2005).

A Figura 3.24 apresenta os resultados obtidos por Bensadok *et al.* (2008) em efluentes oleosos provenientes de óleos de corte em diferentes densidades de corrente. Durante a fase reativa, a redução da DQO e da turbidez aumentaram com o aumento da densidade de corrente, que pode ser explicado pelo fato de que a quantidade de espécies de Al^{3+} formadas pela dissolução do ânodo aumenta com o aumento da densidade de corrente, de acordo com a Lei de Faraday e resultados obtidos por Kobya *et al.* (2003), Adhoum e Monser (2004) e Kemis *et al.* (2006). Maiores quantidade de alumínio dissolvido permitem uma maior eficiência de coagulação e uma desestabilização mais significativa da emulsão. Além disso, maiores densidades de corrente resultam em taxas mais altas de produção de hidrogênio, logo favorecem a flotação da matéria floculada (KEMIS *et al.*, 2005).

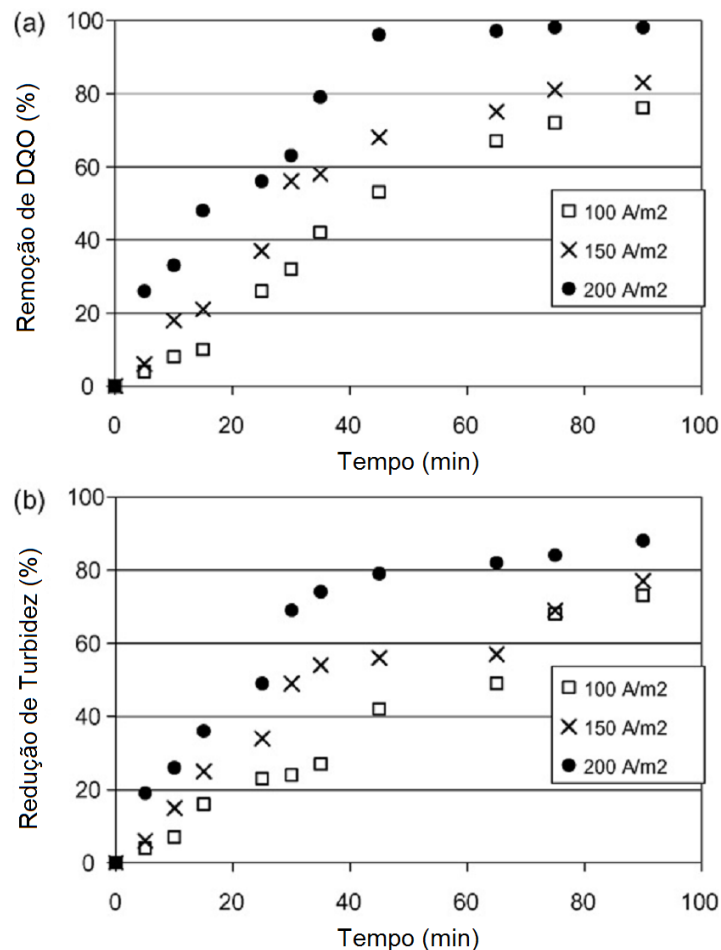


Figura 3.24 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO (a) e turbidez (b) em três diferentes densidades de corrente; pH inicial = 9; concentração de óleo = 4% (BENSADOK *et al.*, 2008).

O aumento da densidade de corrente, geralmente, leva a um aumento na eficiência do processo de eletrocoagulação, até que seja atingido um patamar, onde os incrementos de

densidade de corrente não incorrerão em melhorias na remoção dos parâmetros avaliados. Em alguns casos extremos, esse aumento de densidade de corrente leva à coalescência das bolhas formadas diminuindo as colisões entre estas e os poluentes e, conseqüentemente, à diminuição da eficiência de remoção dos parâmetros.

3.5.2.3 Distância entre Eletrodos

As reações de eletrodo são heterogêneas e têm lugar na interface entre o eletrodo e a solução, o que gera variações de potencial e concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Dessa maneira, deve ocorrer o transporte de massa desde o interior da solução até a superfície do eletrodo para que ocorra a transferência de elétrons e, posteriormente, a espécie carregada será levada até o outro eletrodo para garantir a neutralidade da solução. Portanto, as reações eletroquímicas serão limitadas pela transferência de carga e/ou de massa. Um diagrama esquemático pode ser visto na Figura 3.25.

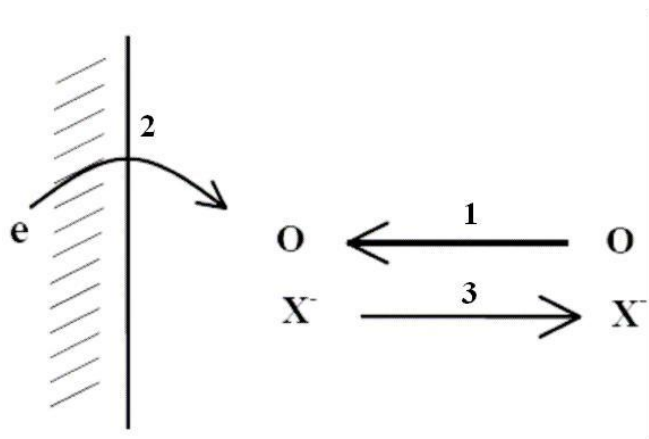


Figura 3.25 - Etapas de um processo eletroquímico envolvendo: 1-uma reação catódica; 2-uma reação de transferência de elétron e 3-processo migratório para compensação da carga (TICIANELLI, 2005).

Qualquer uma das etapas de uma reação de eletrodo pode se tornar determinante na velocidade da reação eletroquímica. Dessa forma, a polarização pode ser dividida em quatro tipos:

i) Polarização por concentração: ocorre quando a velocidade do processo é determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente ao eletrodo, ou seja, se a concentração do reagente for muito pequena ou a corrente muito elevada.

ii) Polarização por ativação ou transferência de carga: ocorre quando é necessário superar uma elevada energia de ativação para que seja possível realizar a transferência de elétrons. As condições para que esta etapa seja determinante na velocidade de reação são a concentração elevada da espécie reagente e/ou corrente muito baixa.

iii) Polarização por cristalização: Geralmente é um efeito pequeno, porém, ocorre quando a difusão do íon descarregado até o local da cristalização requer energia adicional.

iv) Polarização por queda ôhmica: uma vez que a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga seja baixa ou, analogamente, a condutividade do eletrólito baixa ou a corrente muito elevada, poderão ocorrer dificuldades para manter a neutralidade da solução e, também, um atraso no processo eletroquímico como um todo. Esse fenômeno é governado pelas leis de Ohm e mostra uma diferença entre o potencial de eletrodo medido e seu valor de equilíbrio.

Convencionalmente são utilizadas concentrações elevadas ou relativamente elevadas das espécies ativas e do eletrólito suporte de modo a garantir uma elevada condutividade elétrica. Então, para correntes pequenas, não se observam significativamente polarização por concentração ou por queda ôhmica, sendo unicamente observada a polarização por ativação. A polarização ôhmica torna-se mais relevante à medida em que se aumenta a corrente aplicada e, finalmente, para correntes elevadas são observadas contribuições de todos os tipos de polarização.

O sobrepotencial necessário para uma reação eletroquímica, η , é o resultado das contribuições do sobrepotencial cinético, de transferência de massa e da resistência da solução (MOLLAH, 2004).

$$\eta = \eta_k + \eta_m + \eta_r \quad (\text{Equação 3.14})$$

onde:

η_k = sobrepotencial cinético (V)

η_m = sobrepotencial devido à transferência de massa (V)

η_r = sobrepotencial devido à resistência da solução (V)

A parcela de contribuição da solução pode ser definida segundo a Equação 3.15.

$$\eta_r = \frac{I.d}{A.k} \quad (\text{Equação 3.15})$$

onde:

i = corrente (A)

d = distância entre os eletrodos (cm)

A = área superficial do eletrodo (m²)

k = condutividade específica (mS.m⁻¹)

Esta contribuição pode ser reduzida diminuindo-se a distância entre os eletrodos, aumentando a área superficial exposta dos eletrodos e a condutividade da solução. Portanto, a distância entre eletrodos é um importante parâmetro para otimizar custos operacionais em reatores de eletrocoagulação (CRESPILHO; REZENDE, 2004; DEN; HUANG, 2005). Quanto maior for a distância entre os eletrodos, menor a corrente entre as placas. Logo, para manter uma certa densidade de corrente, é necessário aumentar a tensão aplicada. A queda ôhmica aumenta à medida em que o afastamento dos eletrodos cresce e é, então, esperada uma menor interação dos hidróxidos formados com os poluentes (MODIRSHAHLA *et al.*, 2007).

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), dependendo das características de cada efluente, o processo poderá ser otimizado alterando a distância entre os eletrodos. Quando a condutividade do efluente for suficientemente alta, uma distância maior entre os eletrodos pode ser utilizada. Já em situações onde a condutividade é moderada ou baixa, é recomendado utilizar um afastamento menor entre os eletrodos. A diferença de condutividade entre efluentes pode levar a maior ou menor influência da distância entre os eletrodos nos parâmetros analisados por diferentes autores.

A Figura 3.26 ilustra os resultados obtidos em um tratamento de esgotos por eletrocoagulação. Observa-se que à medida que a distância entre os eletrodos aumenta, a eficiência de remoção de DQO, DBO e sólidos suspensos diminui. Isto é devido à taxa de transferência de elétrons ser menor, em função do aumento da queda ôhmica (Equação 3.16) e aumento da voltagem necessária para que seja mantida a mesma densidade de corrente aplicada no sistema, quando a separação das placas é incrementada (NASRULLAH *et al.*, 2012).

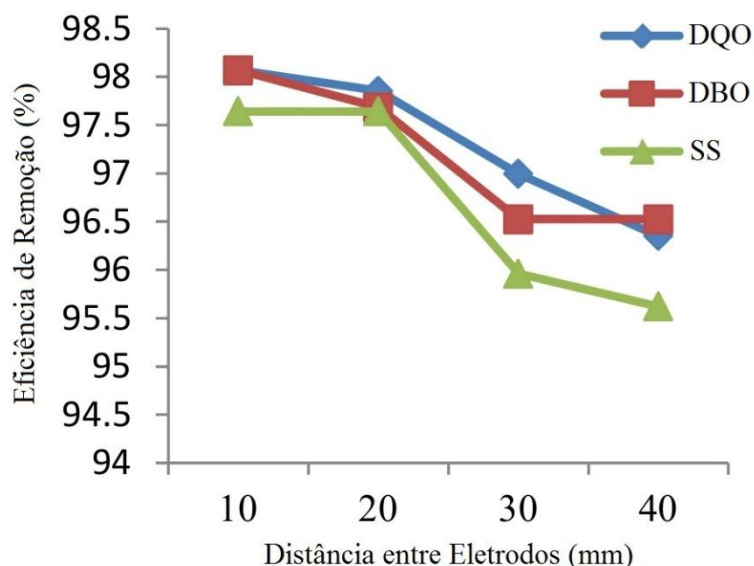


Figura 3.26 - Efeito da distância entre eletrodos na eficiência de remoção de DQO, DBO e sólidos suspensos (NASRULLAH *et al.*, 2012).

De acordo a Figura 3.27, a eficiência de remoção do corante Laranja II do efluente diminui à medida que a distância entre os eletrodos aumenta. Nessa condição de eletrodos mais afastados, a corrente elétrica diminui e, para atingir uma certa densidade de corrente, a voltagem da célula, necessariamente, terá que aumentar. Além disso, o aumento da distância fará com que haja menor interação entre os hidróxidos e o corante, o que também propicia a redução da taxa de remoção do mesmo (DANESHVAR *et al.*, 2003).

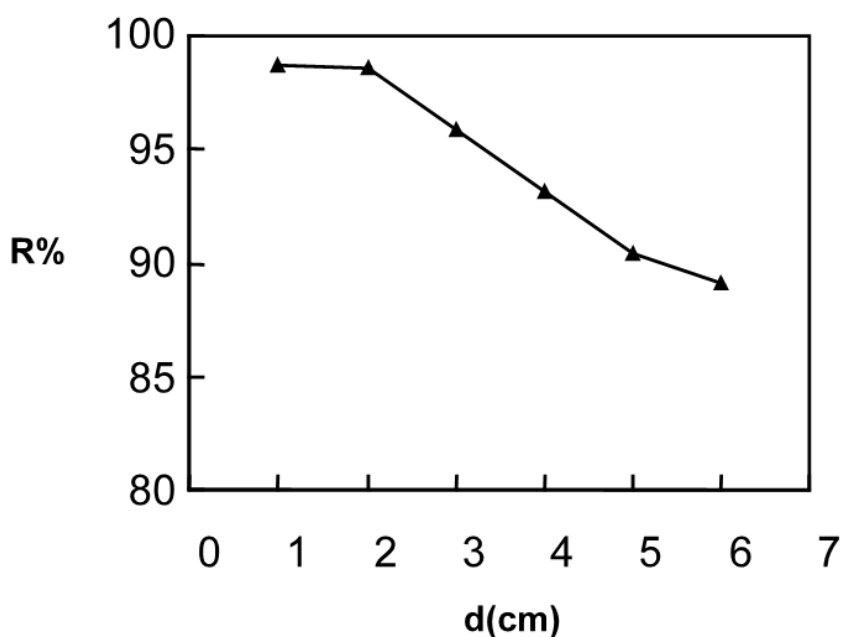


Figura 3.27 - Efeito da distância entre os eletrodos na eficiência de remoção do corante Laranja II (DANESHVAR *et al.*, 2003).

Modirshahla *et al.* (2007) observaram que aumentando a distância entre os eletrodos de 0,5cm para 3cm a eficiência da remoção do corante Tartrazina cai 26,64% conforme Figura 3.28. Foi observado, neste caso, que uma diminuição na concentração local dos hidróxidos e na atração eletrostática são as razões para a menor eficiência de remoção com o aumento da separação das placas.

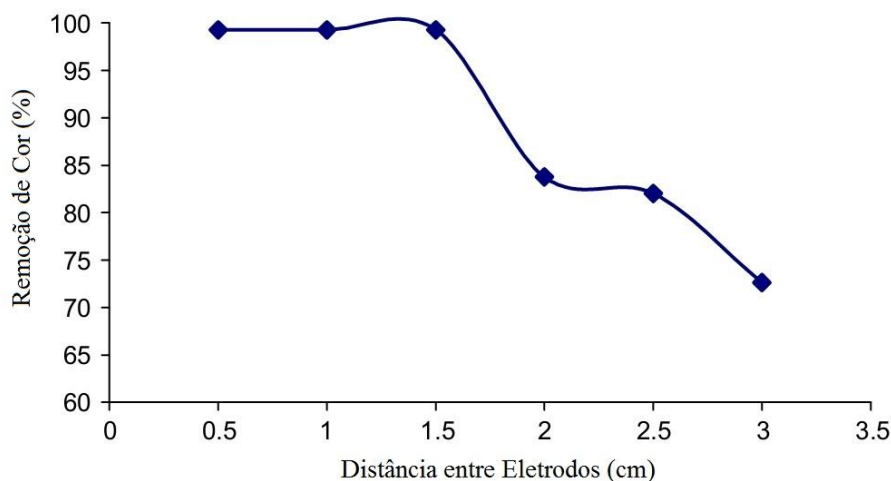


Figura 3.28 - Efeito da distância entre eletrodos na remoção de Tartrazina usando eletrodos de ferro (MODIRSHAHLA *et al.*, 2007).

No trabalho de Daneshvar *et al.* (2007), foram avaliadas a eficiência de remoção de cor e consumo energético para distâncias entre eletrodos de 5 a 30 mm e seus efeitos podem ser vistos na Figura 3.29. À medida que a distância entre eletrodos aumenta, a eficiência de remoção de cor aumenta discretamente. Além disso, os resultados mostram que o consumo energético é maior com o aumento da distância entre os eletrodos. Isto é devido ao fato de que quando a distância entre os eletrodos é aumentada, os íons movimentam-se mais lentamente, logo a queda ôhmica será mais significativa. Então, a voltagem e o consumo energético para obter a densidade de corrente ótima serão maiores.

Sánchez-Calvo *et al.* (2003) avaliaram a influência da distância entre eletrodos para remoção de DQO e sólidos suspensos em um efluente contendo óleos de corte. Conforme esperado, a remoção de DQO diminui com o aumento da distância, conforme Figura 3.30. Por outro lado, a figura mostra que a remoção de sólidos suspensos é pouco afetada pela modificação da distância entre os eletrodos.

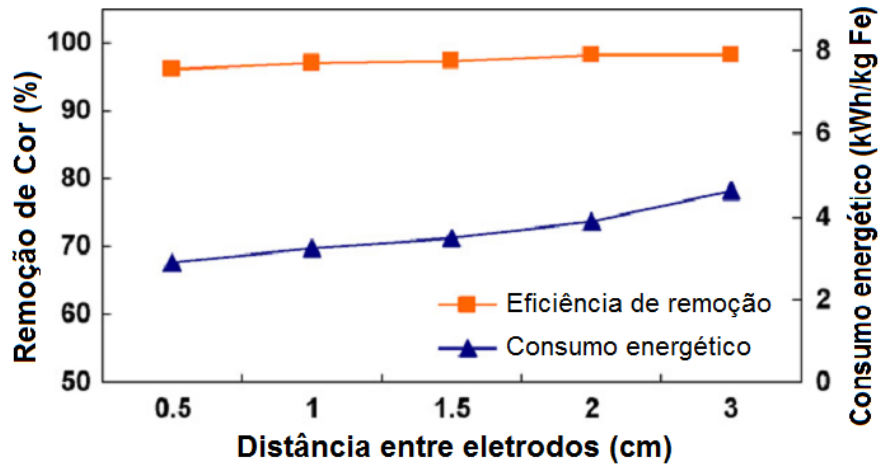


Figura 3.29 - Efeito da distância entre eletrodos na eficiência de remoção de cor e consumo energético em um efluente têxtil utilizando eletrodos de ferro; densidade de corrente = $112,5 \text{ A/m}^2$; $C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 5,35$; $t = 5 \text{ min}$; (DANESHVAR *et al.*, 2007).

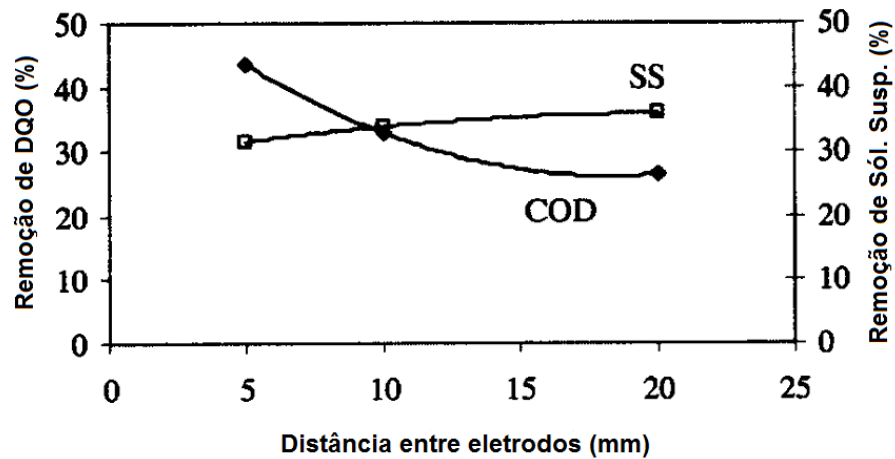


Figura 3.30 - Influência da distância entre eletrodos na eficiência da eletrocoagulação; Corrente = 7A; eletrodos de alumínio (SANCHEZ-CALVO *et al.*, 2003).

O aumento da distância entre os eletrodos, geralmente leva a uma eficiência de remoção de parâmetros menor, já que o efeito da queda ôhmica será mais significativo e, isto implicará em um menor número de interações entre as espécies desestabilizadoras formadas nos eletrodos.

3.5.2.4 Condutividade Elétrica do Meio

Um dos fatores mais significativos para o processo de eletrocoagulação (EC) é a condutividade do efluente a ser tratado já que é essa propriedade que determina a resistência da célula, enquanto as propriedades do solvente e do eletrólito determinam a interação das

espécies eletroativas, logo influenciarão as reações de eletrodo (HUANG *et al.*, 2009). Quando a condutividade do mesmo não é elevada, a eficiência de corrente será baixa, logo, é comum a adição de um eletrólito suporte para aumentá-la de forma a conseguir uma diminuição do potencial do reator, além de uma redução de seu consumo energético (MARTÍNEZ, 2007; JIMENEZ, 2011). Um dos sais mais utilizados é NaCl uma vez que os íons cloreto podem reduzir significativamente os efeitos negativos de ânions no HCO_3^- e SO_4^{2-} . Se houver íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no efluente, poderá haver a precipitação de bicarbonatos e sulfatos sobre a superfície dos eletrodos, que aumentará rápida e significativamente o potencial da célula e resultará em diminuição da eficiência de corrente (CHEN, 2004). Os íons cloreto também promovem a corrosão por pites dos eletrodos, o que gera um aumento na eficiência de corrente (ARROYO, 2011).

Muitos estudos em eletrocoagulação utilizaram cloreto como ânion para melhorar a condutividade da solução, porém outros como Heidman e Calmano (2008a; 2008b) e Daneshvar *et al.* (2007) utilizaram nitratos ou sulfatos como eletrólito suporte. Além do NaCl, autores como Yildiz *et al.* (2008) e Yavuz (2007) utilizam como eletrólito suporte o Na_2SO_4 com bons resultados para efluentes contendo substâncias húmicas e de destilaria de álcool respectivamente, porém Trompette e Vergenes (2009) reportam efeitos negativos do uso de Na_2SO_4 em com eletrodos de alumínio, pois exercem um influência negativa sobre a eficiência da eletrocoagulação e consumo energético, já que contribuem para a passivação do mesmo.

Os estudos de Aber *et al.* (2009) mostraram que utilizando-se NaCl como eletrólito é possível obter uma eficiência 0,99 na remoção de Cr^{6+} , enquanto que nas mesmas condições de operação ($J= 50\text{A/m}^2$ e 10 g/L de concentração de eletrólito) para Na_2SO_4 e NaNO_3 os valores obtidos foram 0,18 e 0,14, respectivamente, conforme Figura 3.31. Essa diferença de performance pode ser atribuída à passivação dos eletrodos, pois é sabido que a imersão de ferro em uma solução contendo Cr^{6+} em circuito aberto leva a um filme denso de cromita, que afeta a dissolução deste metal. Contudo, na presença de cloretos, a passivação é inibida, já que o Cl^- adsorvido promove a dissolução do ferro.

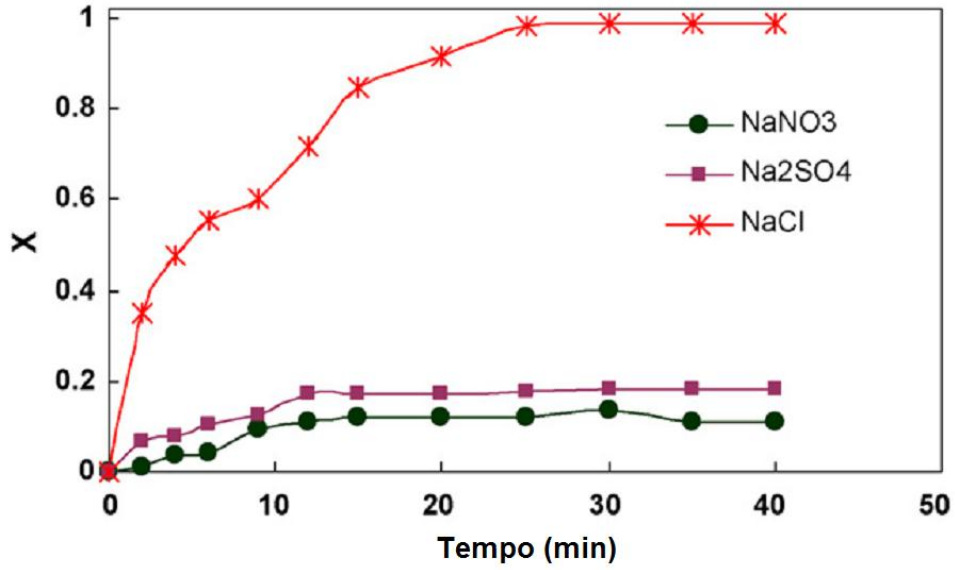


Figura 3.31 - Efeito do tipo de eletrólito na remoção de Cr^{6+} (ABER *et al.*, 2009)

Nos estudos de Arroyo *et al.* (2009), foram utilizados como eletrólito suporte íons SO_4^{2-} e Cl^- para redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} . Em uma dada densidade de corrente aplicada no reator de eletrocoagulação, a redução dos íons de Cr^{6+} e sua remoção por EC são dependentes da concentração dos eletrólitos de suporte. Na Figura 3.32, observa-se que a fração de Cr^{6+} reduzida a Cr^{3+} aumenta com o tempo para todas as concentrações de SO_4^{2-} e Cl^- .

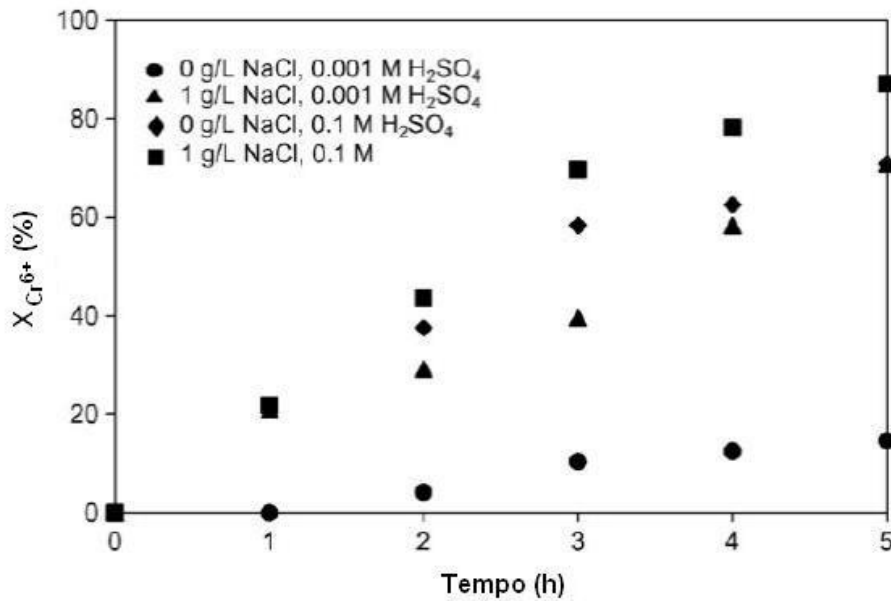


Figura 3.32 - Fração de Cr^{6+} reduzida a Cr^{3+} ao longo do tempo com diferentes concentrações de NaCl e H_2SO_4 (ARROYO, 2009).

A uma densidade de corrente constante, um aumento na condutividade pela adição de um eletrólito é utilizado para diminuir a tensão entre os eletrodos, devido à resistência imposta pelo meio. O consumo de energia, que é proporcional à tensão aplicada entre os eletrodos, deverá também diminuir. No estudo realizado por Bensadok *et al.* (2011), foi analisado o efeito da concentração de NaCl na remoção de DQO, concentração de fosfatos e turbidez de um efluente da indústria de laticínios. Pode-se observar na Figura 3.33 que um aumento na concentração de NaCl de 0,5 para 1,5 g/L melhorou significativamente a eficiência do processo, enquanto que ao se incrementar a concentração do eletrólito para 2g/L a eficiência foi reduzida.

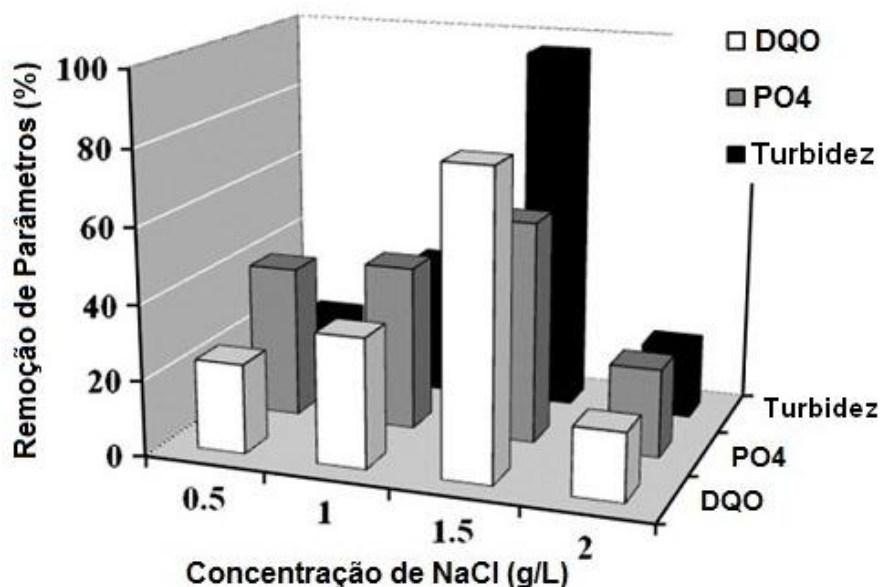


Figura 3.33 - Efeito da concentração de NaCl na eficiência da eletrocoagulação (BENSADOK, 2011).

Os estudos de Yavuz (2007) foram realizados com efluente de uma destilaria de álcool usando eletrodos de ferro e sulfato de sódio como eletrólito suporte. Conforme se observa na Figura 3.34, para as concentrações de 0,3M e 0,4M a eficiência de remoção do carbono orgânico total são semelhantes, porém superiores à eficiência de remoção para 0,2M.

Yildiz *et al.* (2008) investigaram os efeitos do tipo e da concentração do eletrólito suporte na remoção de matéria orgânica de águas. Para determinar o eletrólito suporte mais favorável à reação, foram testados NaCl, Na₂SO₄ e NaNO₃, porém levando em consideração que a presença de Cl⁻ pode causar a formação de DBPs (*disinfection by products*) como

clorofórmio, bromo-diclorometano, etc., que são suspeitos de serem carcinogênicos, os autores concluíram que o sal mais adequado para o tratamento deste efluente seria o sulfato de sódio.

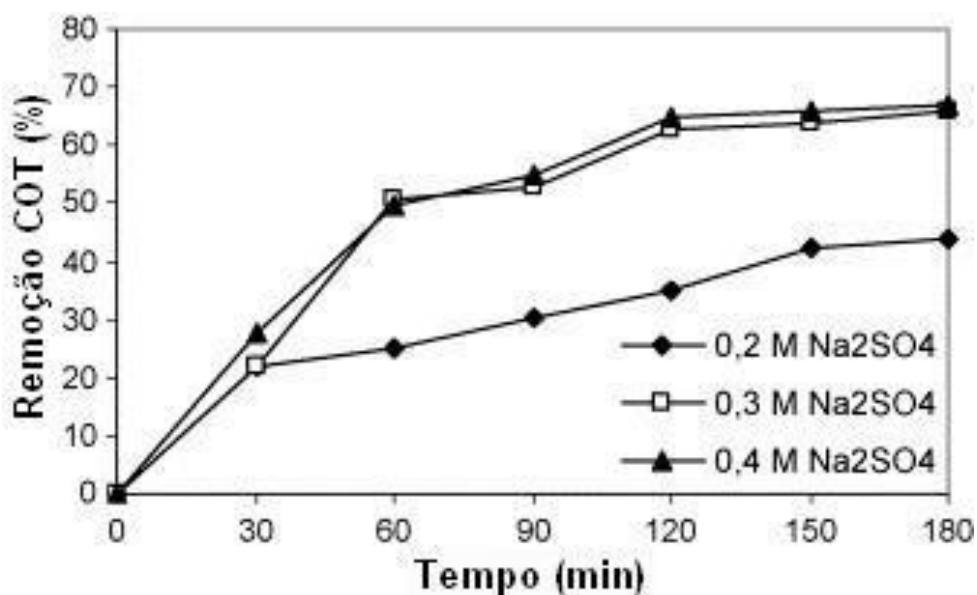


Figura 3.34 - Efeito da concentração do eletrólito suporte na remoção de carbono orgânico total (YAVUZ, 2007).

Kobyra *et al.* (2006b) investigaram a remoção de cor por meio da eletrocoagulação de um resíduo têxtil contendo o corante Laranja Levafix usando ânodos de alumínio. O efeito da condutividade foi investigado entre 250 e 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ usando NaCl como eletrólito suporte. A remoção de cor e o potencial da célula diminuíram à medida que a condutividade aumentou conforme Figura 3.35.

Modirshahla *et al.* (2007) avaliaram a influência do NaCl e do Na₂SO₄ na remoção do corante Tartrazina de um efluente têxtil usando eletrodos de ferro. A influência do sulfato de sódio foi avaliada em quatro diferentes concentrações (300; 400; 650 e 3000 mg/L), utilizando densidade de corrente de 120 A/m^2 . Nessas condições a melhor eficiência de remoção foi de 20,53% para a concentração de 3000mg/L de Na₂SO₄. Foi evidenciado que a remoção do corante é mais rápida quando o NaCl é utilizado como eletrólito. O efeito da concentração de NaCl na eficiência de remoção é mostrado na Figura 3.36. Para uma solução que possui uma concentração de 40 mg/L de corante e densidade de corrente 120 A/m^2 , a concentração ótima de cloreto de sódio foi 400 mg/L.

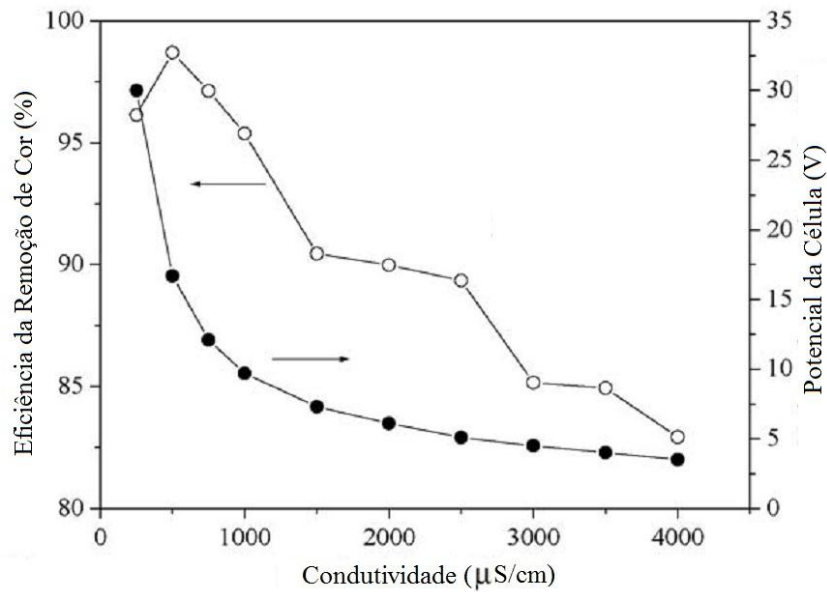


Figura 3.35 - Efeito da condutividade na eficiência de remoção de cor (KOBYA, 2006b).

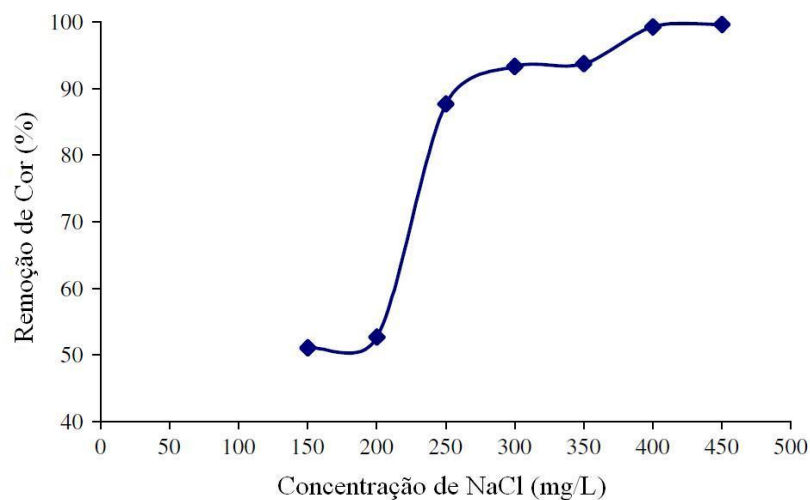


Figura 3.36 - Efeito da concentração de NaCl na eficiência de remoção do corante Tartrazina (MODIRSHAHLA *et al.*, 2007).

Trompette e Vergnes (2009) investigaram a influência de alguns eletrólitos de suporte na oxidação dos eletrodos de alumínio e no pH durante a eletrocoagulação de leite e de uma emulsão de óleo de corte. Entre os eletrólitos estudados, os ânions SO_4^{2-} não tiveram bons resultados no que tange ao consumo de energia e eficiência da eletrocoagulação. Contudo, os íons cloreto e amônio particularmente positivos para, respectivamente, corrosão do alumínio e regulação do pH, enquanto os cátions Na^+ tiveram comportamento neutro.

Os estudos de Cañizares *et al.* (2007) avaliaram a eficiência da eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio. Para uma dada concentração de óleo é necessária uma carga

mínima aplicada para quebrar a emulsão e aumentos na carga elétrica aumentam a remoção da DQO. A influência da concentração de óleo está relacionada com a carga elétrica aplicada: para um dada quantidade de alumínio dissolvido quanto maior for a quantidade de óleo emulsionado, menor será a eficiência de remoção da DQO. O tipo de eletrólito – NaCl e Na₂SO₄ – e a sua concentração também têm grande influência no processo. Melhores eficiências de processo foram encontradas para efluentes onde foi adicionado cloreto em baixa concentração.

A Figura 3.37 mostra a remoção da DQO em relação à carga elétrica aplicada para os dois eletrólitos estudados por Cañizares *et al.* (2007). É possível observar que no efluente onde foi adicionado sulfato a carga elétrica necessária para quebrar a emulsão é maior do que no efluente onde foi adicionado cloreto.

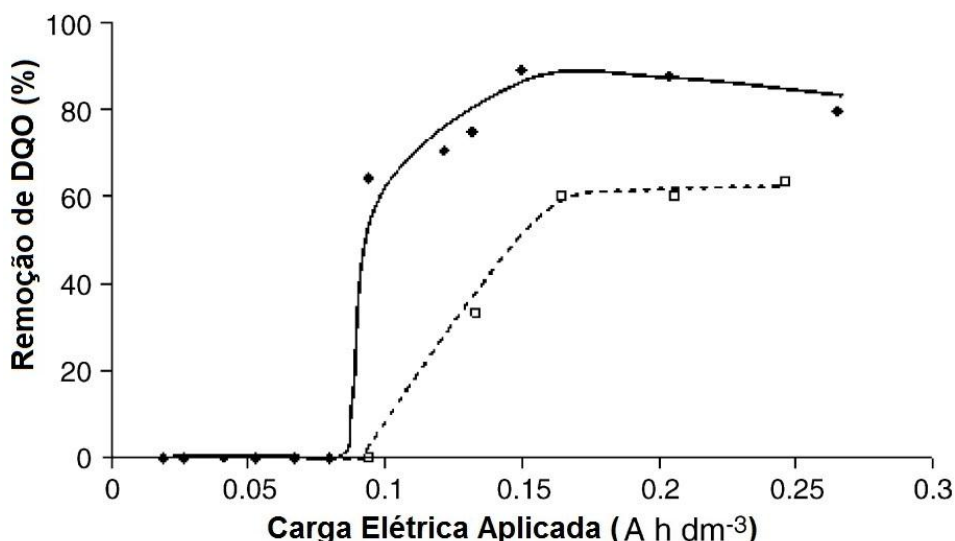


Figura 3.37 - Influência do eletrólito suporte na eletrocoagulação. (□) 3000 mg Na₂SO₄ dm⁻³ e (◆) 3000 mg NaCl dm⁻³ (CAÑIZARES *et al.*, 2007)

De acordo com os estudos realizados por Hosny (1996) e Ben Mansour e Chalbi (2006), a presença de NaCl aumenta a taxa de remoção de óleo de emulsões de óleo em água como é possível observar nas Figuras 3.38 e 3.39.

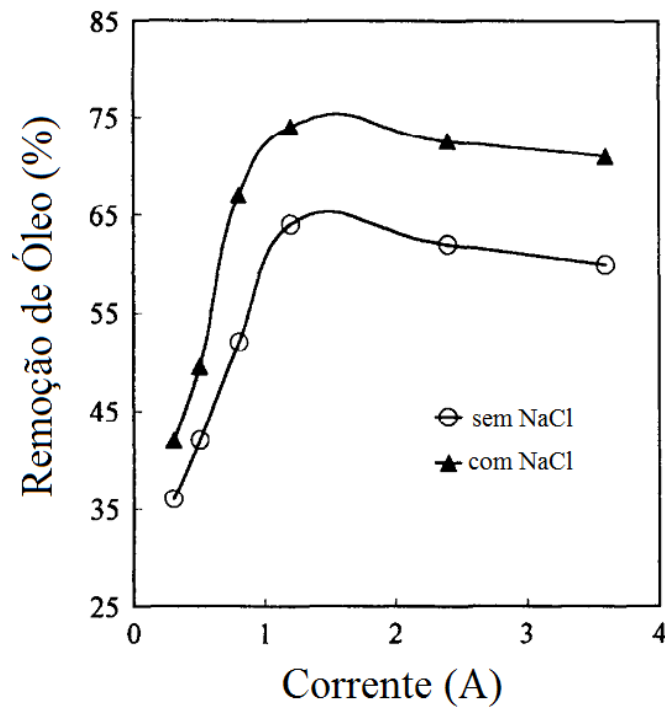


Figura 3.38 - Efeito da corrente no percentual de remoção de óleo. Tempo de processo 40 min; concentração de óleo 1050 mg/L (HOSNY, 1996).

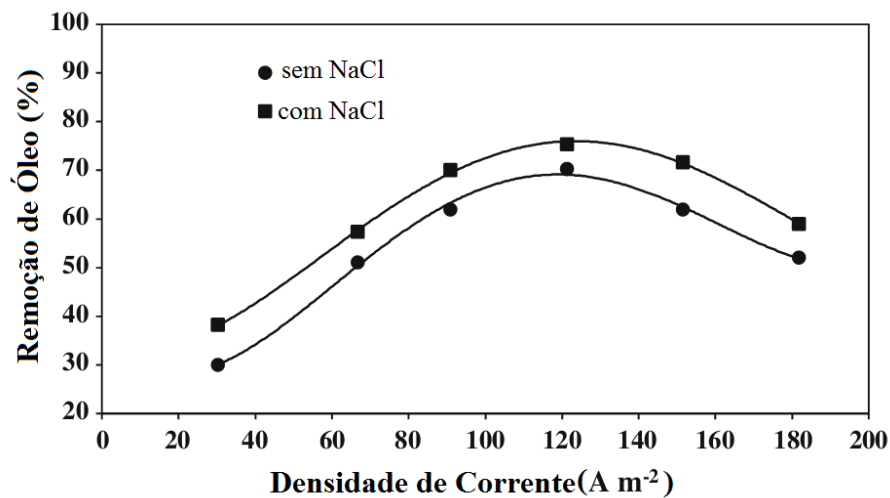


Figura 3.39 - Efeito da densidade de corrente no percentual de remoção de óleo. Concentração de óleo 1000 mg/dm³; tempo de flotação 40 min; concentração de NaCl 3,5% (BEN MANSOUR; CHALBI, 2006).

Bande *et al.* (2008) observaram que a presença de NaCl melhora significativamente a remoção de óleo emulsionado, porém, seu excesso causa limitações na eficiência do processo, independentemente da concentração de óleo emulsionado, como se observa nas Figuras 3.40 e 3.41.

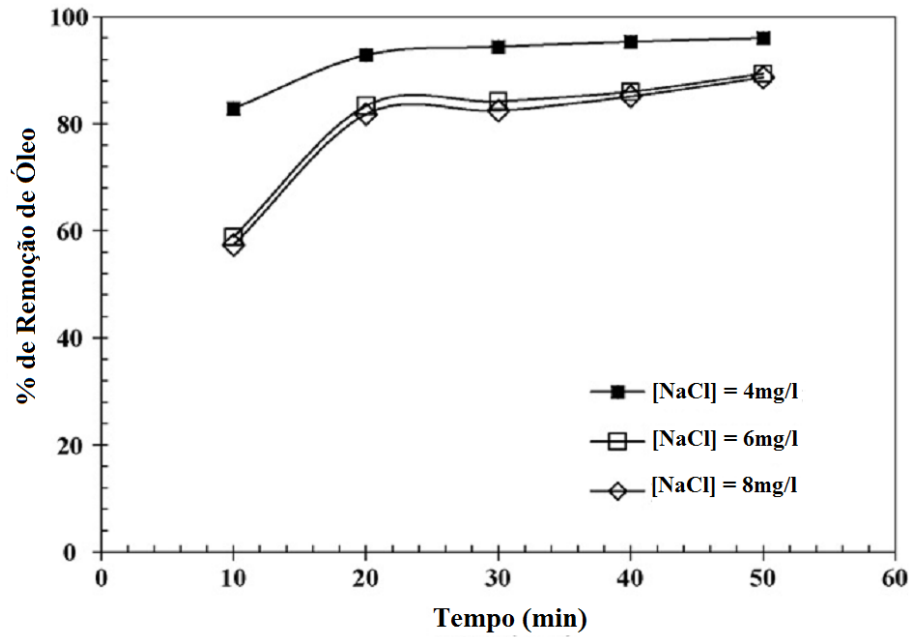


Figura 3.40 - Efeito da concentração de sal na remoção de óleo para 50 mg/L de concentração de óleo (BANDE *et al.*, 2008).

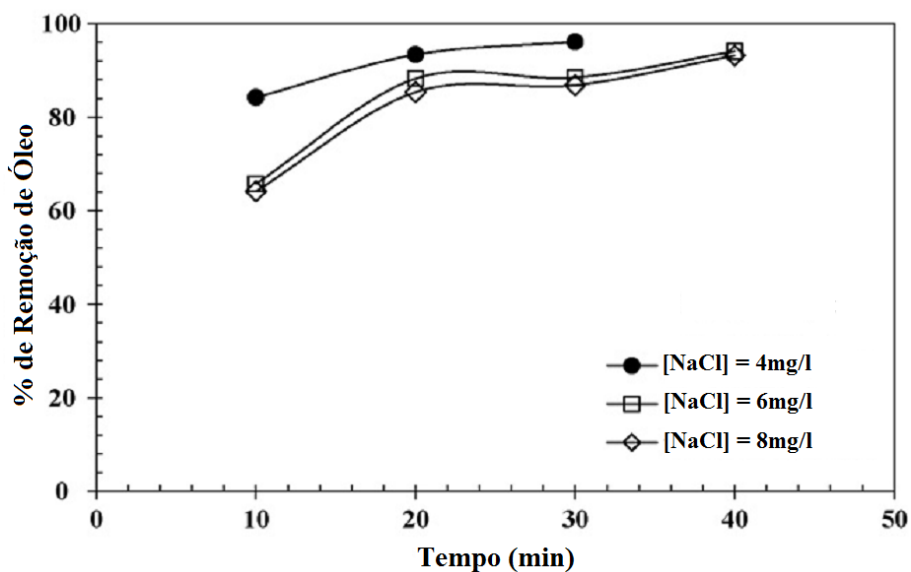


Figura 3.41 - Efeito da concentração de sal na remoção de óleo para 100 mg/L de concentração de óleo (BANDE *et al.*, 2008).

3.5.2.5 pH

O pH do efluente na eletrocoagulação influencia tanto na densidade de corrente quanto na solubilidade dos hidróxidos metálicos. Além disso, quando há íons cloreto no meio, o pH afetará também sua disponibilidade. De uma forma geral, as eficiências de corrente observadas quando da utilização de eletrodos de alumínio, são maiores em condições ácidas ou básicas do que em meio neutro. A eficiência do processo dependerá da natureza do

poluente, mas a melhor taxa de remoção é encontrada em torno do pH = 7. O consumo energético, porém, será maior nessa faixa de pH devido às variações de condutividade. Quando a condutividade do efluente for elevada, a influência do pH torna-se desprezível (CHEN, 2004).

De acordo com Merma (2008), considerando-se a produção de bolhas, o tamanho destas depende do pH do efluente e do material utilizado nos eletrodos. Em pH neutro, as bolhas de hidrogênio são menores; já as bolhas de oxigênio aumentam de tamanho com o aumento do pH.

O pH do efluente depois da eletrocoagulação aumentará quando o efluente for ácido, mas diminuirá caso o efluente seja alcalino, o que pode ser considerado uma vantagem. O aumento do pH na condição ácida deve-se principalmente à evolução de hidrogênio no cátodo, conforme mostrado nas Equações 3.16 e 3.18. Além da geração de hidrogênio, a formação de Al(OH)_3 próximo ao ânodo geraria íons H^+ , fato que levaria a um decréscimo do pH. Isto combinado com a evolução de oxigênio no ânodo também contribuiria diminuir o pH (CHEN, 2004; CAÑIZARES *et al.*, 2005). Caso haja íons cloreto em solução, as reações são as seguintes:



Logo, o aumento do pH devido à geração de hidrogênio no cátodo é mais ou menos compensado pelos íons H^+ liberados nas demais reações. De acordo com Chen *et al.* (2000), a diminuição do pH em condições alcalinas pode ser o resultado da formação de agentes coagulantes de hidróxidos com outros cátions e a formação de Al(OH)_4^- .

Segundo Cañizares *et al.* (2006b), a especiação do alumínio em solução aquosa depende não só da concentração total do metal, como também do pH. A taxa de dissolução do alumínio atinge seu menor valor em pH neutro, já para valores alcalinos, esta taxa é significativamente maior. Quando a dissolução química não seguir a lei de Faraday, ou seja, quando for maior, a diferença aumenta à medida que o pH for mais básico, como pode ser visto na Figura 3.42 (CAÑIZARES *et al.*, 2005).

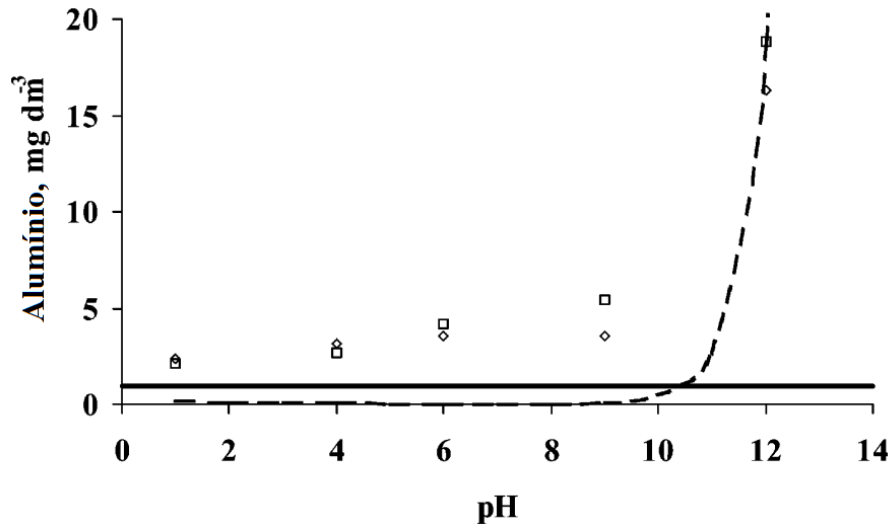


Figura 3.42 - Influência do pH na concentração de alumínio gerado no processo eletroquímico (CAÑIZARES *et al.*, 2005).

A Figura 3.43 mostra a eficiência da remoção do corante Tartrazina em função do pH estudada por Modirshahla *et al.* (2007). A máxima remoção de cor foi observada em pH = 6,47. Quando o valor de pH é maior do que 6,47 a quantidade de íons hidroxila na solução aumenta, consequentemente, alguns dos íons hidroxila são provavelmente oxidados no ânodo. Esta ação previne a produção, na mesma proporção, de íons de ferro e, consequentemente, a eficiência de remoção da Tartrazina diminui. Em pH baixo, os prótons da solução são reduzidos no cátodo e a mesma proporção de íons hidroxila não pode ser produzida.

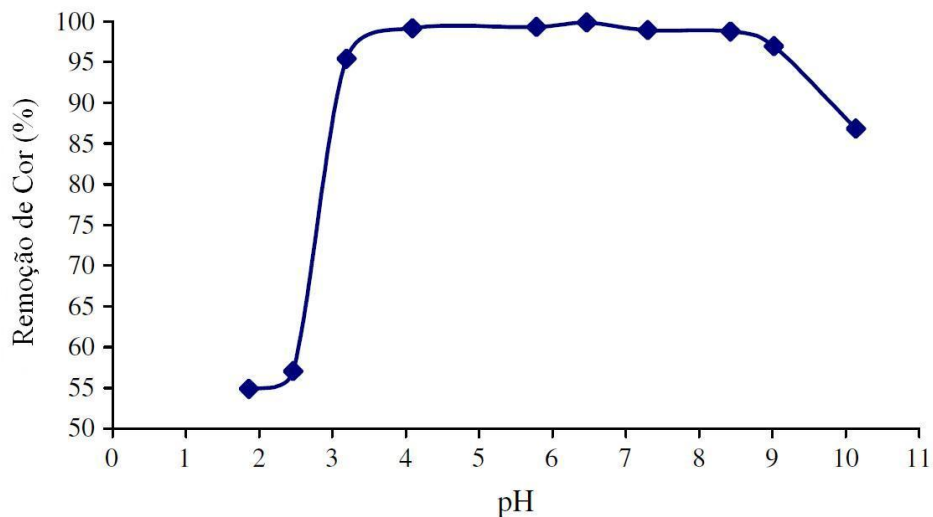


Figura 3.43 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção de Tartrazina usando eletrodos de ferro (MODIRSHAHLA *et al.*, 2007).

O trabalho de Akyol *et al.* (2012) avaliou o tratamento de efluentes de manufatura de tintas por eletrocoagulação usando Fe e Al como eletrodos. Observa-se nas Figuras 3.44 e 3.45 que a eficiência de remoção de DQO e COT aumenta, respectivamente, de 35% para 91% e de 35% para 89% quando o pH inicial aumenta de 2 para 4, usando eletrodos de ferro. Utilizando eletrodos de alumínio, a eficiência de remoção de DQO passou de 53% para 94% quando o pH passou de 2 para 3. Quanto à melhoria na remoção de COT do efluente, o valor passou de 71% para 92% para o mesmo incremento no pH. Na faixa de pH entre 4 e 8, os valores de remoção tanto de DQO quanto de COT mantiveram-se constantes, porém para valores em torno de 10, a eficiência de remoção volta a diminuir.

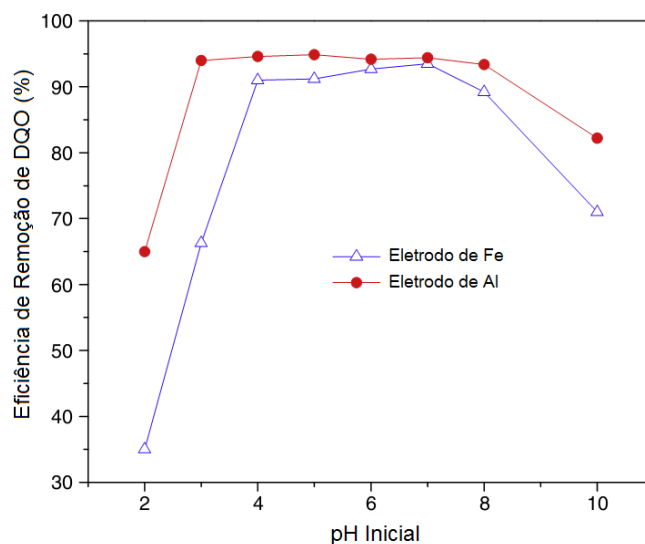


Figura 3.44 - Eficiência de remoção de DQO para eletrodos de ferro e alumínio (AKYOL, 2012)

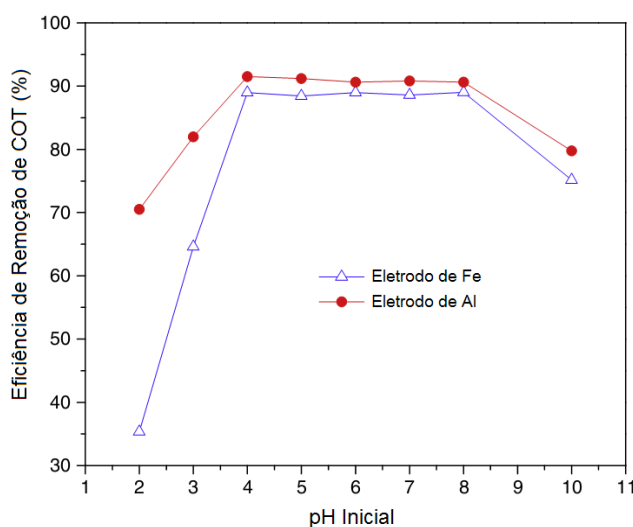


Figura 3.45 - Eficiência de remoção de COT para eletrodos de ferro e alumínio (AKYOL, 2012).

Bensadok *et al.* (2008) examinaram os efeitos do pH na eletrocoagulação em óleos de corte. A densidade de corrente foi fixada em 100 A/m² e a concentração de óleo de 4% vol. A Tabela 3.1 mostra as taxas de remoção de DQO e turbidez após 60 min de eletrólise, dependendo do pH inicial. As máximas taxas de DQO e turbidez foram observadas em pH 6-7, em concordância com trabalhos anteriores de Sanchez-Calvo *et al.* (2003), Kobyta *et al.* (2003 e Inan *et al.* (2004) que utilizaram eletrodos de alumínio. Em pH neutro ou ácido, o efeito é menos significativo na remoção de DQO, cujo valor é maior que 90%. O abatimento da turbidez, em meio ácido ou básico, está em concordância com o caráter anfótero do hidróxido de alumínio Al(OH)₃, cuja solubilidade aumenta à medida que a solução torna-se mais ácida ou mais básica. Os agentes coagulantes de hidróxido de alumínio formados em pH entre 6 e 7 são os precursores da remoção de óleos por coagulação. Ademais, como é possível observar na Tabela 3.1, quanto mais ácido é o efluente inicial, maior será o aumento no pH ao final da reação. Em meio alcalino, (pH > 7), o pH final não variará muito, logo uma queda menor será observada. Contudo, para pH > 10, as formas iônicas dos hidróxidos de alumínio predominarão, o que reduzirá a eficiência do processo.

Tabela 3.2 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção após 60 min de eletrólise. Densidade de corrente = 100 A/m²; Concentração de óleo = 4vol.% (SANCHEZ-CALVO *et al.*, 2003).

pH inicial	DQO final (mg O ₂ /l)	Turbidez final (NTU)	Remoção de DQO (%)	Remoção de Turbidez (%)	pH final
3	10.036	24.587	91	52	6,8
5	9.856	20.083	91	61	7,8
6	8.652	630	92	99	8,0
7	10.058	610	91	99	8,4
9	28.516	19.024	74	63	10,5
11	43.251	23.581	60	54	10,6

3.5.2.6 Tempo de Reação

De acordo com os estudos de Daneshvar *et al.* (2007), em um efluente têxtil contendo corante Amarelo Ácido 23, à medida que o tempo de eletrocoagulação é maior, a concentração de íons e dos flocos de seus hidróxidos aumenta. Conforme a Figura 3.46, quando o tempo de processo aumenta de 2 para 6 minutos, a eficiência da remoção de cor passa de 15,53% para 98,98%.

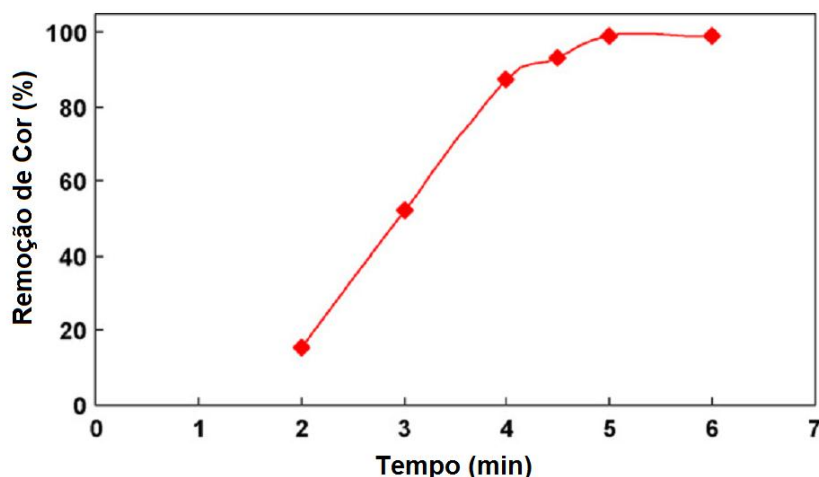


Figura 3.46 - Efeito do tempo de eletrocoagulação na eficiência de remoção de cor utilizando eletrodos de ferro; densidade de corrente = $112,5 \text{ A/m}^2$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5,35$; $t = 5 \text{ min}$ (DANESHVAR *et al.*, 2007).

O efeito do tempo de operação na eletrocoagulação de um efluente da indústria têxtil contendo corantes foi avaliado no trabalho de Bayramoglu *et al.* (2004). De acordo com a Figura 3.47, a uma densidade de corrente constante de 100 A/m^2 , o eletrodo de alumínio necessita, pelo menos, 15 minutos até obter uma boa eficiência de remoção de DQO enquanto para o eletrodo de ferro, 10 minutos são suficientes para obter-se um valor razoável de remoção de DQO.

Zaroual *et al.* (2006) realizaram testes de eletrocoagulação a um potencial de 600 mV e diferentes tempos de reação. A variação da DQO com o tempo de eletrólise é mostrada na Figura 3.48. Para o efluente estudado, até três minutos de reação a DQO diminui encontrando o valor mínimo de 78,5 mg/l, depois disso há um ligeiro aumento no seu valor. A mesma tendência foi observada no trabalho de Diaz *et al.* (2003).

Na Figura 3.49, é bastante evidente que o tempo de tratamento tem um efeito significativo na remoção de DQO e turbidez do efluente estudado por Ni'am *et al.* (2007). Com o incremento do tempo de 10 para 50 min, a DQO reduziu de 968 para 267 mg/l e a turbidez passou de 486 para 10 NTU. Neste processo, há dois estágios, desestabilização pelos íons produzidos no ânodo e agregação. O primeiro é geralmente rápido, enquanto o segundo é mais demorado, logo quando o tratamento durava poucos minutos, não havia íons ferro suficientes para desestabilizar todas as partículas coloidais presentes e as taxas de remoção não eram elevadas.

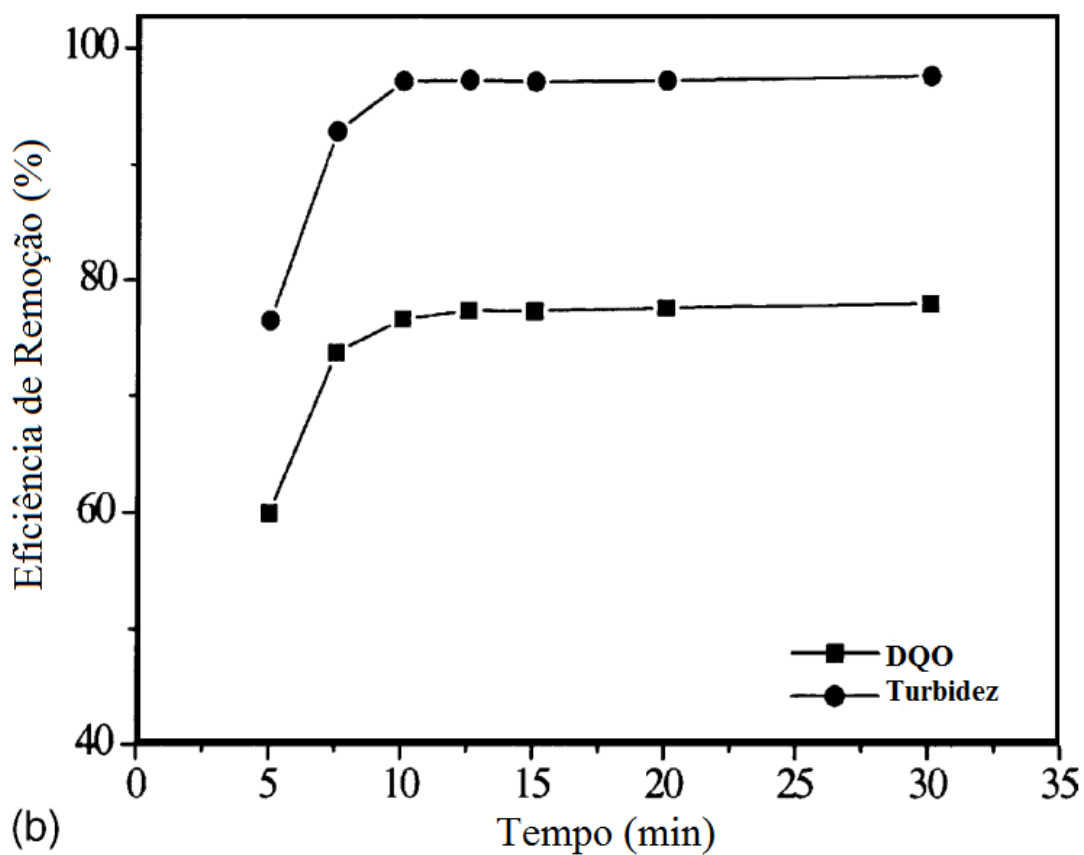
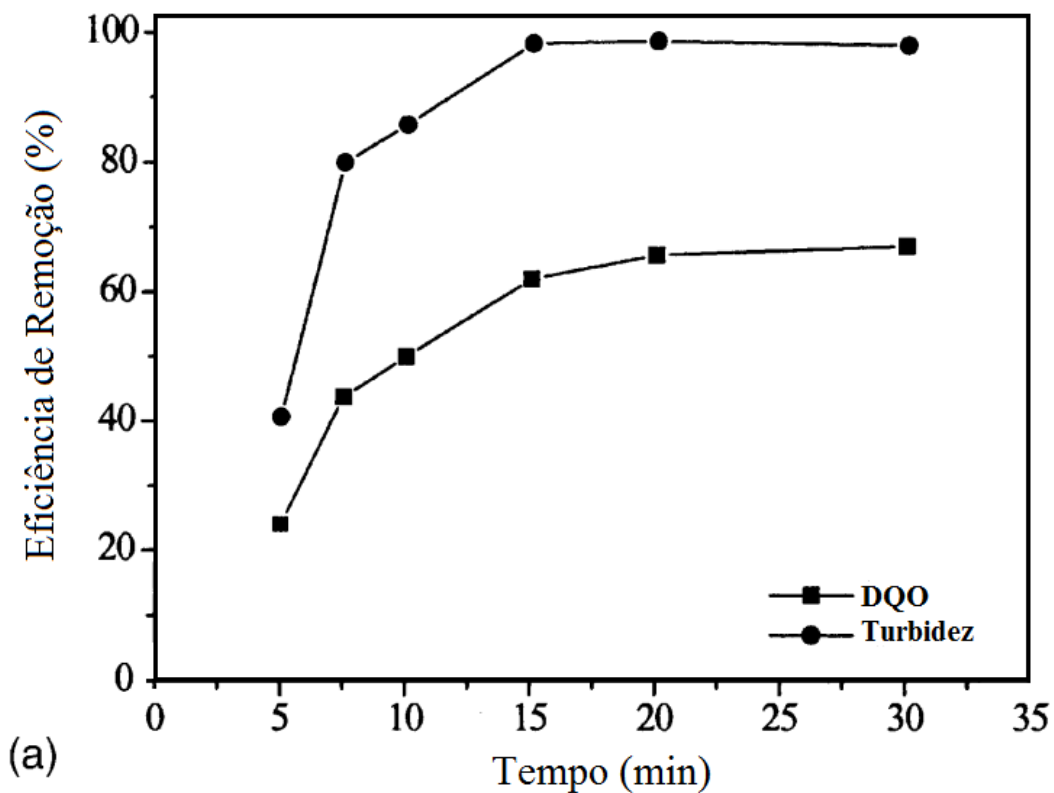


Figura 3.47 - Efeito do tempo de eletrocoagulação na remoção de DQO e turbidez para (a) eletrodos de alumínio e (b) eletrodos de ferro (BAYRAMOGLU *et al.*, 2004)

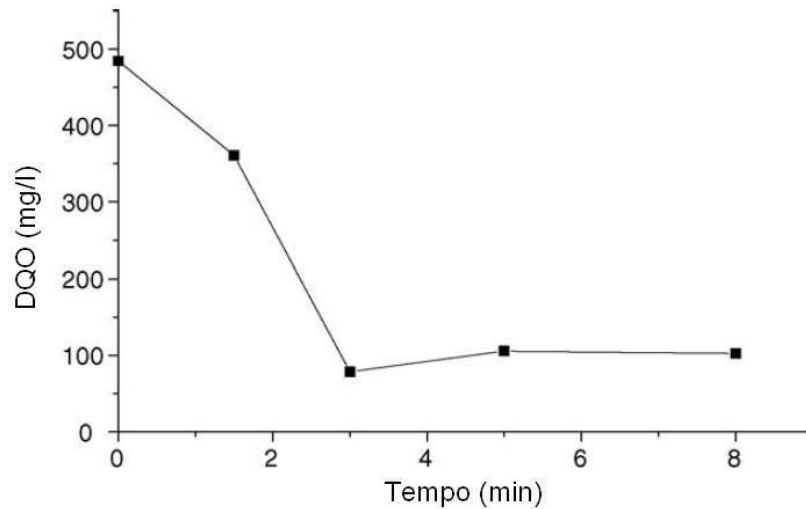


Figura 3.48 - Evolução da remoção da DQO com o tempo de reação (ZAROUAL *et al.*, 2006).

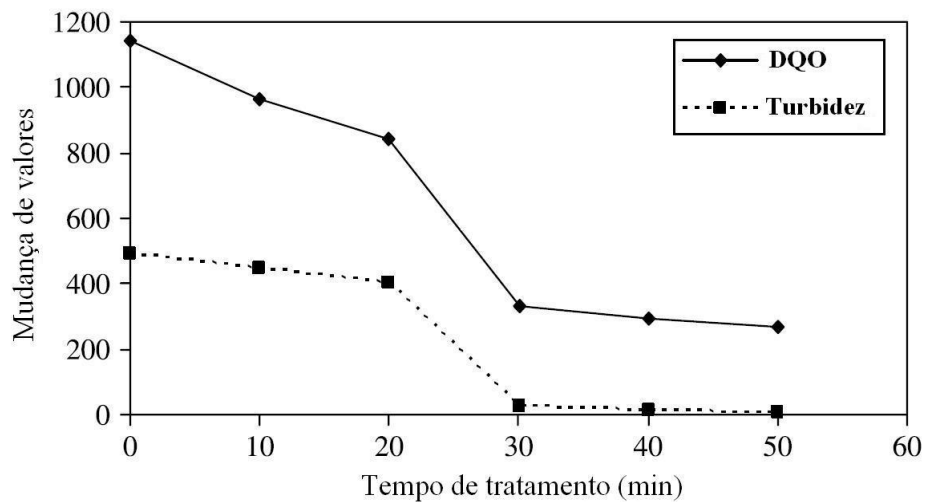


Figura 3.49 - Efeito do tempo de tratamento na remoção de DQO e turbidez (NI'AM *et al.*, 2007).

Heidman e Calmano (2008a) atingiram quase 100% de remoção de zinco, níquel e cromo com 20 minutos de eletrocoagulação utilizando um par de eletrodos de alumínio e concentração inicial de 250 mg/l.

Murthy e Parmar (2011) analisaram a remoção de estrôncio entre 10 e 60min utilizando eletrodos de alumínio e aço inoxidável. A maior eficiência de remoção (94,03% para eletrodos de aço inox e 78,57% para eletrodos de alumínio), foi atingida com 60min, porém, os autores consideraram 50min como o tempo ótimo de processo já que as eficiências de remoção obtidas foram 93,49% e 77,38%.

3.6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ELETROCOAGULAÇÃO

O processo de eletrocoagulação possui características que o tornam bastante interessante para aplicações industriais (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO; RESENDE, 2004):

- Os equipamentos necessários são simples e de fácil operação;
- O controle do agente coagulante é mais fácil, quando comparado com processos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis;
- Partículas coloidais menores são removidas, já que o campo elétrico aplicado proporciona o contato mais rápido entre elas, tornando a coagulação mais fácil;
- Reduz o uso de substâncias químicas no tratamento de efluentes;
- As bolhas de gás geradas na eletrólise podem remover o poluente por flotação;
- Produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos do que os tratamentos químicos;
- O reator, por não necessitar acessórios secundários, requer uma manutenção menos rígida.

A eletrocoagulação possui entretanto algumas desvantagens (MOLLAH *et al.*, 2001):

- Os eletrodos devem ser substituídos periodicamente devido ao desgaste e/ou passivação;
- O uso de energia elétrica pode ser caro em alguns locais;
- Um filme de óxido ou depósito de sais insolúveis pode se formar no cátodo, levando a uma perda de eficiência;
- Requer uma condutividade elevada no efluente;
- O hidróxido gelatinoso pode solubilizar em alguns casos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam resumidamente o procedimento experimental adotado no desenvolvimento deste trabalho.

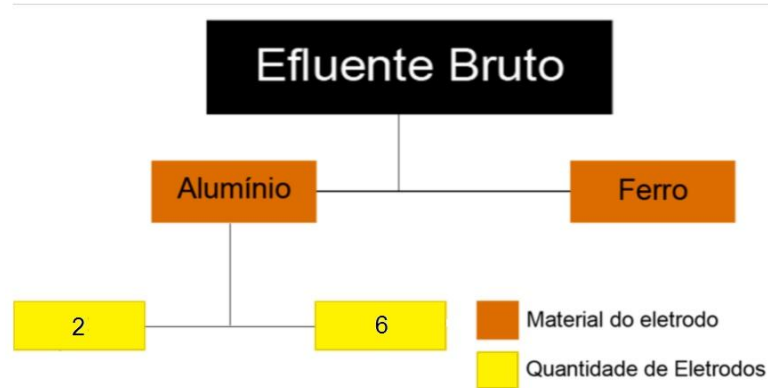


Figura 4.1 - Fluxograma de experimentos: determinação do material e da quantidade de eletrodos.

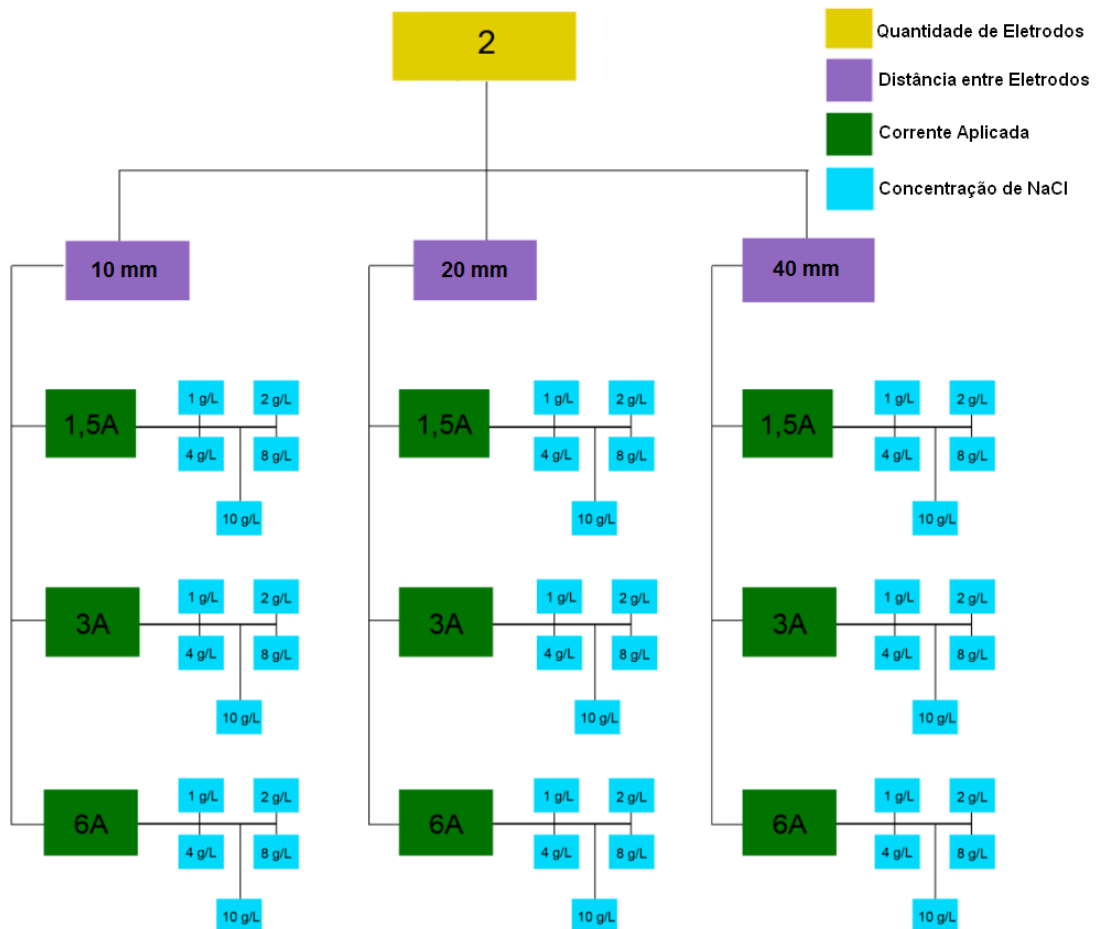


Figura 4.2 - Fluxograma de experimentos: quantidade de eletrodos = 2; distância entre eletrodos; corrente aplicada e concentração de NaCl.

4.1 SOLUÇÕES UTILIZADAS

A solução utilizada no presente trabalho é um efluente proveniente de uma operação de forjamento a morno, na qual é utilizado um lubrificante grafítico, que é uma emulsão de óleo em água, com grafite, formando um fluido concentrado lubrificante, com estabilidade à sedimentação, que é conferida, entre outros fatores, pela distribuição de granulométrica bastante fina, segundo os dados da Tabela 4.1. A Figura 4.3 mostra o aspecto físico do efluente investigado. As suas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas do lubrificante.

Diâmetro a 10%	2,65 μm
Diâmetro a 50%	12,50 μm
Diâmetro a 90%	27,91 μm
Diâmetro Médio	14,17 μm



Figura 4.3 - Aspecto físico do efluente investigado, armazenado em um béquer de 2 L.

Tabela 4.2 - Características físico-químicas do lubrificante utilizado no processo de forjamento.

Característica	Classificação	Referência
Cor	Preta	De acordo com MR 079
Aparência	Fluido homogêneo e viscoso	De acordo com MR 079
Teor de substância ativa	50%	----
Teor de grafite	> 10%	De acordo com MR 200
pH da emulsão	10,0 \pm 0,5	DIN 51 369

As características do efluente bruto proveniente da operação de forjamento são mostradas na Tabela 4.3. A Figura 4.4 apresenta os resultados da análise termogravimétrica realizada em um equipamento TA Instruments modelo Q50 (até 1000 °C) para determinar o percentual de água no efluente. A Tabela 4.4 apresenta os resultados da análise química por fluorescência de raios-X (Shimadzu XRF 1800) do efluente bruto, onde se observa a presença de ferro oriundo do processo de forjamento de peças de aço.

Tabela 4.3 - Características do efluente bruto proveniente do processo de forjamento.

Parâmetro	Resultado
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	79,337 g/L
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	238 g/L
Óleos e Graxas	287 g/L
Sólidos Suspensos	35,4 g/L
pH	8,0
Condutividade	2,96 (µS/cm)
Teor de água	82,2%

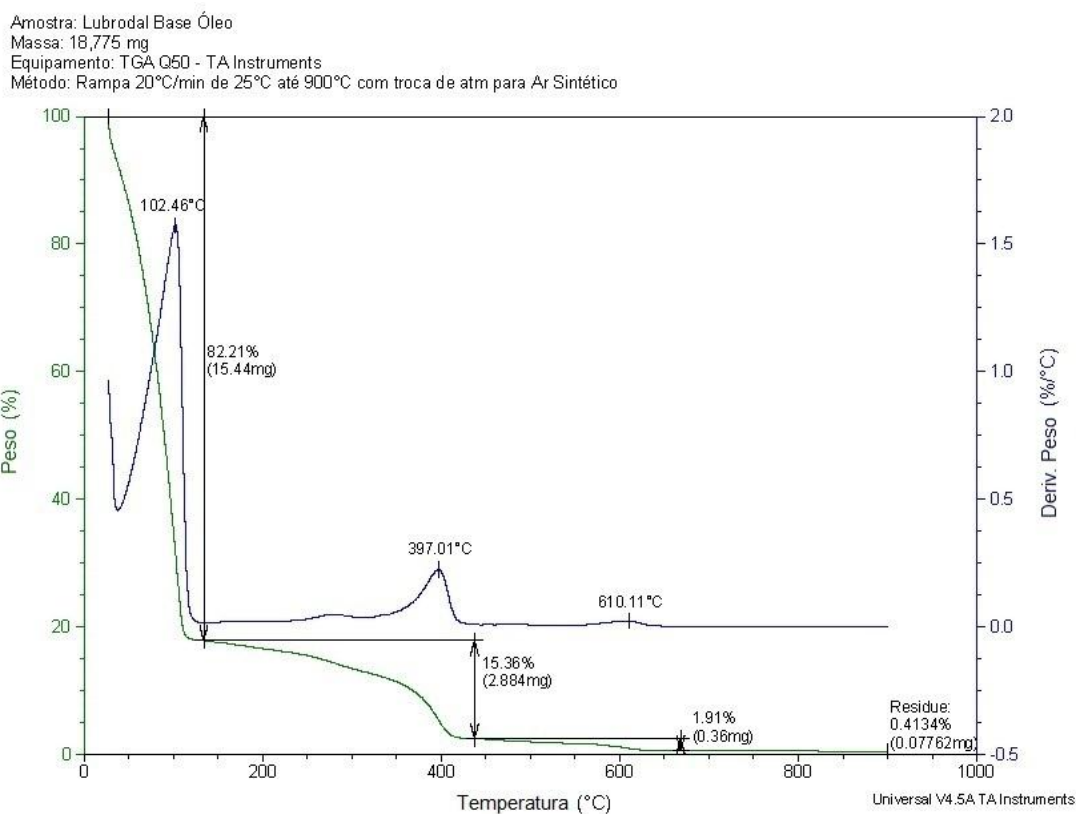


Figura 4.4 - Análise termogravimétrica do efluente

Tabela 4.4 - Análise por fluorescência de raios X do efluente bruto.

Analito	Resultado (%)
Fe	43,70
C	34,60
Si	12,06
Al	5,18
Outros	4,46

Atualmente, o efluente é tratado por método físico-químicos tradicionais, utilizando-se a acidificação do meio através da adição de H_2SO_4 e H_2O_2 como forma de quebrar a emulsão. Após esta reação, ocorre a retirada parcial do grafite decantado. O efluente restante passa por um processo de coagulação e neutralização pela adição de polímeros iônicos e NaOH e, após filtragem em filtro prensa, o efluente é disposto em uma lagoa de aeração. Este fluxo pode ser visto na Figura 4.4. O grafite separado pela quebra da emulsão é enviado para co-processamento em fornos de clínquer.

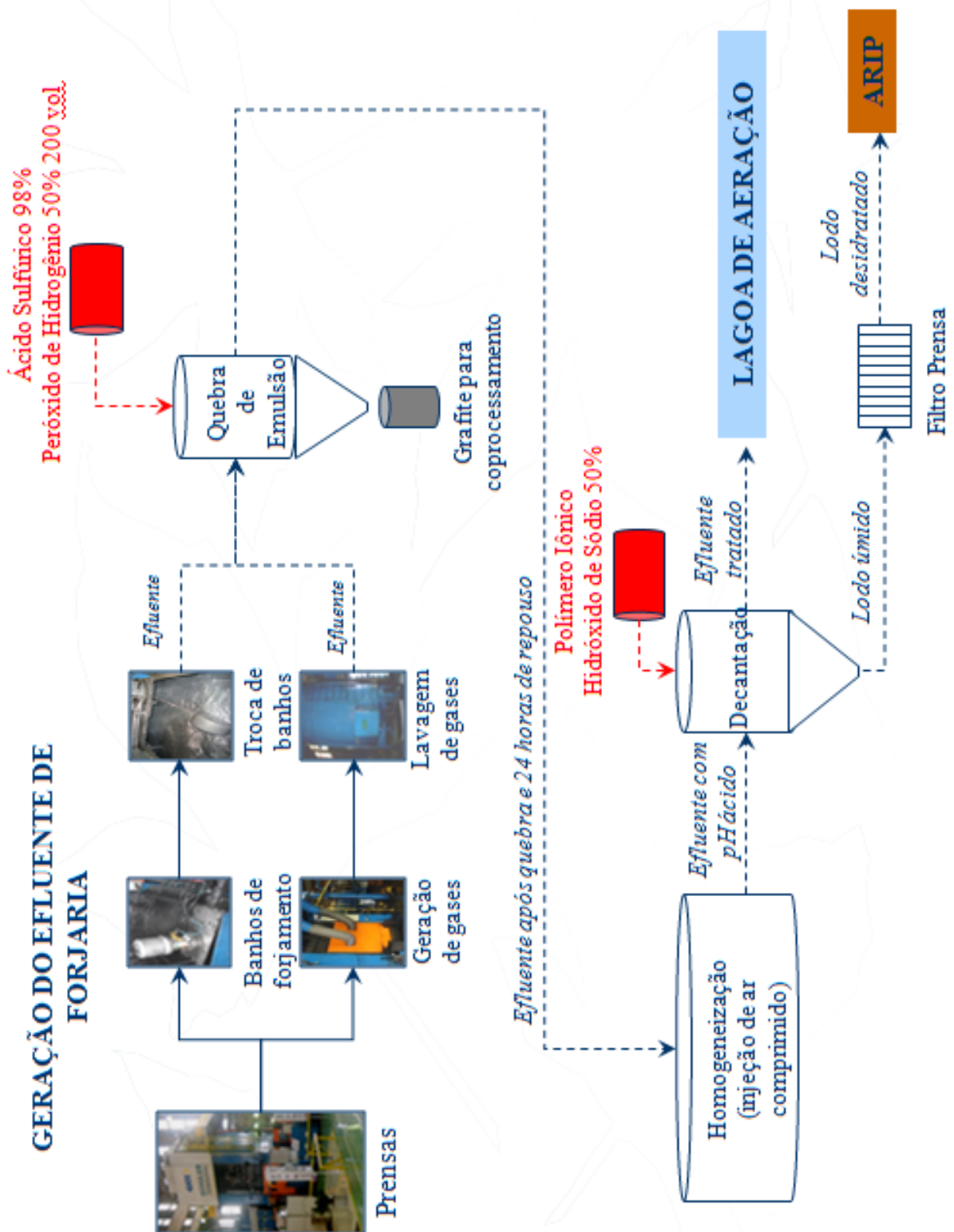


Figura 4.5 - Fluxo de geração do efluente investigado como gerado e tratado na planta industrial.

4.2 EXPERIMENTOS DE ELETROCOAGULAÇÃO

A Figura 4.5 apresenta o fluxograma de experimentos de eletrocoagulação realizados no presente trabalho.

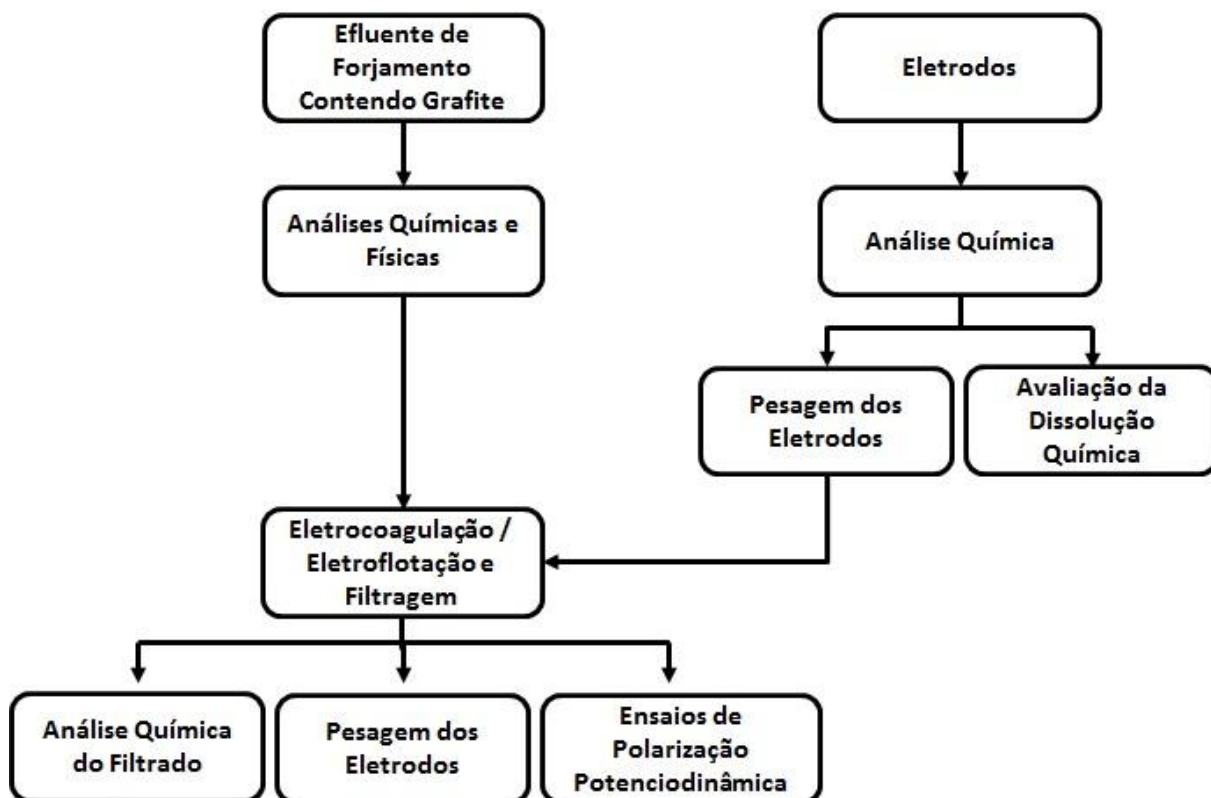


Figura 4.6 - Fluxograma de experimentos de eletrocoagulação realizados neste trabalho.

Os experimentos foram realizados durante 60 minutos em um béquer de vidro com capacidade para 2 litros utilizando uma fonte de corrente contínua Icel PS-6000. Cada experimento foi realizado utilizando um volume de 1 litro de modo que o material flotado resultante da reação não transbordasse. Além disso, a agitação do sistema foi feita através de um agitador magnético a uma velocidade de 150 rpm. A Figura 4.6 apresenta esquematicamente a montagem do reator.

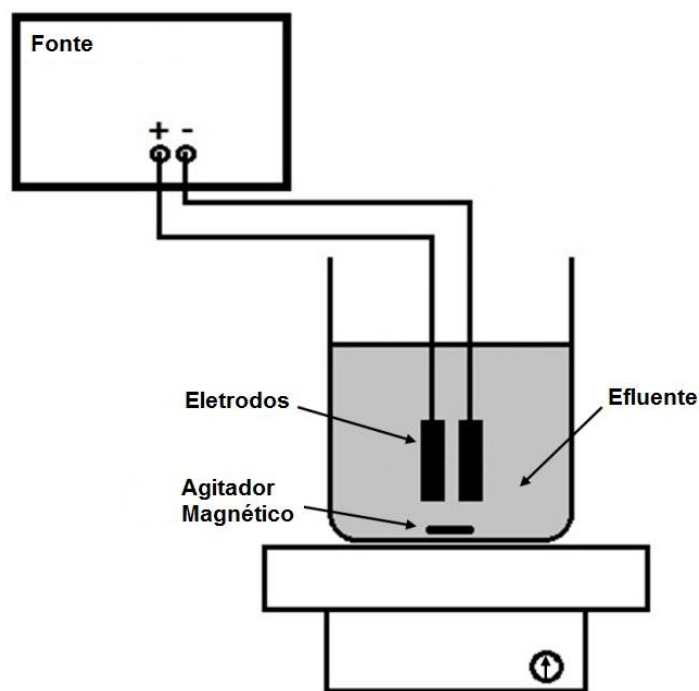


Figura 4.7 - Montagem do reator utilizado nos experimentos de eletrocoagulação.

4.2.1 Determinação do material do eletrodo

Foram realizados pré-testes utilizando-se eletrodos de ferro (aço comum) e alumínio a fim de determinar qual dos dois materiais seria mais adequado ao processo.

4.2.2 Determinação da quantidade de eletrodos

Os testes foram realizados utilizando-se sistemas de 1 par de eletrodos (2 placas) e 3 pares de eletrodos (6 placas).

4.2.3 Determinação do tipo de montagem dos eletrodos

Devido à perda ôhmica imposta pelo meio na montagem bipolar, foi escolhida a utilização da montagem monopolar em paralelo para a condição de testes com 6 eletrodos, na qual todos os eletrodos estão ligados na fonte e carregados positiva ou negativamente.

4.2.4 Determinação da densidade de corrente

Foram utilizados eletrodos de alumínio de 40mm x 80mm e a corrente aplicada foi de 1,5A; 3A e 6A que resultam nas seguintes densidades de corrente: 47 mA/cm²; 94 mA/cm²; 188 mA/cm². Densidades de corrente com a mesma ordem de grandeza foram utilizadas por Arslan-Alaton *et al.* (2008) que trabalharam com efluentes contendo corantes ácidos.

4.2.5 Determinação da distância entre eletrodos

De forma a minimizar as perdas devido à resistência ôhmica do sistema, a distância entre os eletrodos deve ser a menor possível. Foram avaliadas as seguintes distâncias entre eletrodos, também testadas por Sanchez-Calvo (2008): 10 mm; 20 mm e 40 mm.

4.2.6 Determinação da concentração de eletrólito suporte

Uma vez que o efluente possuía condutividade muito baixa, foi utilizado NaCl como eletrólito suporte que aumentar a condutividade do meio. A partir dos trabalhos de Modirshahla *et al.* (2007), Bande *et al.* (2008) e Bensadok *et al.* (2008), as concentrações testadas foram: 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L, 8 g/L, 10 g/L.

4.2.7 Ensaios de polarização potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em um potenciostato Ecochimie AUTOLAB PGSTAT 302 com auxílio do software GPES e velocidade de varredura de 0,02 V/s. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, platina como contra-eletrodo e o eletrólito foi o efluente bruto.

4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

4.3.1 Determinação da demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) é o parâmetro que avalia a quantidade de matéria orgânica suscetível à oxidação por um oxidante forte, como o dicromato de potássio. A DQO das amostras foi determinada em um equipamento PG Instruments T80+ UV/VIS

Spectrometer, segundo o método colorimétrico de fluxo fechado do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

4.3.2 Determinação do carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) é a medida da quantidade de carbono ligada a compostos orgânicos em uma amostra. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer.

É importante enfatizar que foi realizado um processo de filtração de todas as amostras antes das análises de DQO e COT e, todas as taxas de remoção devem considerar o processo de eletrocoagulação/eletroflotação e filtragem. Além disso, não é possível realizar a filtragem do efluente sem que seja realizada a eletrocoagulação/eletroflotação já que trata-se de uma emulsão altamente estável.

4.3.3 Determinação do teor de cloro

A concentração de cloro no efluente após o tratamento foi feita através da espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado em um equipamento PerkinElmer - Optima 8300 segundo o método 4500B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

4.3.4 Determinação do pH final

A medição de pH nas amostras ao final dos ensaios foi realizada em um analisador de pH Digimed modelo DM-22.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE

A determinação da condutividade nas amostras foi realizada utilizando um condutivímetro AZ Instrument 8361.

4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Philips XL-20, sendo utilizado também uma microsonda para análise química elementar por EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

4.6 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

A fração sólida removida do efluente por eletrocoagulação foi analisada por difração de raios X (DRX) em um equipamento Philips X-Pert MPD. Para tanto, as mesmas foram moídas com a utilização de gral e pistilo de cerâmica e passadas numa peneira *mesh* 325 ABNT (45 μ m). A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software X-Pert HighScore (Philips).

4.7 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise química da fração sólida separada do efluente foi analisada por fluorescência de raios X em um equipamento Shimadzu XRF-1800 de forma a verificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra.

4.8 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica foi efetuada por difração a laser, utilizando um equipamento da marca CILAS modelo 1064.

4.9 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TA Instruments modelo Q50 (até 1000 °C) de forma a determinar o percentual de água no efluente bruto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO MATERIAL DO ELETRODO

A Figura 5.1(a) apresenta imagem do efluente filtrado após o uso de eletrodo de aço comum e a Figura 5.1(b) do efluente filtrado após uso de eletrodos de alumínio. É possível observar que o ferro está presente como uma fina dispersão coloidal, o que confere o aspecto de uma cor alaranjada para a solução, enquanto o alumínio não adicionou cor ao filtrado. Considerando-se que além do ferro adicionar cor ao efluente final, o teor de ferro total é um dos parâmetros ambientais avaliados para disposição do efluente tratado no meio ambiente, o alumínio foi escolhido como material do eletrodo.



Figura 5.1 - Efluente resultante do uso de eletrodos de aço comum (a) e efluente resultante do uso de eletrodos de alumínio (b).

Além disso, apenas Cañizares *et al.* (2007) e Jimenez Izquierdo *et al.* (2010) utilizaram ferro como material do eletrodo em efluentes oleosos, porém, em ambos os casos os resultados com eletrodos de alumínio foram melhores.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Conforme apresentado na Figura 4.1, o processo foi avaliado com montagens de 2 e 6 eletrodos de alumínio. Para a montagem com 6 eletrodos foram avaliados sistemas mono e bipolares. A Figura 5.2 mostra a identificação dos pares de placas na montagem do sistema bipolar com 6 eletrodos. A Tabela 5.1 apresenta a diferença de potencial observada nos ensaios. A montagem bipolar não se mostrou satisfatória, pois a queda ôhmica entre as placas foi muito pronunciada devido à baixa condutividade do efluente, que levou a um aquecimento excessivo e baixíssima eficiência do processo.

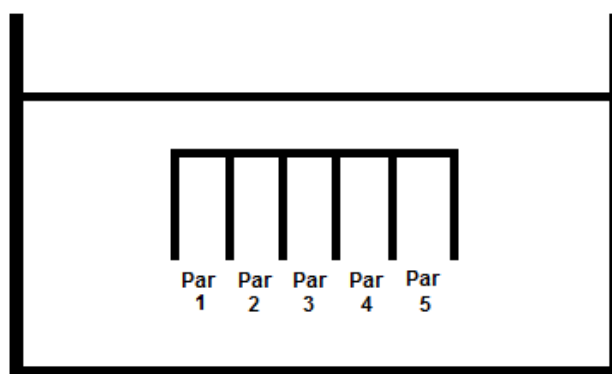


Figura 5.2 - Identificação dos pares de eletrodo em um sistema com 6 eletrodos.

Tabela 5.1 - Diferença de potencial verificada nos experimentos de eletrocoagulação realizados com 6 eletrodos com montagem bipolar para $J = 188 \text{ mA/cm}^2$.

[NaCl]	Tensão no monitor da fonte	Tensão entre placas (par 1)	Tensão entre placas (par 2)	Tensão entre placas (par 3)	Tensão entre placas (par 4)	Tensão entre placas (par 5)
1 g/L	40 V	1 V	1,5 V	1,5 V	1 V	1 V
2 g/L	40 V	1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,5 V
4 g/L	40 V	1,8 V	1,8 V	1,8 V	1,8 V	1,8 V
8 g/L	25 V	1 V	1 V	1 V	1,8 V	1 V
10 g/L	15 V	1 V	1 V	1 V	1 V	1 V

Na montagem monopolar com 6 eletrodos, o gasto energético não se mostrou satisfatório, haja visto que embora o tempo de reação seja menor para que ocorra a quebra da emulsão e, conseqüentemente, a separação do grafite, ele não é tão menor a ponto de ter um gasto energético menor. Por essa razão, foi definido testar somente arranjos de 2 eletrodos.

Com relação ao tipo de montagem do sistema com 6 eletrodos em pré-teste, foi escolhida a montagem monopolar, uma vez que a montagem bipolar do sistema mostrou-se não adequada, devido à elevada resistividade do efluente, que levava a baixa eficiência e perda de energia elétrica aplicada sob a forma de calor (energia térmica). Optou-se, então, pela montagem monopolar em paralelo, onde todos os eletrodos estão conectados diretamente à fonte e inteiramente carregados negativa ou positivamente, que permite um consumo menor de energia.

5.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE

Os efeitos da densidade de corrente no abatimento da DQO e COT para uma concentração intermediária – 4 g/L – de NaCl pode ser visto nas Figuras 5.3 e 5.4. Para a remoção da demanda química de oxigênio, observou-se que os percentuais foram praticamente constantes nas três densidades de correntes testadas (47; 94 e 188 mA/cm²) atingindo valores de 94,08%, 94,09% e 94,31% respectivamente, com desvio padrão de 0,001%. Para a remoção de carbono orgânico total presente na amostra, observou-se que quanto maior foi a densidade de corrente aplicada, menor foi o valor de COT encontrado.

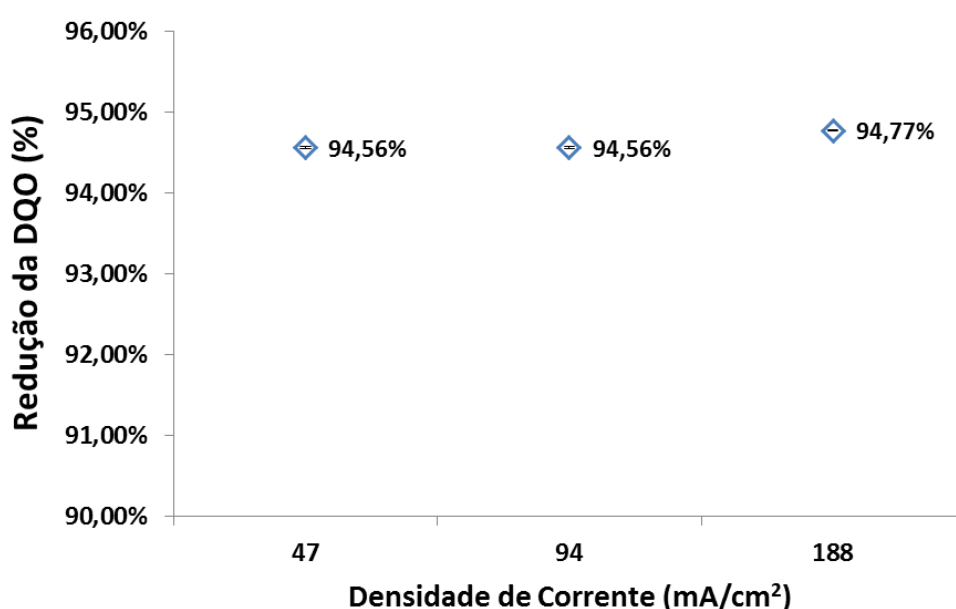


Figura 5.3 - Efeito da densidade de corrente aplicada na redução da DQO. Concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 1 cm.

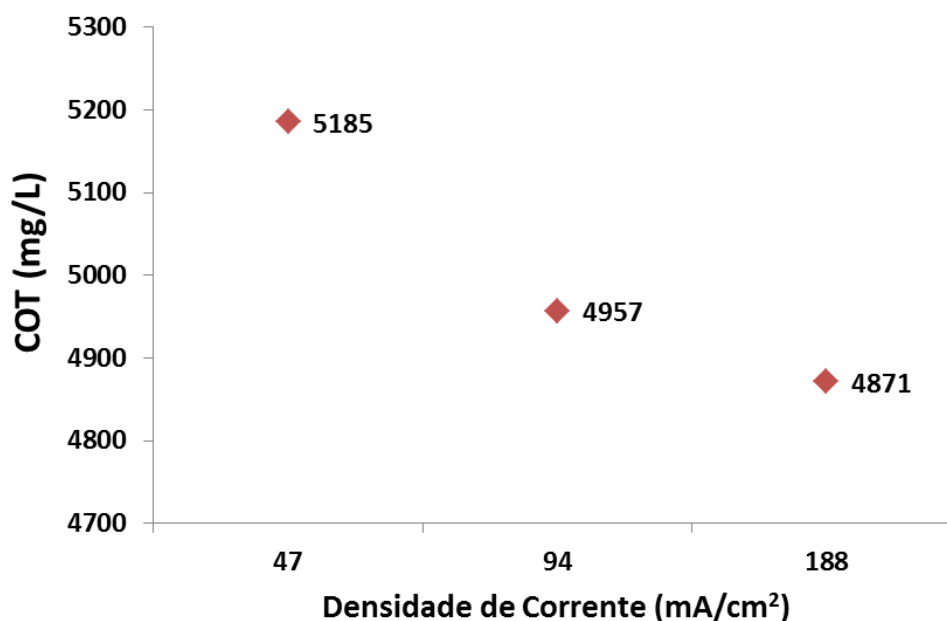


Figura 5.4 - Efeito da densidade de corrente na remoção de COT. Concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 1cm.

À medida que a densidade de corrente foi aumentada em um sistema com concentração de NaCl igual a 4 g/L e distância entre eletrodos de 10 mm, observou-se um ligeiro aumento na eficiência de remoção da DQO e do COT já que uma maior densidade de corrente aplicada, fará com que a quantidade de alumínio dissolvido no ânodo seja maior. Isto levará a uma maior quantidade de agentes coagulantes de alumínio disponíveis para agregarem-se às partículas desestabilizadas coagulando-as. Além disso, uma maior densidade de corrente propicia uma maior densidade de bolhas formadas, o que aumentará as colisões entre bolhas, partículas de grafite e gotículas de óleo, levando à flotação do grafite e do óleo desemuisionado.

Na Figura 5.5, observa-se um comportamento semelhante na remoção de DQO para as concentrações de 4 g/L e 8 g/L à medida que a densidade de corrente é incrementada. Observa-se que o percentual de remoção é bastante alto e praticamente igual em todas as condições.

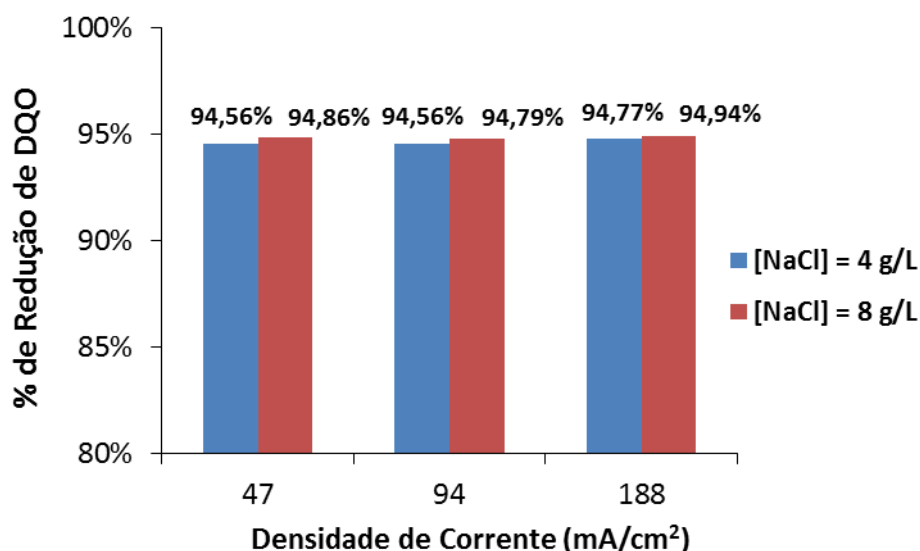


Figura 5.5 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO. Concentração de NaCl = 4 g/L e 8g/L, d = 10 mm e quantidade de eletrodos = 2.

De acordo com a lei de Faraday, quanto maior a corrente aplicada no sistema, maior será a quantidade de alumínio dissolvida, conforme pode ser observado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Quantidades teórica e medida de alumínio dissolvido em diferentes densidades de corrente e concentração de NaCl.

J (mA/cm ²)	Quantidade teórica de Al dissolvido (g)	Al Dissolvido (g)			
		^a NaCl = 1g/L	^b NaCl = 4g/L	^b NaCl = 8g/L	^a NaCl = 10g/L
47	0,25166	0,2617	0,2645	0,2740	0,3009
94	0,50333	0,5022	0,4804	0,4858	0,5029
188	1,00667	0,8873	0,9053	0,9188	0,8993
^a d = 20 mm; ^b d = 10 mm					

Os dados da Tabela 5.2 também mostram que em 47 mA/cm² uma quantidade de alumínio maior do que seria esperado de acordo com a Lei de Faraday é dissolvida. Este efeito é chamado de superfaradaico, é reportado na literatura e pode ser explicado em termos de dissolução química do anodo (CAÑIZARES *et al*, 2007b), ataque químico tanto do catodo quanto do anodo, que pode ocorrer devido à acidez e alcalinidade produzidas nas vizinhanças dos eletrodos (MOUEDHEN *et al*, 2008) e corrosão por pites do anodo, causada pelos íons cloreto (MECHELHOFF *et al*, 2013b).

A Figura 5.6 mostra a quantidade de alumínio dissolvido, a partir de uma placa mergulhada em um solução de NaCl por 24h. É possível observar que à medida que a

concentração de cloreto aumenta, a quantidade de alumínio dissolvido é maior, o que é consistente com dados da literatura que dizem que a corrosão do alumínio pelo cloro é maior quanto maior for a concentração de Cl^- (AFZAL *et al*, 2007; DESPIĆ *et al*, 1983; LEE *et al*, 1999; MECHELHOFF *et al*, 2013a; NATISHAN e O'GRADY, 2014; PYUN *et al*, 1999). Também é possível notar que o ataque químico não tem influência significativa sobre a dissolução dos eletrodos.

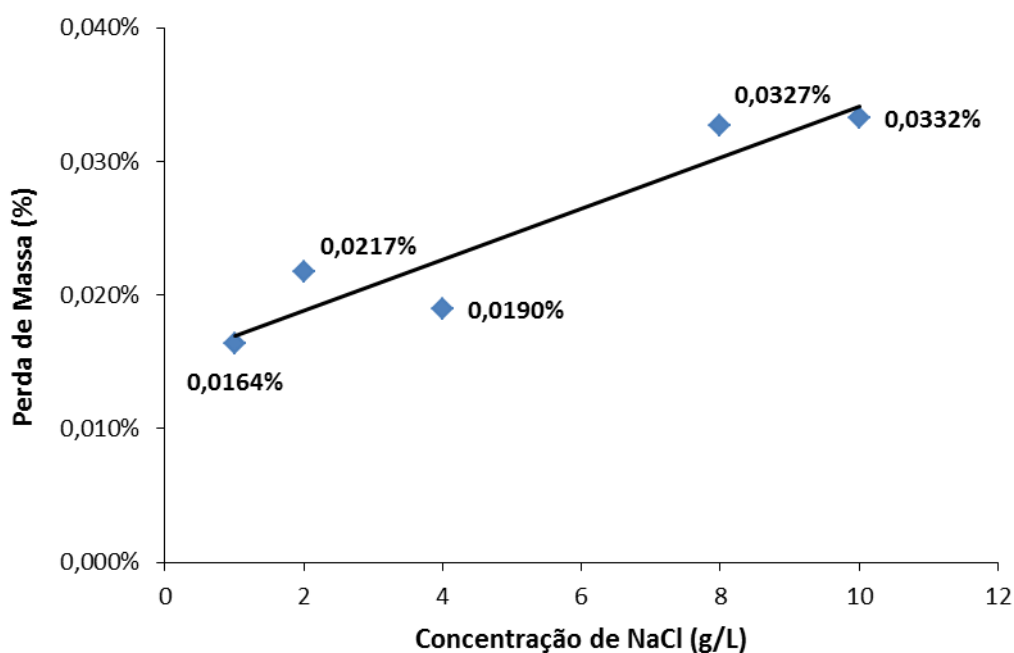


Figura 5.6 - Perda de massa de alumínio em diferentes concentrações de cloreto.

A Figura 5.7 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o efluente bruto e para concentrações de cloreto de 1 e 10 g/L. Quando há adição de cloretos ao efluente, é possível observar a presença de corrosão por pites (TOMCSÁNYI *et al*, 1989; DRAŽIĆ e POPIĆ, 1999). Na concentração de 1 g/L, o potencial de pite aparece por volta de -0,6 V e em 10 g/L este potencial aparece já em -0,8 V, conforme indicados pelas setas no gráfico da Figura 5.7. Estes resultados são consistentes com os dados da literatura (MOUEDHEN *et al*, 2008; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999) que indicam que à medida que a concentração de cloreto aumenta, o potencial de pite diminui. Na ausência de cloretos, observa-se que a camada de óxido presente na superfície do metal não apresenta corrosão por pites independentemente do potencial aplicado, o que está alinhado com os dados obtidos por Johnson *et al*. (2003). A partir dos dados obtidos, é possível observar que há corrosão por

pites na presença de cloretos em solução e que a contribuição para a quantidade de alumínio dissolvido é significativa.

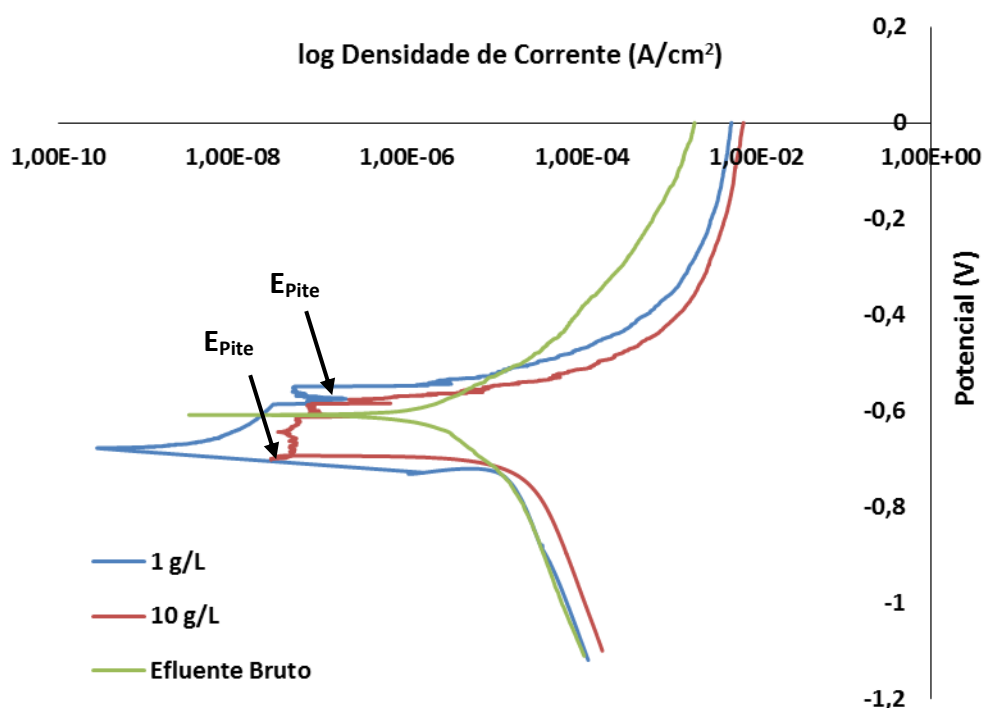


Figura 5.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o efluente bruto, 1 g/L e 10 g/L.

Também é possível observar na Tabela 5.2 que a dissolução de alumínio maior que a esperada é observada apenas na menor densidade de corrente aplicada, 47 mA/cm². Quando a densidade de corrente foi aumentada para 94 e 188 mA/cm², a influência da corrosão por pites diminuiu, uma vez que a quantidade de alumínio eletrodissolvido é preponderante.

Além disso, em 94 e 188 mA/cm², os valores de alumínio dissolvido são menores que o esperado de acordo com a Lei de Faraday. Mouedhen *et al.* (2008), Bande *et al.* (2008) e Gao *et al.* (2010) citam a concorrência entre a eletrodissolução do alumínio e a evolução de Cl₂ como uma possível explicação para este comportamento, porém no presente trabalho esta hipótese não foi confirmada, pois de acordo com os resultados das análises de espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado da Tabela 5.3 praticamente todo o cloro adicionado como eletrólito suporte permanece em solução no efluente após o tratamento eletroquímico e filtragem.

A Figura 5.8 mostra o potencial do ânodo durante o tratamento eletroquímico e é possível observar que o potencial é maior do que o potencial do oxigênio, o que confirma que,

no anodo, haverá dissolução do alumínio e evolução de oxigênio. A Figura 5.9 mostra o potencial do cátodo durante a eletrocoagulação/eletroflotação, onde é possível observar que o potencial é menor do que o potencial de hidrogênio, o que confirma que, no cátodo, haverá evolução de hidrogênio.

Tabela 5.3 - Concentração de cloretos presentes no efluente após tratamento.

Concentração Inicial (g/L)	Concentração Final (g/L)	Distância entre eletrodos (mm)	Densidade de Corrente (mA/cm²)
1	0,9328	10	47
1	0,9647	20	094
1	0,9452	40	188
2	1,8468	10	47
2	1,8374	20	94
2	1,8476	40	188
4	3,6585	10	47
4	3,7824	20	94
4	3,7524	40	188
8	7,4888	10	47
8	7,3971	20	94
8	7,3216	40	188
10	9,4590	10	47
10	9,1893	20	94
10	9,5232	40	188

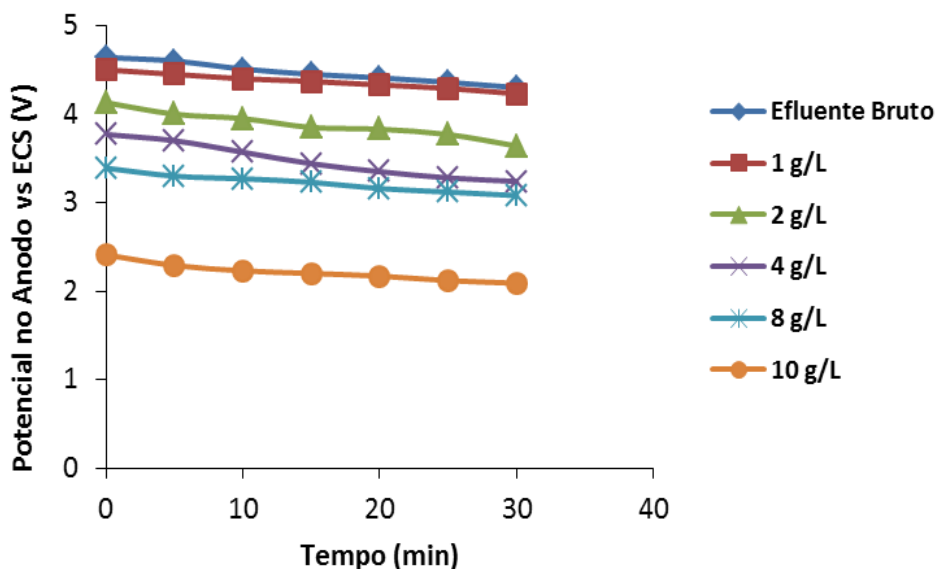


Figura 5.8 - Variação do potencial no anodo com relação a um eletrodo de calomelano saturado durante a reação. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$ e 2 eletrodos.

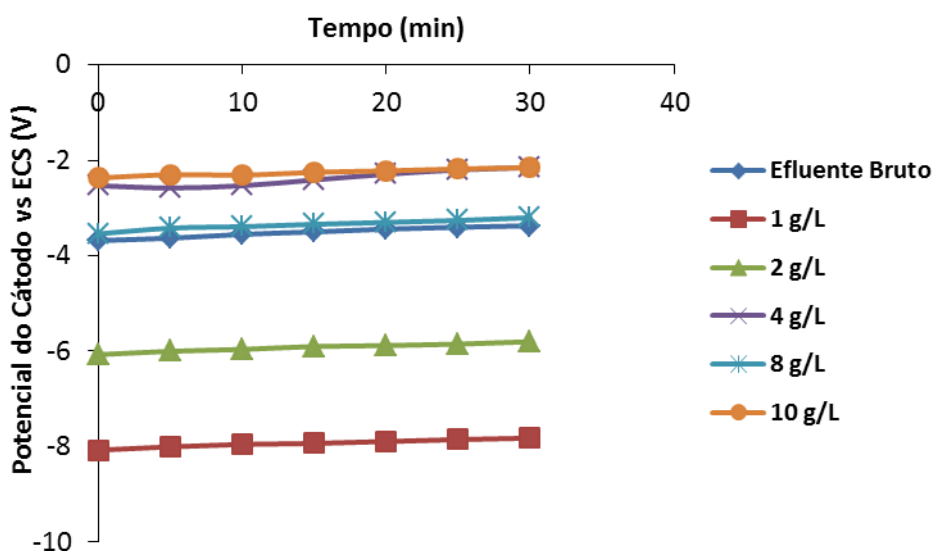


Figura 5.9 - Variação do potencial no cátodo com relação a um eletrodo de calomelano saturado durante a reação. $J = 0,094 \text{ A/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$ e 2 eletrodos.

A comparação dos efeitos da densidade de corrente para concentrações de cloreto muito diferentes, 1 e 10 g/L, pode ser vista na Figura 5.10. A influência da presença de cloretos parece ser bastante significativa na menor densidade de corrente ($J = 47 \text{ mA/cm}^2$), já que na presença de 10 vezes mais cloreto, a DQO foi reduzida pela metade. A Tabela 5.2 mostra que a quantidade de alumínio dissolvido quando a concentração de NaCl era 10 g/L (0,3009 g) é maior do que em 1 g/L (0,2617). Este alumínio dissolvido estará disponível para

formar agentes coagulantes que atuarão no sistema, resultando em uma diminuição da DQO no efluente.

À medida que a densidade de corrente é aumentada, o efeito da concentração de cloretos parece desaparecer, pois há uma maior quantidade de íons alumínio eletrodissolvido no anodo e, efeitos secundários como a corrosão por pites não terá uma participação tão importante na disponibilização de íons alumínio para formação de agentes coagulantes.

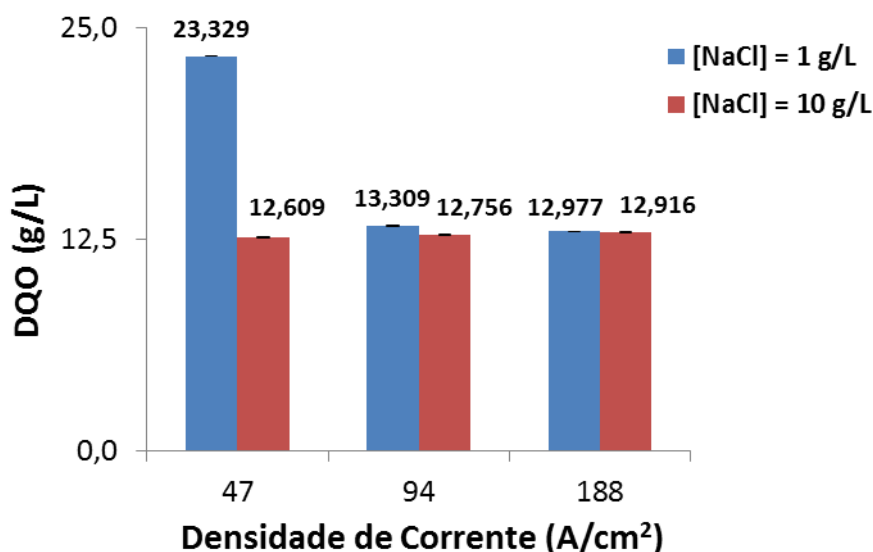


Figura 5.10 - Efeito da densidade de corrente sobre a diminuição da DQO em d = 20 mm.

O desvio padrão entre as as medidas obtidas de DQO em uma dada concentração de íons Cl⁻ foi mínimo, como pode ser visto na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Desvio padrão para DQO em d = 20 mm

DQO (g/L)	Concentração de Cloretos (g/L)	Desvio Padrão
23,329	1	0,017
13,309	1	0,016
12,977	1	0,008
12,609	10	0,010
12,756	10	0,036
12,916	10	0,015

A Figura 5.11 mostra que a distância entre os eletrodos também tem um papel importante. Quando os eletrodos ficam mais próximos, os efeitos da redução da DQO são mais visíveis. É possível observar que em d = 10 mm a redução da DQO foi praticamente

constante, enquanto que em $d = 20 \text{ mm}$ e $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ a redução de DQO foi 50% maior quando comparada com as correntes maiores (94 e 188 mA/cm^2). O desvio padrão para essas medidas de DQO também é bastante pequeno, conforme pode ser visto na Tabela 5.5. Sánchez-Calvo *et al.* (2003) e Modirshahla *et al.* (2007) também observaram diminuição na taxa de redução de DQO quando a distância entre os eletrodos foi aumentada.

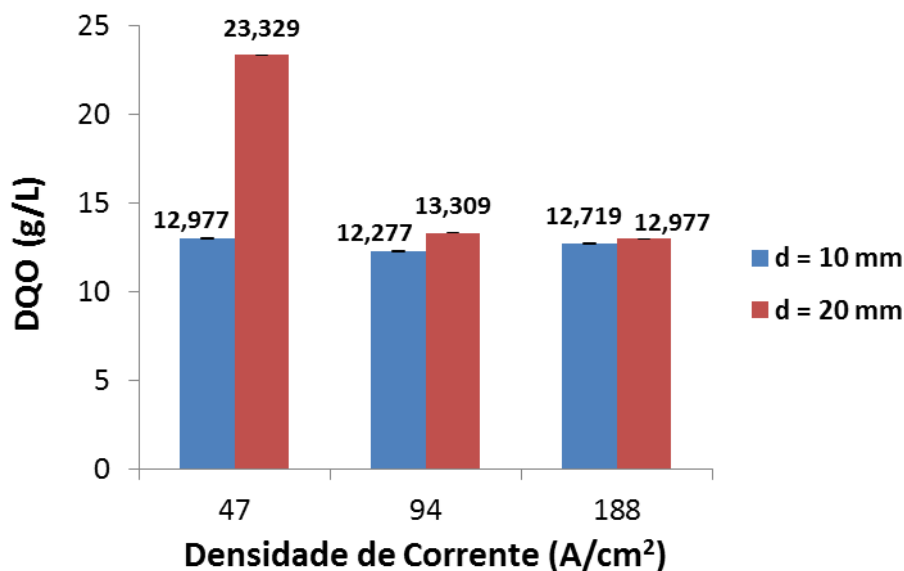


Figura 5.11 - Efeito da densidade de corrente sobre a DQO usando $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$ e distância entre eletrodos de 10 e 20 mm.

Tabela 5.5 - Desvio padrão das medidas de DQO em $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$.

DQO (g/L)	Distância (mm)	Desvio Padrão
12,977	10	0,018
12,277	10	0,024
12,719	10	0,018
23,329	20	0,017
13,309	20	0,016
12,277	20	0,019

As Figuras 5.12 a 5.14 mostram o aspecto físico do efluente ao final do experimento realizado com 2 eletrodos, concentração de NaCl igual a 4 g/L, distância entre os eletrodos de 1 cm e densidade de corrente de 188 mA/cm^2 . É possível observar que a emulsão foi quebrada e o grafite separado (Figuras 5.12 e 5.13) e, após filtração foi obtido um efluente clarificado, porém contendo ainda um percentual de óleo, conforme a Figura 5.14.



Figura 5.12 - Aspecto físico ao final do experimento de eletrocoagulação realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm².



Figura 5.13 - Detalhe do aspecto físico do efluente ao final do experimento de eletrocoagulação realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm².



Figura 5.14 - Efluente final após filtração. O experimento foi realizado com concentração de NaCl = 4 g/L, quantidade de eletrodos = 2 e distância entre eletrodos = 10 mm e densidade de corrente = 188 mA/cm².

A Figura 5.15 apresenta imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase sólida, basicamente grafite, separada do efluente por eletrocoagulação após secagem em estufa a 110°C. A Tabela 5.6 apresenta a análise química dessa fração sólida.

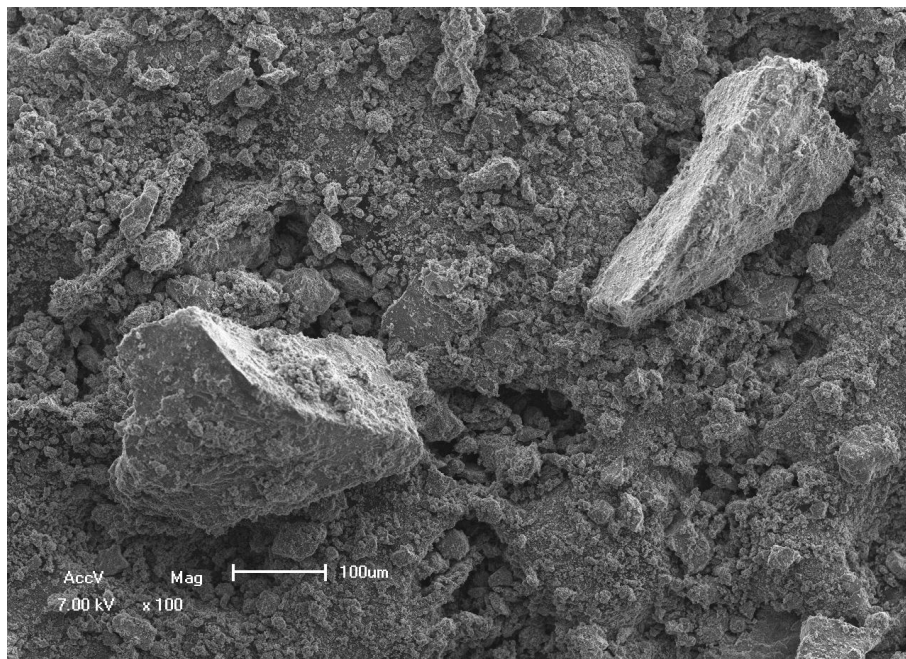


Figura 5.15 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase sólida, basicamente grafite, separada do efluente por eletrocoagulação, após secagem em estufa a 110°C.

Tabela 5.6 - Análise química elementar da fase sólida separada do efluente por eletrocoagulação, após secagem em estufa a 110°C.

Elemento	Peso (%)	Átomos (%)
C	40,907	49,555
O	50,042	45,510
Na	1,116	0,706
Mg	0,243	0,145
Al	6,601	3,560
Si	0,706	0,366
Cl	0,385	0,158

É possível observar a partir dos dados da Tabela 5.6 a presença de alumínio, oxigênio, sódio e cloro, além do carbono, que são elementos esperados de serem encontrados na fração, já que foi adicionado NaCl à solução e o alumínio eletrodissolvido formará hidróxidos. A presença do silício (sob a forma de sílica) também pode ser explicada como uma impureza oriunda do grafite, o que também explica a presença de oxigênio na análise química.

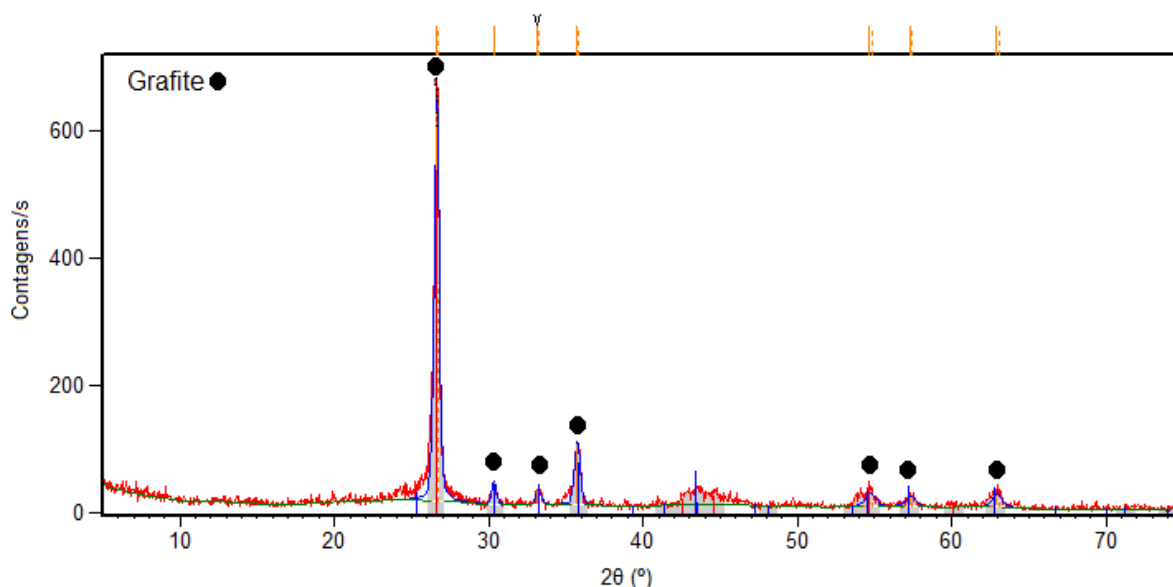


Figura 5.16 - Difratograma de Raios X da fase sólida separada por eletrocoagulação do efluente após .

Podem ser observados, no difratograma da Figura 5.16, os picos característicos do grafite, o que corrobora com os resultados obtidos nas análises químicas por microsonda e FRX presentes nas Tabelas 5.6 e 5.7, que mostram a presença de carbono (além do alumínio, cloro, sódio e silício).

Tabela 5.7 - Análise química por FRX da fração sólida retirada do efluente após eletrocoagulação.

Analito	Resultado (%)
C	67,0000
Al	14,6224
Cl	6,0188
Fe	5,8254
Si	1,6484

A Figura 5.17 mostra o efeito da densidade de corrente sobre a DQO em ensaios realizados com diferentes concentrações do eletrólito suporte.

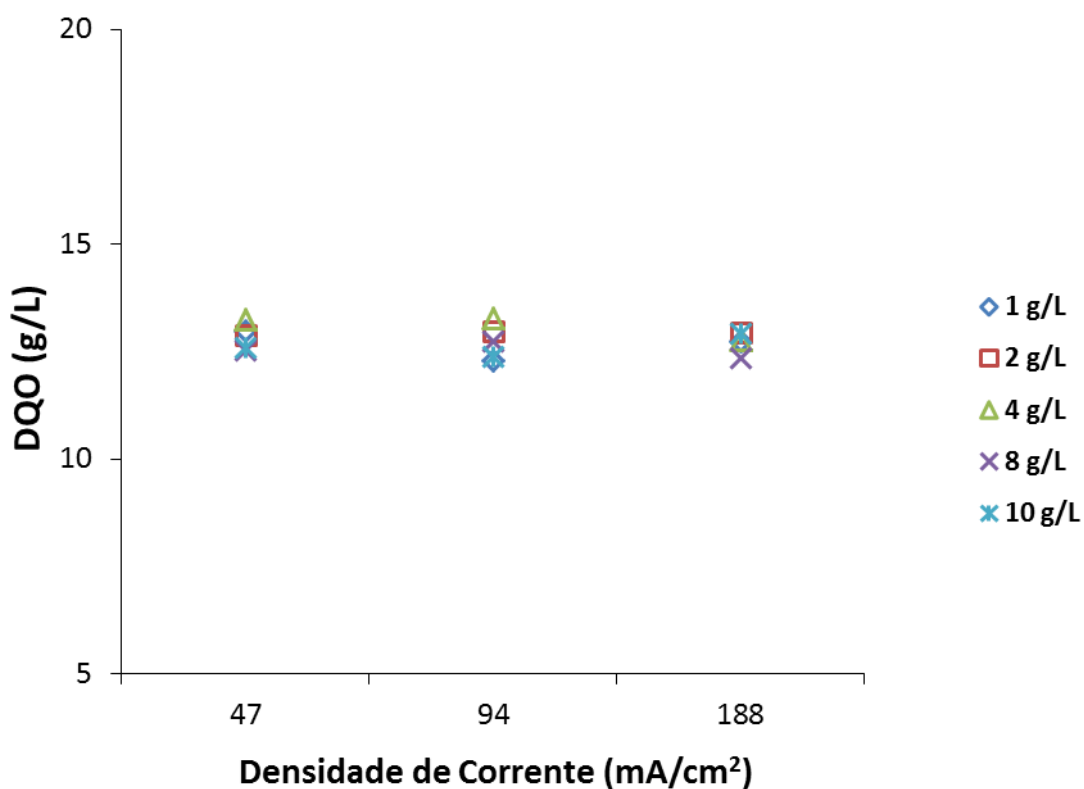


Figura 5.17 - Efeito da densidade de corrente na remoção de DQO em diferentes concentrações de NaCl. $d = 10$ mm e quantidade de eletrodos = 2.

A Figura 5.18 mostra os resultados obtidos para o carbono orgânico total (COT). Para todas as concentrações de eletrólito suporte avaliadas, o maior valor de COT medido foi encontrado na menor densidade de corrente e o menor foi obtido na maior densidade de corrente aplicada. Este resultado está em concordância com o que foi verificado para a DQO e

as razões para tal são as mesmas; uma maior densidade de corrente disponibiliza uma maior quantidade de alumínio dissolvido do ânodo, que gerará mais agentes coagulantes e promoverá uma coagulação mais efetiva.

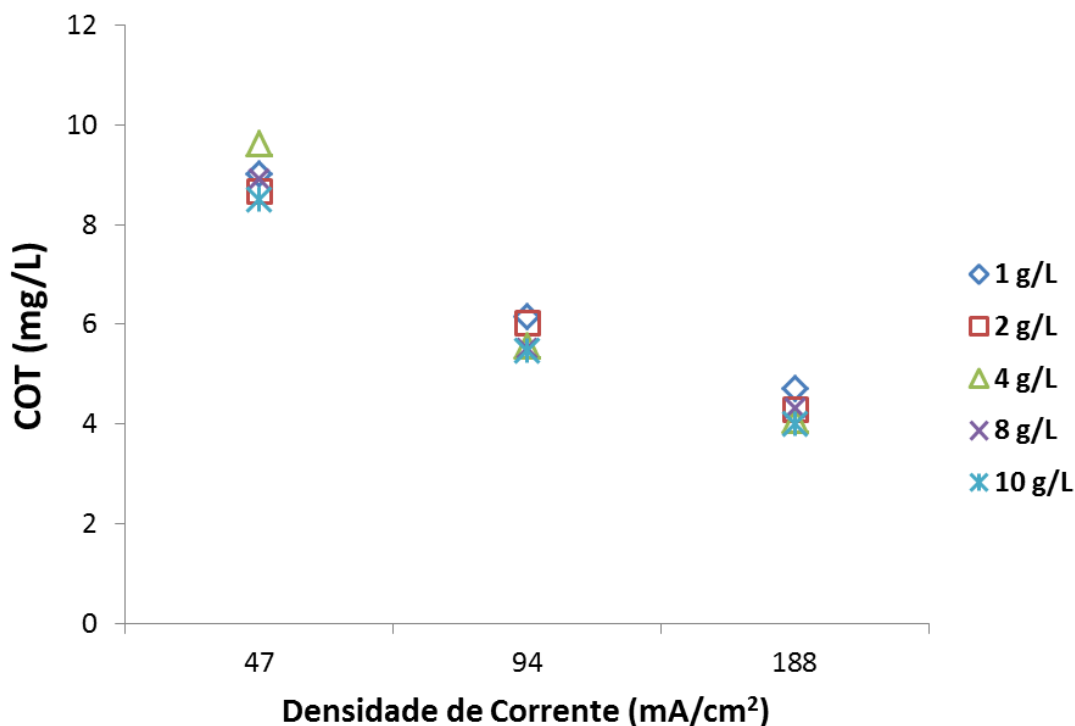


Figura 5.18 - Efeito da densidade de corrente no COT em diferentes concentrações de NaCl. d = 20 mm e quantidade de eletrodos = 2.

Além disso, em 188 mA/cm² a concentração de cloretos não parece ter um papel tão significativo na redução do COT, pois todos os valores obtidos são bastante próximos. Já nas densidades de corrente menores, uma maior concentração de cloretos contribuiu para um valor menor de COT.

5.4 DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE ELETRODOS

Pela Figura 5.19, observa-se a resposta do sistema à medida em que varia-se a distância entre os eletrodos em concentrações de cloreto diferentes e densidade de corrente igual à 188 mA/cm². Em todas as concentrações de cloreto testadas à medida que a distância entre os eletrodos foi aumentada a DQO medida aumentou. Isto é provavelmente devido ao aumento da resistência da solução, já que para manter uma mesma densidade de corrente a

voltagem necessária para tal será maior. Além disso, a taxa de transferência de elétrons para a solução será maior em uma distância menor, já que a queda ôhmica não será tão preponderante no processo, o que significa que as interações entre os hidróxidos formados e os poluentes serão maiores. Os dados obtidos estão alinhados com os dados disponíveis na literatura onde uma menor distância entre os eletrodos propicia uma maior interação entre os agentes coagulantes e os poluentes, o que leva a uma maior redução nos parâmetros de controle como DQO e COT.

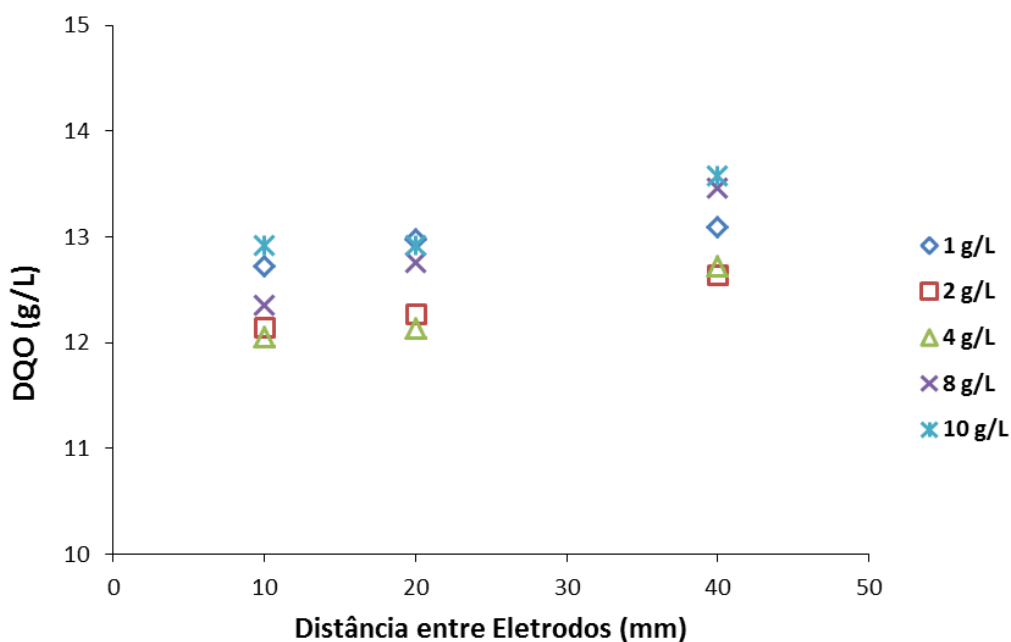


Figura 5.19 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

As Figuras 5.20 e 5.21 mostram que o mesmo comportamento é observado nas demais densidades de corrente, onde o menor valor de DQO é obtido na menor distância entre eletrodos.

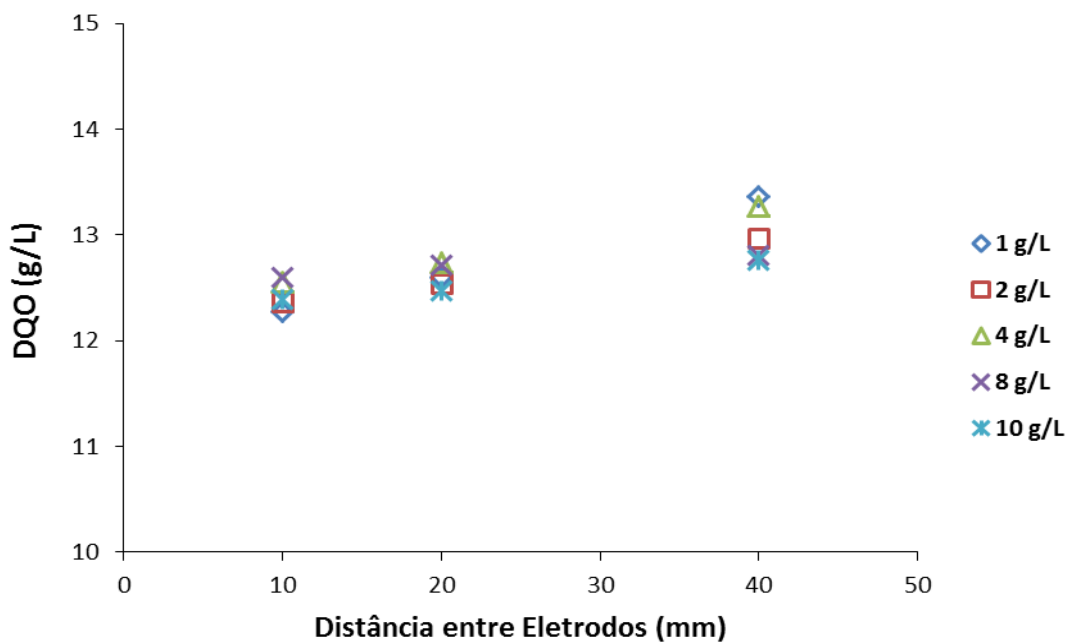


Figura 5.20 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

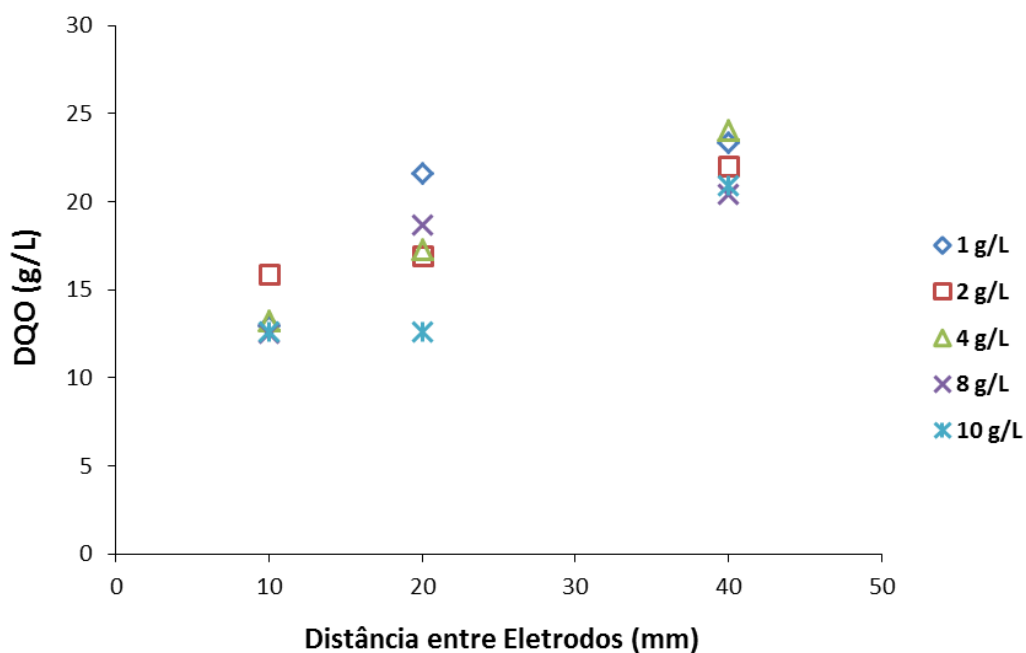


Figura 5.21 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção de DQO para diferentes concentrações de cloreto. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

Pela Figura 5.22, é possível ver a influência da distância entre os eletrodos na remoção de COT nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 10 g/L. O comportamento é semelhante para todas as concentrações onde os menores valores de COT são observados nas menores distâncias.

Isto é, provavelmente, devido ao fato de que uma maior aproximação entre os eletrodos leva a uma interação maior dos hidróxidos com os poluentes, resultando em uma remoção maior.

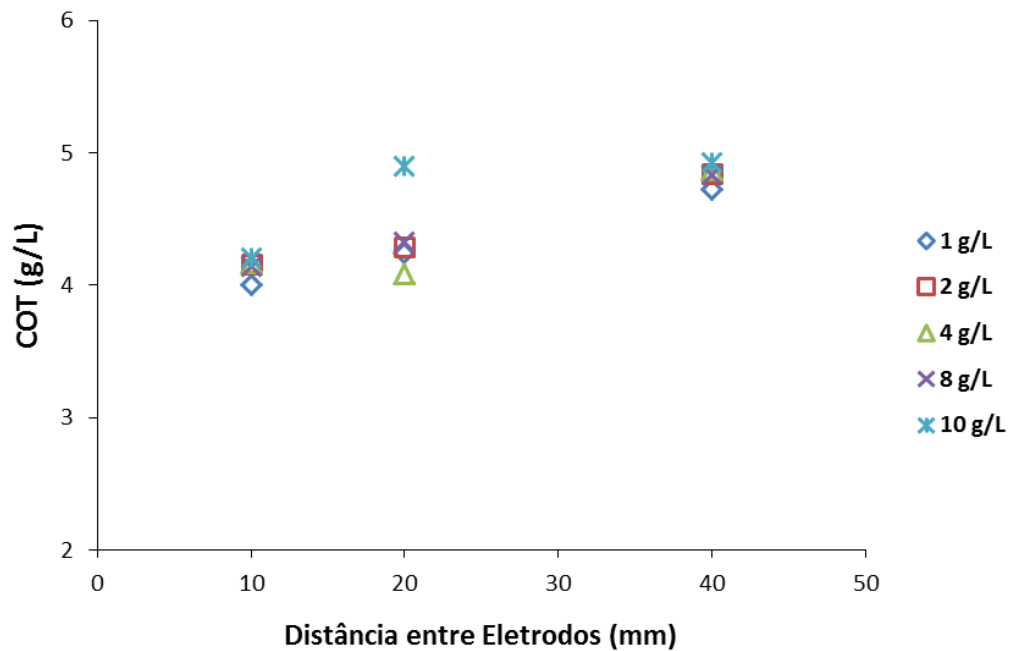


Figura 5.22 - Efeito da distância entre os eletrodos no carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram que o mesmo comportamento é observado nas demais densidade de corrente, onde o menor valor de COT é observado na menor corrente.

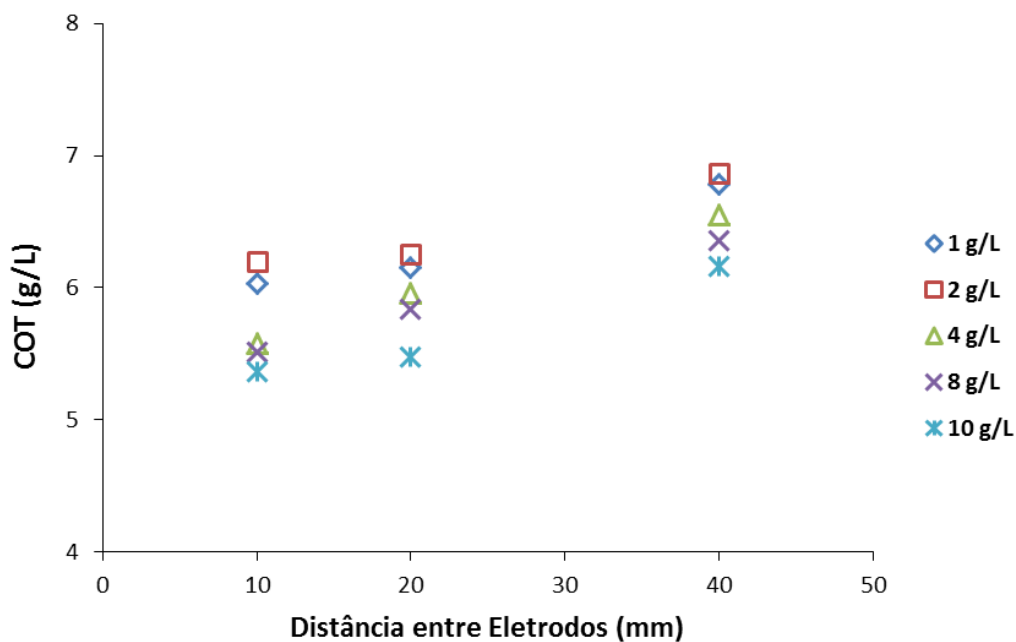


Figura 5.23 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção do carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

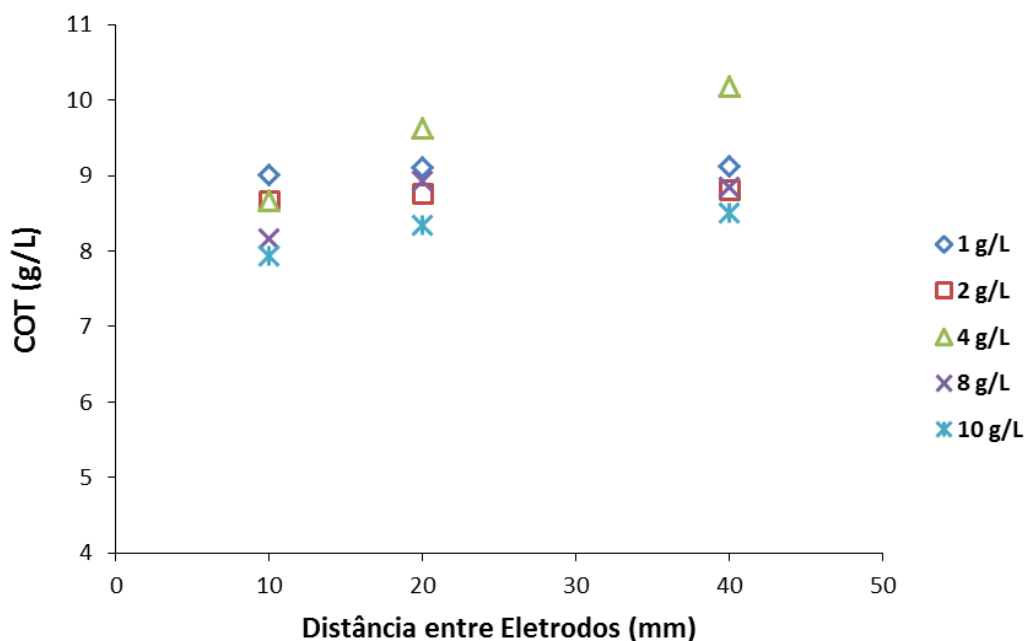


Figura 5.24 - Efeito da distância entre os eletrodos na remoção do carbono orgânico total em diferentes concentrações de eletrólito suporte. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

5.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO SUPORTE

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram a reação de eletrocoagulação realizada com 2 eletrodos, concentração de NaCl de 10 g/L, densidade de corrente de 188 mA/cm^2 e distância

entre os eletrodos de 20 mm. O detalhe (a) da Figura 5.25 mostra o aspecto físico da reação 4 minutos após seu início e o detalhe (b) 14 minutos após seu início. O final da reação depois de 60 minutos é visto na Figura 5.25. Observa-se a formação de uma espuma na parte superior do efluente, decorrente da geração de gases em ambos os eletrodos e, ao final da reação, o grafite flotado acima do efluente resultante.

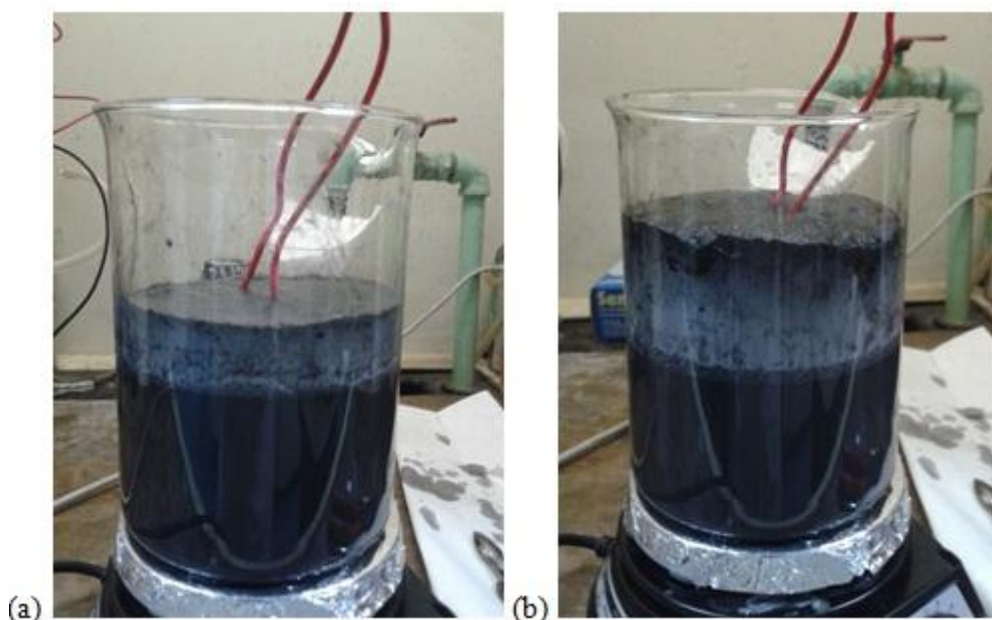


Figura 5.25 - Processo de eletrocoagulação do efluente de lubrificante de forjaria. (a) 4 minutos de reação (b) 14 minutos de reação. Quantidade de eletrodos = 2; $[\text{NaCl}] = 10 \text{ g/L}$; densidade de corrente = 188 mA/cm^2 ; distância entre eletrodos = 20 mm.



Figura 5.26 - Final do processo de eletrocoagulação do efluente de lubrificante de forjaria após 30 min. Quantidade de eletrodos = 2; concentração de $\text{NaCl} = 10 \text{ g/L}$; densidade de corrente = 188 mA/cm^2 ; distância entre eletrodos = 20 mm.

Na Figura 5.27 pode ser observado que, para as três diferentes distâncias entre eletrodos (10; 20 e 40 mm), os valores de DQO diminuem até um valor mínimo com o aumento da concentração de NaCl, para então voltarem a subir. Esta menor remoção da DQO com o aumento da concentração de Cl^- pode indicar efeitos negativos de sua presença como eletrólito suporte. De acordo com Wang et al (2009), a explicação para tal comportamento é que os íons Cl^- em solução contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ poderão formar compostos transitórios tais como $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, e AlCl_3 , que serão dissolvidos em solução com o excesso de Cl^- reduzindo a quantidade disponível de agentes coagulantes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e, conseqüentemente, sua eficiência de remoção. A Figura 5.28 mostra a quantidade de alumínio dissolvido no anodo e, estes resultados estão em concordância com a literatura, pois as maiores quantidades de alumínio correspondem à maior redução da DQO.

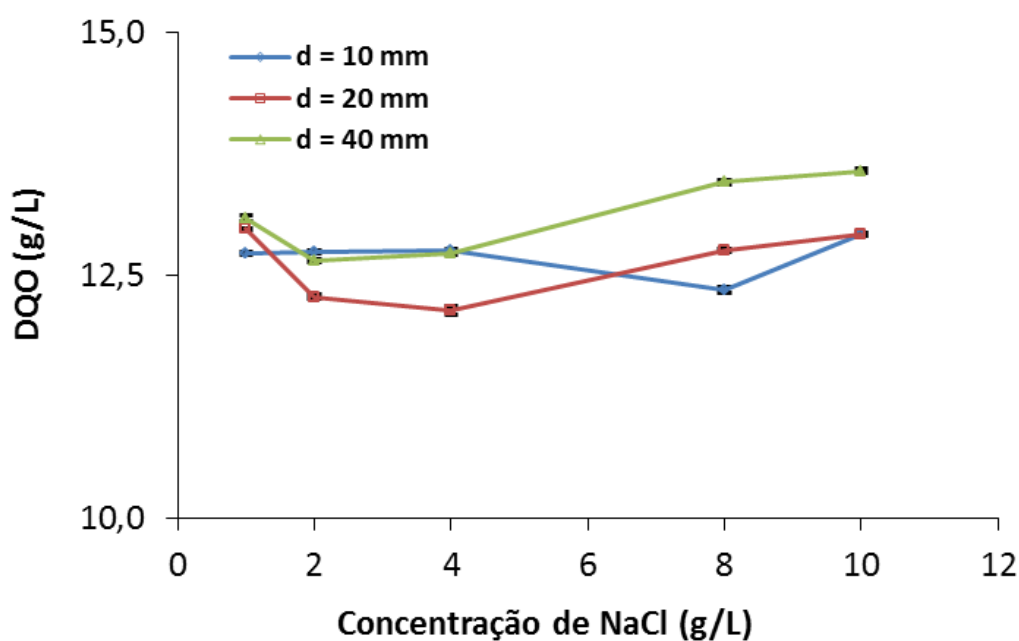


Figura 5.27 - Efeito do eletrólito suporte na DQO em diferentes distâncias entre os eletrodos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

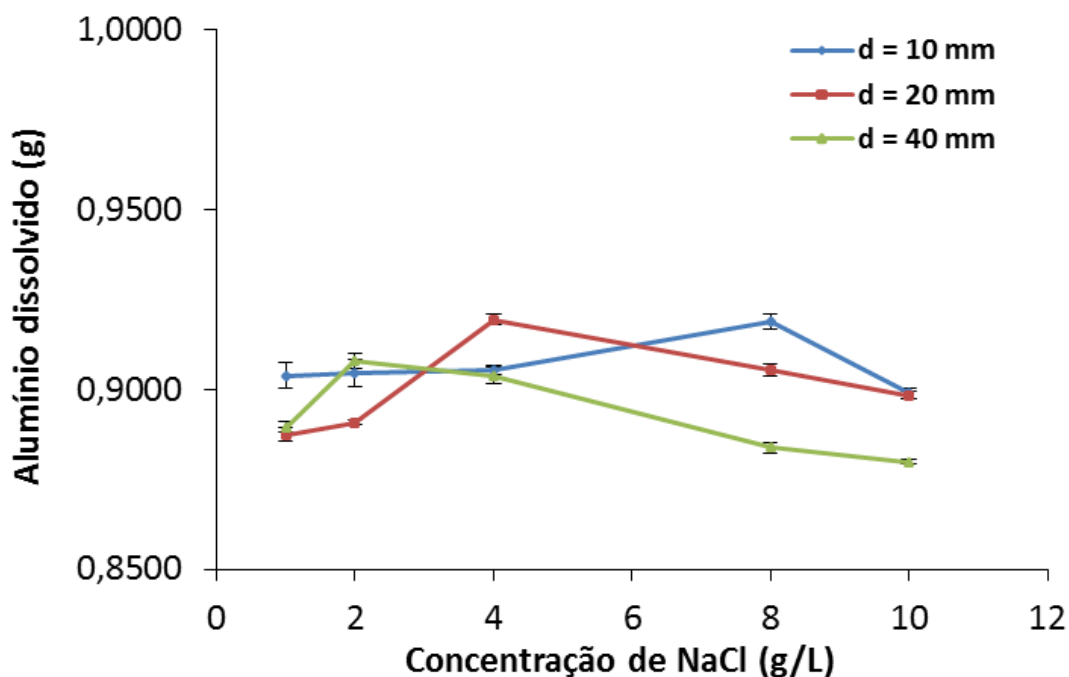


Figura 5.28 - Efeito da concentração do eletrólito suporte na dissolução do alumínio em diferentes distâncias entre eletrodos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

Também é possível observar na Figura 5.28 que a maior quantidade de alumínio dissolvido é diferente para cada uma das distâncias entre os eletrodos. Esta maior quantidade de alumínio aparece em concentrações maiores quanto menor for a distância entre os eletrodos. Quando $d = 40 \text{ mm}$ a maior quantidade de alumínio dissolvido é obtida em uma concentração de NaCl igual a 2 g/L , já em $d = 20 \text{ mm}$ a maior quantidade ocorre quando a concentração de NaCl é 4 g/L e em $d = 10 \text{ mm}$ esta condição é atingida com uma concentração de NaCl de 8 g/L .

À medida que a distância entre os eletrodos aumenta, uma eficiência menor na remoção da DQO é observada. Nesta condição, os efeitos da queda ôhmica serão mais significativos, o que quer dizer que haverá menos interações entre as espécies, devido ao fato que para manter a mesma densidade de corrente, o potencial do sistema deverá ser maior (SÁNCHEZ-CALVO *et al*, 2003; DANESHVAR *et al*, 2003; NASRULLHAH *et al*, 2012). Esta hipótese é confirmada pelos resultados apresentados na Figura 5.29, onde é possível observar que quando a distância entre os eletrodos é maior, o potencial da célula é maior.

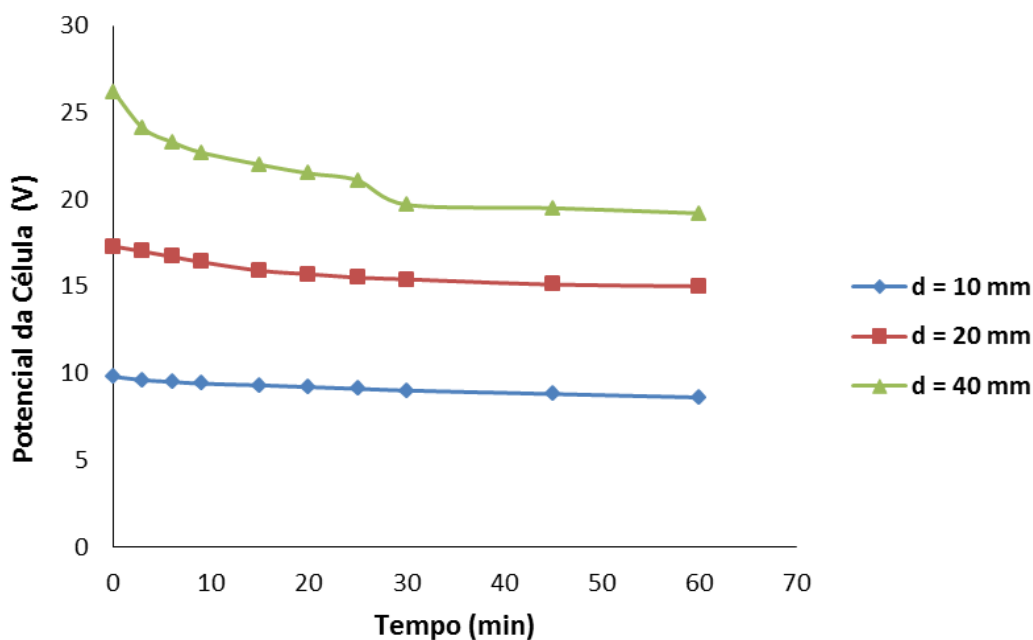


Figura 5.29 - Variação do potencial da célula em diferentes distâncias entre eletrodos. NaCl = 2 g/L; 2 eletrodos e $J = 47 \text{ mA/cm}^2$.

A Figura 5.30 mostra as diferenças no potencial da célula em diferentes concentrações de cloreto. É possível observar que, à medida que a concentração de Cl^- é aumentada, o potencial inicial do sistema diminui. Este dado está alinhado com o aumento da condutividade proporcionado pela adição de NaCl, que é mostrado na Figura 5.31. Também é possível observar, em todas as concentrações, que o potencial da célula diminui conforme o tempo de reação aumenta. A voltagem do sistema diminuiu três vezes quando a concentração de NaCl passou de 1 g/L para 10 g/L, além disso o formato das curvas são similares em todas as concentrações.

É possível supor que a significativa diminuição do potencial da célula durante o tratamento eletroquímico está associada à dissolução do ânodo de sacrifício, que previne a formação de um filme passivo.

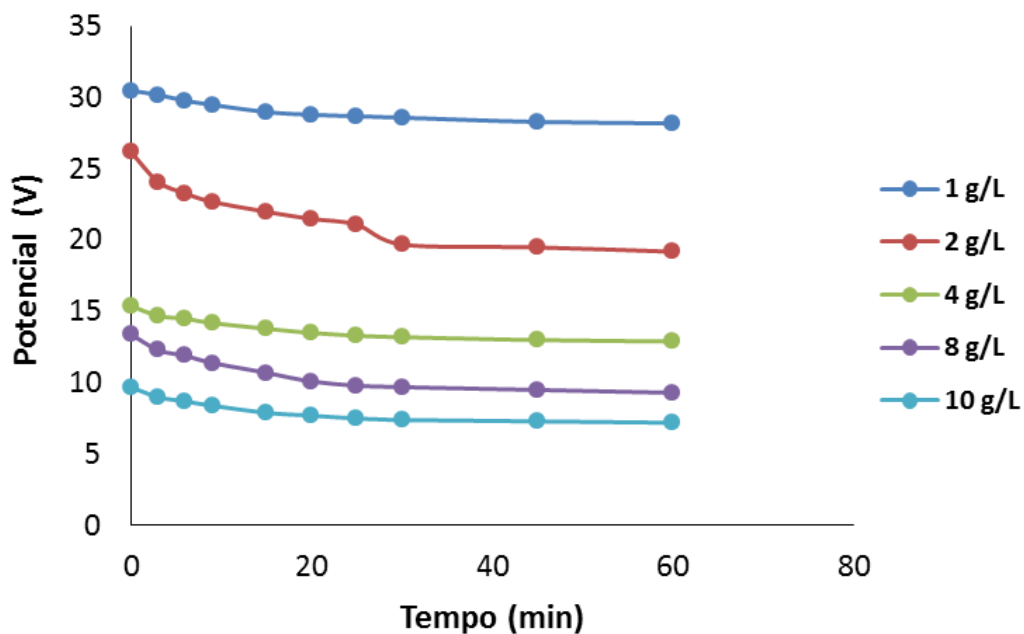


Figura 5.30 - Variação do potencial da célula com o tempo. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$ e 2 eletrodos.

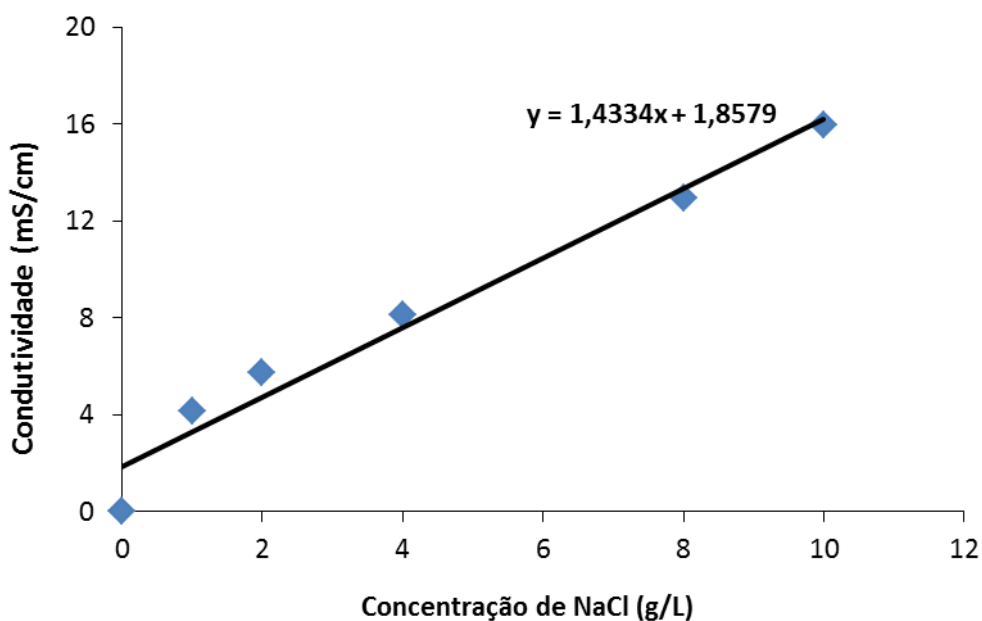


Figura 5.31 - Mudanças na condutividade do sistema com o aumento da concentração de cloretos.

O pH do efluente após o final do ensaio e posterior filtração diminuiu de 8,0 para valores entre 5,0 e 6,0 em todos os ensaios realizados, independentemente dos parâmetros aplicados (concentração de cloretos, distância entre eletrodos e densidade de corrente aplicada), como é possível observar nas Figuras 5.32 a 5.34.

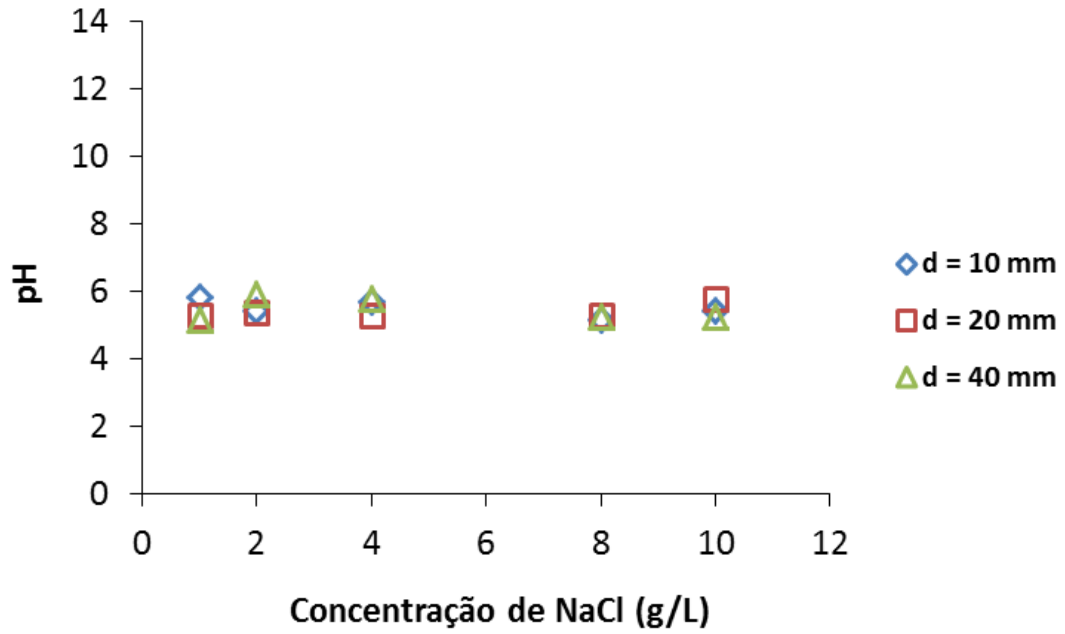


Figura 5.32 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

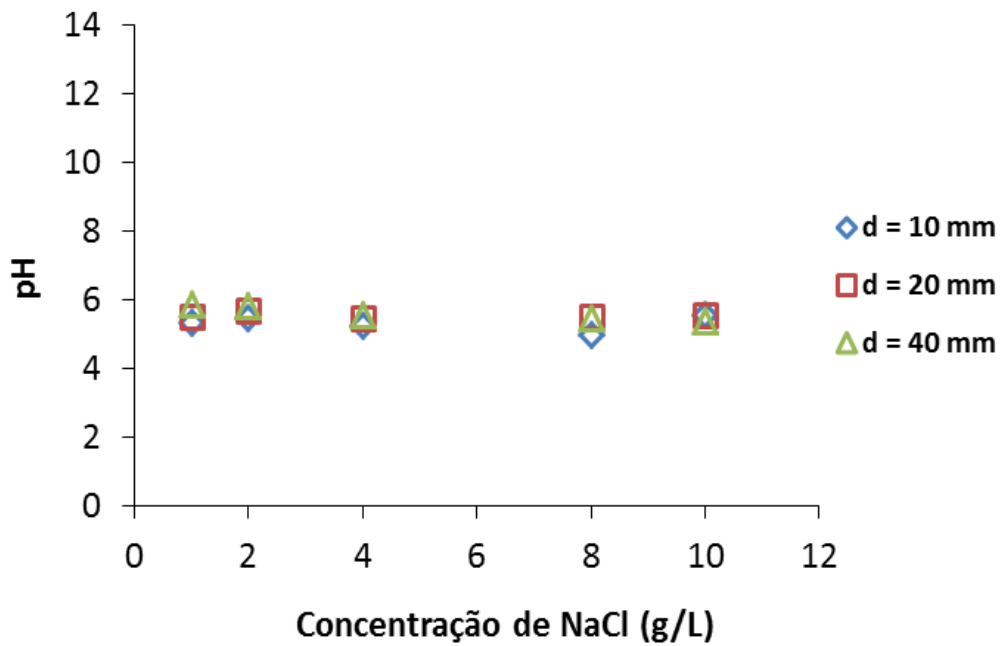


Figura 5.33 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 94 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

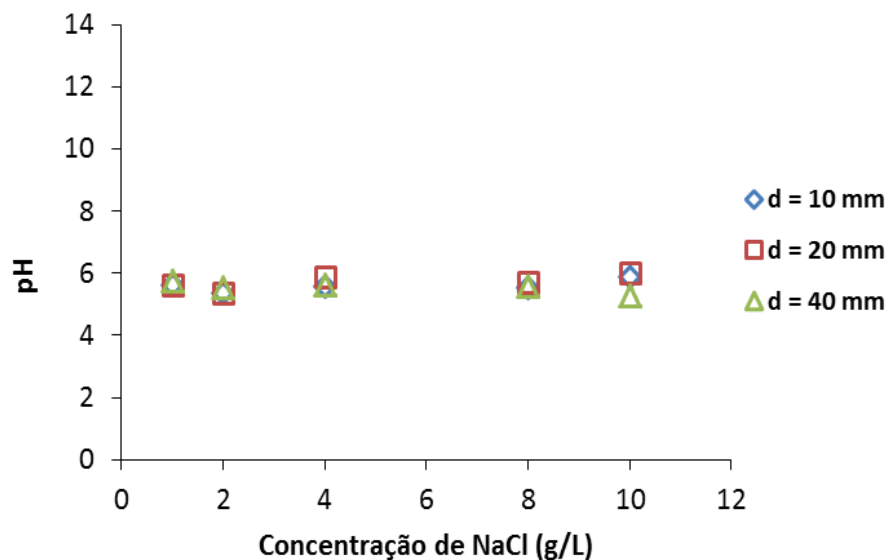


Figura 5.34 - Medidas de pH ao final do ensaio com o aumento da concentração de cloretos. $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e 2 eletrodos.

A Figura 5.35 mostra que a taxa de remoção de DQO foi maior que 94% em todas as condições testadas.

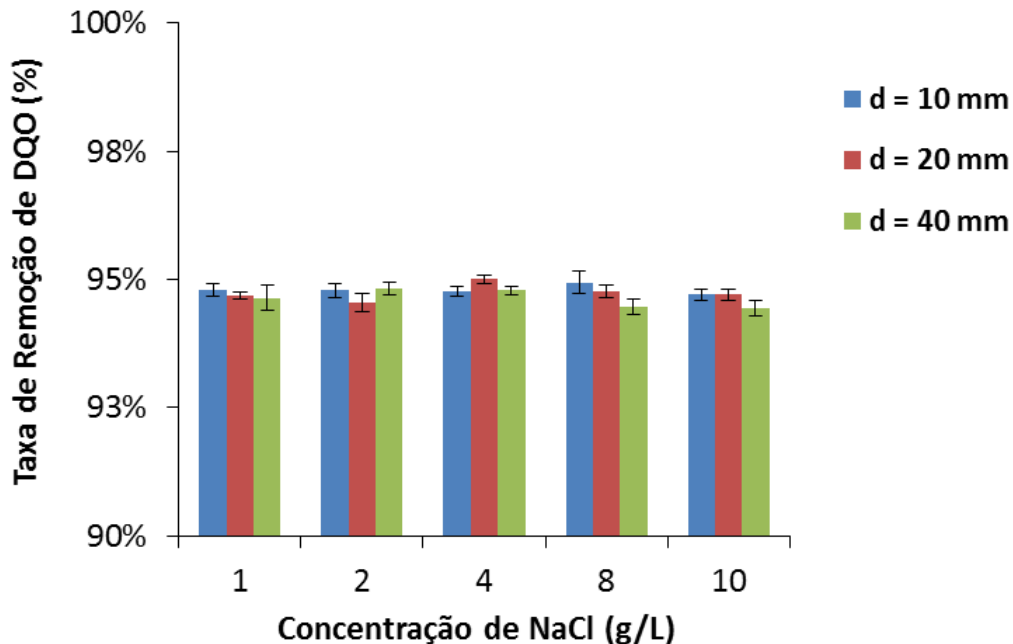


Figura 5.35 - Taxas de remoção de DQO para $J = 188 \text{ mA/cm}^2$ em diferentes concentrações de cloreto e distâncias entre os eletrodos.

5.6 PROCESSO DE DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO E REMOÇÃO DO GRAFITE POR ELETROCOAGULAÇÃO

A desestabilização da emulsão (efluente) possivelmente ocorre pela ação combinada de dois mecanismos: compressão da camada difusa e neutralização de cargas, com predominância da compressão da camada difusa, já que a acidificação do meio não é tão significativa – pH 5 – e o sistema tem elevada concentração de NaCl.

Assim, um modelamento da desestabilização da emulsão poderia compreender em sua fase inicial a compressão da camada difusa pelo aumento do número de íons devido à solubilização do NaCl e de íons alumínio no efluente. A Figura 5.36 mostra o mecanismo de compressão da dupla camada elétrica a partir da introdução de NaCl no sistema. Para que a camada permaneça eletricamente neutra, a dupla camada diminui então de volume fazendo com que as forças de van der Waals predominem em relação às forças de repulsão, anulando a barreira de energia eletrostática que dificulta a aproximação e, conseqüentemente, a agregação das partículas.

Geralmente, a carga elétrica das gotículas de óleo é negativa, logo, os cátions introduzidos no sistema serão atraídos para a vizinhança dessas partículas de forma a manter a carga líquida do sistema zerada. Esta atração natural dos íons Na^+ e Al^{3+} pelo coloide, também contribui para a eficácia da desestabilização e quebra da emulsão.

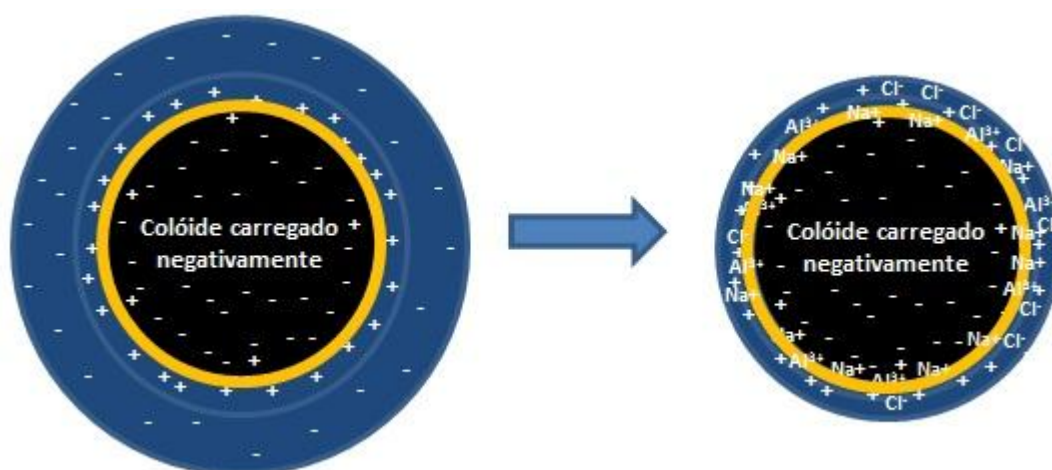


Figura 5.36 - Desestabilização da emulsão óleo-água: compressão da dupla camada elétrica a partir da introdução de NaCl e Al^{3+} no sistema. A porção azul do modelo representa a fase aquosa da emulsão, a amarela representa a fase oleosa e a preta representa o grafite.

Além da compressão da dupla camada, a partir da acidificação do meio, que ocorre com o progresso da reação, íons H^+ presentes no efluente também atuarão na neutralização das cargas negativas do coloide de forma a contribuir para sua desestabilização.

A partir da desestabilização do sistema pela compressão da dupla camada e neutralização de cargas, pequenas gotículas de óleo e partículas finamente divididas de grafite estarão dispersas na fase aquosa, o que fará com que a energia livre do sistema aumente e o sistema abandone seu estado de equilíbrio, já que a área superficial será bastante grande. Além disso, a agitação promovida pela evolução das bolhas dos gases gerados nos eletrodos também contribuirá para o aumento da energia do sistema. Uma vez que a equação de Gibbs prevê que a energia livre será maior à medida que a área superficial aumente, para que o sistema encontre novamente o equilíbrio termodinâmico, tanto as gotículas de óleo quanto o grafite coalescerão e formarão unidades maiores, o que leva à separação do sistema em mais de uma fase. A energia livre envolvida associada à interface entre as partículas de grafite e o meio líquido é bastante elevada a julgar pelo tamanho médio de partícula do grafite (cerca de $14,17 \mu m$).

As gotículas de óleo e partículas de grafite coalescidas serão adsorvidas pelos agentes coagulantes (compostos alumínio-hidroxila e compostos transitórios contendo cloro) formados a partir da dissolução do ânodo de alumínio e/ou coletados pelas bolhas de hidrogênio que evoluem no cátodo, separando assim o grafite do restante do efluente. No caso particular do efluente investigado, a maior parte do grafite coagulado e separado é flotado e uma pequena porção fica sedimentada no fundo do reator. A Figura 5.37 ilustra o mecanismo proposto para o sistema estudado.

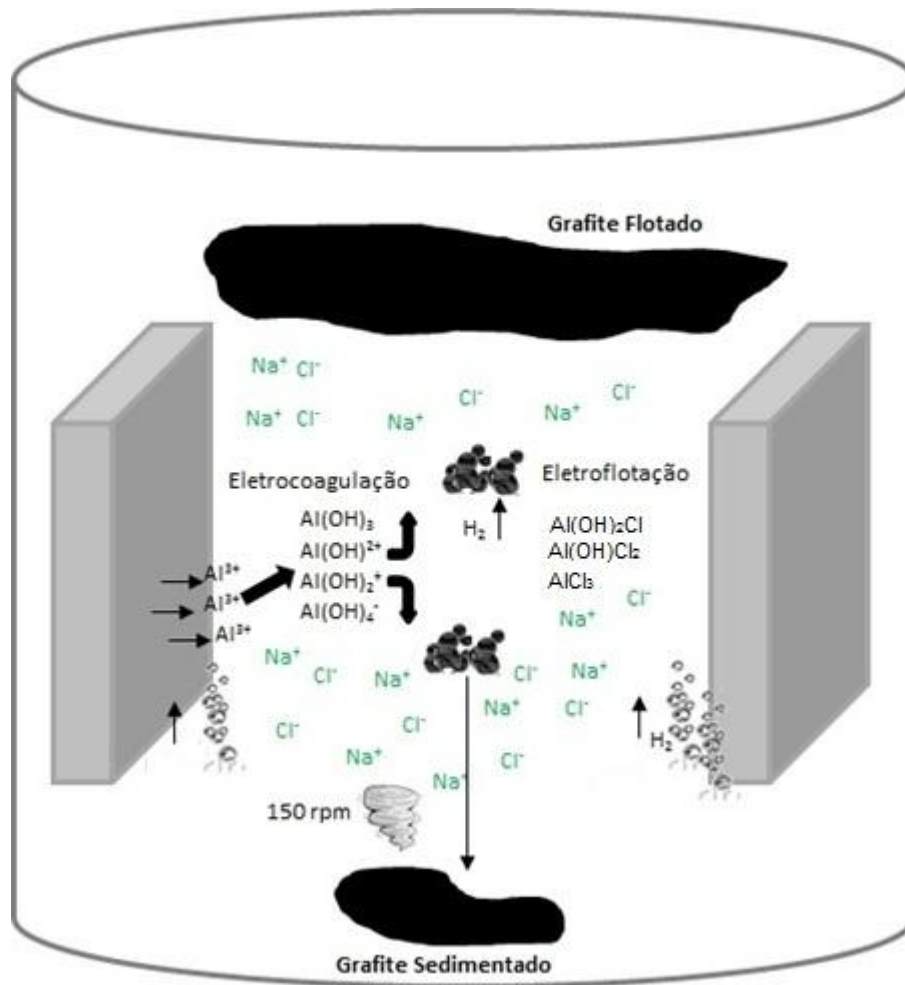


Figura 5.37 - Mecanismo de eletrocoagulação proposto para o sistema investigado.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível utilizar uma técnica eletroquímica aplicada em efluentes aquosos que tem boa condutividade em um efluente com baixa condutividade.

- A eletrocoagulação é eficaz para a remoção do grafite do efluente, uma vez que a emulsão foi quebrada, sendo possível obter um efluente clarificado após o término do processo. Ainda que haja óleo emulsionado no efluente restante, o grafite foi removido.

- Os eletrodos de alumínio mostraram-se mais adequados aos processo, uma vez que os de aço, liberam íons de ferro que, além de darem cor ao efluente, influenciam no teor de ferro total. O aumento do teor de ferro poderia comprometer uma alternativa de mais baixo custo para seu descarte.

- A montagem bipolar do sistema mostrou-se não adequada, devido à elevada resistividade do efluente, que leva a uma menor eficiência e perda de energia elétrica aplicada sob a forma de calor (energia térmica).

- A montagem monopolar em paralelo onde todos os eletrodos estão conectados diretamente à fonte e inteiramente carregados negativa ou positivamente permite um consumo menor de energia.

- Um sistema de eletrocoagulação com 6 eletrodos monopolares permitiu um ganho em tempo de processo para o tratamento do efluente. O gasto maior de energia, devido à densidade de corrente ser igual para todos os eletrodos, implicando em uma maior corrente aplicada, não foi significativo quando comparado com o gasto energético do sistema com 2 eletrodos.

- Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maiores foram as taxas de remoção de DQO e COT, devido provavelmente à maior quantidade de alumínio disponível para formar agentes coagulantes.

- Os parâmetros operacionais que apresentam os melhores resultados utilizando 2 eletrodos são: $d = 10 \text{ mm}$, $[\text{NaCl}] = 8 \text{ g/L}$ e $J = 188 \text{ mA/cm}^2$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do trabalho experimental, é possível sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Avaliar um sistema com 4 eletrodos;
- Estudar o grafite separado do efluente de forma a verificar a possibilidade de reutilização;
- Aumentar o volume da célula de forma a avaliar a relação entre o volume da célula e a área do eletrodo;
- Estudar o comportamento do sistema com eletrodos inertes, como por exemplo, os de Ti-Ru.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N.K.; EL-ASHTOUHYB, E-S.Z.; Electrochemical removal of pHenol from oil refinery wastewater, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 163, n. 2-3, p.711–716, Apr. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408010443>. Acesso em: 24 junho 2012
- ABER, S.; AMANI-GHADIM, A.R.; MIRZAJANI, V.; Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 171, n. 1-3, p. 484–490, Nov. 2009. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009406>. Acesso em: 23 janeiro 2013
- ADHOUM, Nafaâ; MONSER, Lotfi; Decolourization and Removal of PHenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, vol. 43, n. 10, p. 1281-1287, Oct. 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270103002575>. Acesso em: 25 janeiro 2013
- AFZAL, S. N., ALI SHAIKH, M. A., MUSTAFA, NABI, C. M., EHSAN, M., M. Q., KHAN, A. H., Study of Aluminum Corrosion in Chloride and Nitrate Media and its Inhibition by Nitrite. **Journal of Nepal Chemical Society**, Vol. 22, p.26-33, 2007. Disponível em: <http://www.nepjol.info/index.php/JNCS/article/view/519>. Acesso em: 28 de julho de 2014
- AKBAL, Feryal.; CAMCI, Selva; Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, vol. 269, n. 1-3, p. 214–222, Mar. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410008064>. Acesso em: 23 janeiro 2013
- AKYOL, Abdurrahman; Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, vol. 285, p. 91–99, Jan. 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411008344>. Acesso em: 23 janeiro 2013
- ARROYO, M.G. *et al.* ; Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor, **Journal of Hazardous Materials**, vol.169, n. 1-3, p. 1127–1133, Sep. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409006402>. Acesso em: 26 abril 2012
- ARROYO, M.G.; **Tratamiento de Disoluciones que Contienen Cromo Hexavalente Mediante Electrocoagulación com Electroodos de Hierro**, 2011, 340f.; Tese (Doutorado em Engenharia Química e Nuclear), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2011
- ARSLAN-ALATON, I.; KABDASLI, I.; SAHIN, Y.; Effect of Operating Parameters on the Electrocoagulation of Simulated Acid Dye bath Effluent, **The Open and Environmental e Biological Monitoring**, vol. 1, p.1-7, 2008. Disponível em:

<http://www.benthamscience.com/open/toebmj/articles/V001/1TOEBMJ.pdf>. Acesso em: 05 outubro 2012

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BRAR, S.K.; BENMOUSA, H.; BLAIS, J.F.; Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process, **Journal of Hazardous Materials**, vol.151, n. 2-3, p.446–455, Mar. 2008. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407008461>. Acesso em: 01 de novembro de 2012

AZEVEDO NETTO, J.M.; **Técnicas de Tratamento e Abastecimento de Água**, Volume 2, São Paulo, CETESB, 1976

BABU, R. Ramesh *et al.*, Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation, **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, vol.42, n.2, p.201-206, Apr. 2007. Disponível em: http://www.uctm.edu/journal/j2007-2/12-Meera_201-206.pdf. Acesso em 07 junho 2012

BALASUBRAMANIAN, N. *et al.*, Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, vol.167, n. 1-3, p. 966–969, Aug. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409001216>. Acesso em: 23 janeiro 2013

BANDE, Rupesh M. *et al.*, Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation, **Chemical Engineering Journal**, vol.137, n.3, p. 503-509, Apr. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707003348>. Acesso em: 28 janeiro 2013

BAYAR, Serkan *et al.*, The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method, **Desalination**, vol. 280, n. 1-3, p. 103–10, Oct. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411005893>. Acesso em: 23 janeiro 2013.

BAYROMOGLU, M. *et al.*, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, **Separation and Purification Technology**, vol. 37, n. 3, p. 117–125, June 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603002417>. Acesso em: 24 janeiro 2013

BEN MANSOUR, L.; CHALBI, S.; Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process, **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 36, n. 5, p. 577-581, May 2006. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10800-005-9109-4#>. Acesso em: 25 julho 2012.

BENSADOK, K. *et al.*, Electrocoagulation of Cutting Oil Emulsions Using Aluminium Plate Electrodes, **Journal of Hazardous Materials**, n. 152, n. 1, p. 423-430, Mar. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009971>. Acesso em: 23 de junho de 2012.

BENSADOK, K.; EL HANAFI, N.; LAPICQUE, F.; Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system, **Desalination**, vol. 280, n. 1-3, p. 244-251, Oct. 2011. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006205>. Acesso em: 28 janeiro 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente); **Resolução CONAMA N° 357 de 17 de Março de 2005**, Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

BURNS, S.E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C.; Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations, **Separation and Purification Technology**, vol. 11, n. 3, p. 221-232, Jul. 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586697000245>. Acesso em: 29 janeiro 2013

CAÑIZARES, P. *et al.*, Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes, **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 44, n. 12, p. 4178-4185, May 2005. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie048858a>. Acesso em: 28 maio 2012

CAÑIZARES, P. *et al.*, Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes, **Environmental Science and Technology**, vol. 40, n. 12, p. 6418-6424, Sep. 2006. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0608390>. Acesso em: 01 Novembro 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.*, Comparison of the Aluminum Speciation in Chemical and Electrochemical Dosing Processes, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 45, n. 26, p. 8749-8756, Nov. 2006. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060824a>. Acesso em: 04 Novembro 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.*, Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 46, n. 19, p. 6189-6195, Aug. 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie070059f>. Acesso em: 30 outubro 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.*, Break-up of oil in Water Emulsions by Electrochemical Techniques, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 145, n. 1-2, p. 233-240, June 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406013707>. Acesso em: 25 abril 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.*; Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Colloids, **Separation Science and Technology**, vol. 42, n. 10, p. 2157–2175, Aug. 2007. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496390701446530#.Ubj2c_kQYqg. Acesso em: 07 abril 2012

CAÑIZARES, P. *et al.*, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 151, n. 1, p. 44-51, Feb. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007650>. Acesso em: 07 abril 2012.

CAÑIZARES, P. *et al.*, The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, **Journal of Hazardous Materials**, vol.

163, n. 1, p.158–164, Apr. 2009. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408009552>. Acesso em: 23 janeiro 2013.

CHAFI, M. *et al.*, Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye, **Desalination**, vol. 281, p. 285–292, Oct. 2011. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006898>. Acesso em: 29 janeiro 2013.

CHAVALPARIT, Orathai; ONGWANDEE, Maneerat, Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology, **Journal of Environmental Sciences**, vol. 21, n. 11, p. 1491–1496, 2009. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074208624456>. Acesso em: 05 outubro 2012.

CHEN, X.; CHEN, G.H.; YUE, P.L.; Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Separation and Purification Technology**, vol. 19, n. 1-2, p. 65–76, June 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586699000726>. Acesso em: 07 abril 2012.

CHEN, G.; Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Separation and Purification Technology**, vol. 38, n. 1, p. 11–41, Jul. 2004. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603002636>. Acesso: 26 junho 2012.

CHITHRA, K.; BALASUBRAMANIAM, N.; Modeling Electrocoagulation Through Adsorption Kinetics, **Journal of Modelling and Simulation of Systems**, vol.1, n. 2, p. 124–130, 2010. Disponível em: <http://www.hypersciences.org/JMSS/Iss.2-2010/JMSS-7-2-2010.pdf> . Acesso em: 05 Outubro 2012

CRESPILHO, F.N.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.; Tratamento de Efluente da Indústria de Processamento de Coco Utilizando Eletroflotação, **Química Nova**, vol. 27, n. 3, p. 387-392, 2004. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n3/04-AR03146.pdf> . Acesso em: 29 janeiro 2013.

CRESPILHO, F.N.; REZENDE, M.O.; **Eletroflotação: princípios e aplicações**, São Carlos, RiMa Editora, 2004, 96 p.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A.; Decolorization of orange II by electrocoagulation method, **Separation and Purification Technology**, vol. 31 2, p. 153-162, May 2003. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586602001788> Acesso em: 23 janeiro 2013

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A.R.; AMANIGHADIM, A.R; RASOULIFARD, H.; Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), **Journal of Hazardous Materials Volume**, vol. 148, n.3, p. 566–572, Sep. 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407003639> Acesso: 22 janeiro 2013

DEN, W.; HUANG, C.; Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical–mechanical-planarization wastewater, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, vol. 254, n. 1-3, p. 81–89, Mar. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704009070> Acesso em: 23 janeiro 2013

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E.; Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation, **International Journal of Environmental Sciences**, vol. 1, n. 5, p. 697-710, 2011. Disponível em: <http://www.ipublishing.co.in/jesvol1no12010/EIJES2026.pdf> Acesso em: 05 outubro 2012

DESPIĆ, A.R., ATANASOSKA, L.J.D., DRAŽIĆ, D.M., Impedance of aluminum in chloride solutions during anodic dissolution at high current densities. **Electrochimica Acta**, Volume 28, Issue 3, p. 397–401, March 1983. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346868385141X>. Acesso em: 2 de agosto de 2014

DIAZ, C.B.; PARDAVE, M.P.; ROMO, M.R.; MARTINEZ, S.; Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media, **Journal of Applied Electrochemistry**, vol.33, n. 1, p. 61–71, Jan. 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1022983919644#> Acesso em: 24 janeiro 2013

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B.; **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, Volume 1, 2ª Edição, São Carlos, RiMa Editora, 2005, 792 p.

DRAŽIĆ, D.M., POPIĆ, J.P., Corrosion rates and negative difference effects for Al and some alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, Volume 29, p. 43-50, 1999. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1003447018115>. Acesso em: 27 de julho de 2014.

ECKENFELDER, W.W.; **Industrial Water Pollution Control**, 2ª Edição. New York: McGraw-Hill, 1989. 400p.

EL-NAAS, M.H.; AL-ZUHAIR, S., AL-LOBANEY, A.; MAKHLOUF, S.; Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, **Journal of Environmental Management**, vol. 91, n. 1, p.180–185, Oct. 2009. Disponível em: http://journals.ohiolink.edu/ejc/article.cgi?issn=03014797&issue=v91i0001&article=180_aoeftpwr Acesso em: 25 junho 2012

GAO, Shanshan *et al.*, Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 182, n. 1-3, p. 827-834, Oct. 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410008678>. Acesso em: 29 janeiro 2013.

GONZALES, L.G.V; **O Efeito de Diferentes Eletrodos Metálicos no Tratamento de Efluentes Oleosos**, 2008, 116f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

GONZALES, L.G.V.; TOREM, M.L.; O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos, **Estudos Tecnológicos**, vol. 6, n. 2, p. 57-67 Mai-Ago 2010.

HEIDMAN, Ilona; CALMANO, Wolfgang; Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, vol.152, n.3, p. 934–941, Apr. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407010953>. Acesso em: 29 janeiro 2013

HEIDMAN, Ilona; CALMANO, Wolfgang; Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes, **Separation and Purification Technology**, vol.61, n.1 p. 15–21, June 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607004285>. Acesso em: 29 janeiro 2013

HOLT, P.K.; **Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the Mechanisms Behind a Water Treatment Process**, 2002, 250 f., Tese (Doutorado em Engenharia Química), University of Sydney, Sidney, 2002

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; MITCHELL, Cynthia A.; The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, **Chemosphere**, vol.59, n.3, p.355-367, Apr. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504009774>. Acesso em: 04 abril 2012

HOSNY, Asrahf Y.; Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, **Separations Technology**, vol.6, n.1, p. 9-17, Feb. 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956961895001360>. Acesso em: 28 janeiro 2013

HUANG, Chien-Hung.; CHEN, Luke; YANG, Chen-Lu; Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal, **Separation and Purification Technology**, vol.65, n.2, p. 137–146, Feb. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608004127>. Acesso em: 22 janeiro 2013

INAN, H. *et al.*; Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, **Separation and Purification Technology**, vol. 36, n.1, p. 23-31, Apr. 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603001485#>. Acesso em 16 janeiro 2013

JIMENEZ IZQUIERDO, C. *et al.*; Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation, **Desalination**, vol. 255, n.1-3, p.15–20, May 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410000573>. Acesso em: 25 setembro 2012

JIMENEZ, C.; **Eliminación de Contaminantes de Águas Residuales Mediante Procesos de Electrocoagulación y Electroflotación**, 2011, 318f., Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidad Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2011

JOHNSON, C.M., WALL, F.D., BARBOUR, J.C., MARTINEZ, M.A., A study of localized corrosion in Al resulting from the controlled introduction of Cl, **Materials Research Society Spring Symposium Proceedings**, 2003. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=onlineaid=8084253>. Acesso em: 27 de julho de 2014.

KATAL,Reza; PAHLAVANZADEH, Hassan; Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater, **Desalination**, vol.1. 265, n. 1-3, p. 199–205, Jan. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410005503>. Acesso em: 19 janeiro 2013

KEMIS, M. *et al.*, Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: Relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of oil removed, **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 83, n. 1, p. 50-57, June 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582005712131#>. Acesso em: 15 janeiro 2013

KEMIS, Mohammed *et al.*; Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, **Chemical Engineering Science**, vol. 61, n.11, p. 3602-3609, June 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906000030#>. Acesso em: 20 janeiro 2013.

KOBYA, Mehmet; CAN, Orhan Taner; BAYRAMOGLU, Mahmut; Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, **Journal of Hazardous Materials**, vol.100, n. 1-3, p.163–178, June 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940300102X>. Acesso: 10 outubro 2012.

KOBYA, M. *et al.*; Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, vol.190, n.1-3, p.201-211, Apr. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406001378>. Acesso em: 15 outubro 2012.

KOBYA, M. *et al.*; Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, vol.132, n.2-3, p.183-188, May 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005947>. Acesso em: 05 outubro 2012

KOBYA, Mehmet; SENTURK, Elif; BAYRAMOGLU, Mahmut; Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, vol.133, n.1–3, p.172–176, May 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405006187>. Acesso em: 05 outubro 2012.

KURT, Ugur *et al.*; Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation in a Cell with Fe–Fe Electrodes, **Environment Engineering Science**, vol. 25, n. 2, p. 153-161, 2008. Disponível em: http://www.yildiz.edu.tr/~filhan/Domestic_Wastewater_Electrocoagulation.pdf . Acesso: 03 outubro 2012.

LACASA, Engracia *et al.*, Removal of arsenic by iron and aluminum electrochemically assisted coagulation, **Separation and Purification Technology**, vol.79, n.1, p. 15–19, May 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611001559>. Acesso em: 17 janeiro 2013

LACASA, Engracia *et al.*, Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, **Chemical Engineering Journal**, vol.171, n.3, p.1012–1017, Jul. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711005249>. Acesso em: 17 janeiro 2013

LACASA, Engracia *et al.*; Electrochemical pHosphates removal using iron and aluminium electrodes, **Chemical Engineering Journal**, vol.172, n.1, p.137– 143, Aug. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006619>. Acesso em: 17 janeiro 2013.

LEE, W.J., PYUN, S.I., Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminum in chloride ion-containing solution. **Electrochimica Acta**, Volume 44, p. 4041-4049, 1999.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468699001644>. Acesso em: 2 de agosto de 2014.

LINARES-HERNÁNDEZ, Ivonne *et al.*, Influence of the anodic material on electrocoagulation performance, **Chemical Engineering Journal**, vol.148, n.1, p. 97–105, May 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708004798>. Acesso em: 23 junho 2012.

MAGDICH, P.; **The removal of oil from oil-watermixtures using selective oil filtration.** Conference on Prevention and Control of Oil Pollution (1975), San Francisco, p.437.

MARCONATO, J.C.; BIDOIA, E.D.; ROCHA FILHO, R.C.; Electrolytic Treatment of Wastewater from Fowl Slaughterhouse Using Cast-Iron Electrodes, **Bulletin of Electrochemistry**, vol. 14, n. 6-7, p.228-230, June-Jul. 1998. Disponível em: <http://www.ufscar.br/lape/pub/electrolytic%20treatment%20of%20wastewater.pdf>. Acesso em 25 julho 2012.

MARTINEZ, F.; **Tratamiento de Aguas Residuales Industriales Mediante Electrocoagulación y Coagulación Convencional**, 2007, 279p., Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidad Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2007

MARTÍNEZ-DELGADILLO, Sergio A.; MORALES-MORA, Miguel A.; BARCELÓ-QUINTAL, Icela D.; Electrocoagulation Treatment to Remove Pollutants from Petroleum Refinery Wastewater, **Sustainable Environment Research**, vol.20, n.4, p. 227-231, 2010. Disponível em: <http://ser.cienve.org.tw/index.pHp/list-of-issues/vol20/93-20-4-2010/142-205-04>. Acesso em: 01 Novembro 2012.

MECHELHOFF, M., KELSALL, G.H., GRAHAM, N.J.D.; Electrochemical behavior of aluminum in electrocoagulation processes. **Chemical Engineering Science**. Vol. 95 p. 301-312, May 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250913001838>. Acesso em: 25 de julho de 2014

MECHELHOFF, M., KELSALL, G.H., GRAHAM, N. J.D.; Super-faradaic charge yields for aluminium dissolution in neutral aqueous solutions. **Chemical Engineering Science**. Vol. 95, p. 353-359, May 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250913001899>. Acesso em: 25 de julho de 2014.

MERMA, A.G.; **Eletrocoagulação Aplicada a Meios Aquosos Contendo Óleo**, 2008, 128p., Dissertação (Mestrado em Engenharia), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

METCALF e EDDY, INC.; **Wastewater Engineering: treatment and reuse**, 4ª Edição / Revisada por Tchobanoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D.; Boston: McGraw-Hill, 2003, 1819p.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A.; KOOSHAIAN, S.; Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, **Dyes and Pigments**, vol. 74, n. 2, p. 249-257, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806000738>. Acesso em: 18 janeiro 2013.

MOLLAH, M.Youssuf A. *et al.*, Electrocoagulation (EC) – science and applications, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 84, n. 1 , p. 29-41, Jun. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401001765>. Acesso em 24 abril 2012.

MOLLAH, Mohammad Y.A. *et al.*, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 114, n. 1-3, p. 199-210, Oct. 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404004170>. Acesso em: 24 abril 2012.

MOTA, I.O.; **Remoção de Chumbo e Bário de um Efluente Aquoso Sintético Via Eletroflotação/Eletrocoagulação**, 2011, 117p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011

MOUEDHEN, G. *et al.*, Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 150, n. 1, p. 124–135, Jan. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407005882>. Acesso em: 15 fevereiro 2013.

MOUEDHEN, G. *et al.*, Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 168, n. 2-3, p. 983–991, Sep. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409003409>. Acesso em: 15 fevereiro 2013

MURTHY, Z.V.P.; PARMAR, S.; Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes, **Desalination**, vol. 282, p. 63–67, Nov. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411007764>. Acesso em: 10 fevereiro 2013

NASRULLHAH, M.; SINGH, L.; WAHID, Z.; Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density, **Energy and Environmental Engineering Journal**,

vol.1, n.1, p. 27-31, Jul. 2012. Disponível em: <http://assetedu.org/uploads/contents/8-content-4.Treatment-of-sewage-by-electrocoagulation-and-the-effect-of-high-current-density.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2012.

NATISHAN, P.M., O'GRADY, W.E., Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, Vol. 161, p. C421-C432, Jun 2014. Disponível em: <http://jes.ecsdl.org/content/161/9/C421.full.pdf>. Acesso em 2 de agosto de 2014

NI'AM, M.F.; OTHMAN, F.; SOHAILI, J.; FAUZIA, Z.; Electrocoagulation technique in enhancing COD and suspended solids removal to improve wastewater quality, **Water Science e Technology**, vol. 56, n. 7, p. 47-53, 2007. Disponível em : <http://www.iwaponline.com/wst/05607/wst056070047.htm>. Acesso em: 06 outubro 2012.

PYUN, S.I., MOON, S.M., AHN, S.H., KIM, S.S., Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution. **Corrosion Science**, Volume 41, p. 653-667, 1999.

RAJESHWAR, K.; IBANÑEZ, J.; **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement**. San Diego, California: Academic Press, 1997. 776p.

RANGEL, R.M.; **Modelamento da Eletrocoagulação Aplicada ao Tratamento de Águas Oleosas Proveniente da Indústria Extrativa**, 2008, 221f., Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

RODRIGUEZ, J., STOPIC, S., KRAUSE, G., FRIEDRICH, B. **Feasibility Assessment of Electrocoagulation towards a New Sustainable Wastewater Treatment**. Env Sci Pollut Res, 14 (7) 477-482, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/espr2007.05.424>

SALEEM, Muhammad; BUKHARI, Alaadin A.; AKRAM, Muhammad Noman; Electrocoagulation for the Treatment of Wastewater for Reuse in Irrigation and Plantation, **Journal of Basic and Applied Sciences**, vol. 7, n. 1, p.11-20, 2011. Disponível em: <http://www.jbaas.com/html/Previous%20Issues/Volume%20No.7%20No.%201/Headings/PDF/3-ELECTROCOAGULATION.pdf>. Acesso em: 06 outubro 2012

SANCHEZ-CALVO, L. *et al.*; An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, **Environmental Progress**, vol. 22, n.1, p.57-65, Apr. 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.670220117/pdf>. Acesso em 20 outubro 2012.

SEKMAN, E.; TOP, S.; USLU, E.; VARANK, G.; BILGILI, M. S.; Treatment of Oily Wastewater From Port Waste Reception Facilities by Electrocoagulation, **International Journal of Environmental Research**, vol. 5, n. 4, p.1079-1086, 2011. Disponível em: http://www.ijer.ir/?_action=articleInfo&article=466. Acesso em: 06 outubro 2012

SENA, R.F.; **Avaliação da Biomassa Obtida Através do Processo de Flotação de Efluentes da Indústria de Carnes para a Geração de Energia**, 2005, 94f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005

SCHOENHALS, M.; **Avaliação da Eficiência do Processo de Flotação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluentes de Abatedouro Avícola**, 2006, 99f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006

SHAW, D.; **Introdução à química dos coloides e de superfícies**, 2ª edição, Edgar Blucher, São Paulo, 1975, 185p.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., **Pitting Corrosion of Metals**, NACE, Houston, 431 p., 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22nd Edition, Washington DC, 2012, 1496 p.

TEZCAN UN, Umran; KOPARAL, A.Savas; OGTUVEREM, Ulker Bakir; Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes, **Journal of Environmental Management**, vol.90, n. 1, p. 428-433, Jan. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707004100>. Acesso em: 22 junho 2012.

THEODORO, P.S.; **Utilização da Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes da Indústria Galvânica**, 2010, 135f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R.; **Eletroquímica**, 2ª Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 220 p.; 2005

TOMCSÁNYI, L., VARGA, K., BARTIK, I., HORÁNYI, H., MALECZKI, E., Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminum and its alloys. II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminum and initiation of pitting corrosion. **Electrochimica Acta**, Volume 34, p. 855-859, 1989. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468689871191>. Acesso em: 3 de agosto de 2014

TROMPETTE, J.L.; VERGNES, H.; On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 163, n. 2-3, p; 1282-1288, Apr. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408011448>. Acesso em: 21 setembro 2012

VASUDEVAN, Subramanyan; LAKSHMI, Jothinathan; SOZHAN, Ganapathy; Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode, **Desalination**, vol. 310, p. 122–129, Feb. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412000501>. Acesso em: 30 abril 2013

VINODHA, S; CARMEREGO, Diego; JEGATHAMBAL P; Comparison of Fe and Al Electrodes in the Treatment of Blue CA Dye Effluent Using Electrocoagulation Process, **International Journal of Engineering Science and Technology**, vol. 4, n. 5, p. 2188-2196,

May 2012. Disponível em: <http://www.ijest.info/docs/IJEST12-04-05-166.pdf>. Acesso em: 27 julho 2012.

WANG, C.T., CHOU, W.L., KUO, Y.M., **Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation**, *Journal of Hazardous Materials* vol. 164, n. 1, p. 81–86, May 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408011710>. Acesso em: 15 dezembro 2014

WIMMER, A.C.S.; **Aplicação do Processo Eletrolítico no Tratamento de Efluentes de uma Indústria Petroquímica**, 2007, 151f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007

YAVOUZ, Yusuf; EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, **Separation and Purification Technology**, vol. 53, n. 1, p.135-140, Feb. 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606002668>. Acesso em: 29 novembro 2012.

YILDIZ, Y.; KOPARAL, A.S.; KESKINLER, B.; Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, n.1, p. 63–72, May 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707003658>. Acesso em: 29 novembro 2012.

ZAROUAL, Z.; AZZI, M.; SAIB, N.; CHAINET, E.; Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, **Journal of Hazardous Materials**, vol. 131, n. 1–3, 17, p.73–78, Apr. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005558>. Acesso em: 09 outubro 2012.

ZODI, S. *et al.*, Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by electrocoagulation, **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, 1(1) (2011) 55-65. Disponível em: http://www.jese-online.org/Articles/Vol_01/No_01/pdf/jESE_Vol1_No1_p55-65_2011.pdf. Acesso em: 3 outubro 2012

ZODI, Salim *et al.*, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, **Separation and Purification Technology**, vol. 108, p. 215–222, Apr. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613000749>. Acesso em: 03 maio 2013

ZONGO, I. *et al.*; Study of an electrocoagulation (EC) unit for the treatment of industrial effluent of Ouagadougou, Burkina Faso, **Advances in Applied Science Research**, 2012, 3 (1):572-582. Disponível em: <http://pelagiaresearchlibrary.com/advances-in-applied-science/vol3-iss1/AASR-2012-3-1-572-582.pdf>. Acesso em: 27 janeiro 2013