

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADO A
EFLUENTES CIANÍDRICOS DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

TAÍS SABEDOT PERTILE

CAXIAS DO SUL, 2014

TAÍS SABEDOT PERTILE

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADO A
EFLUENTES CIANÍDRICOS DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada pela Profa. Dra. Eliena Jonko Birriel e co-orientada pelo Prof. Dr. Lademir Luiz Beal.

CAXIAS DO SUL, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

P469a Pertile, Taís Sabedot, 1985-

Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes cianídricos da indústria galvânica / Taís Sabedot Pertile. - 2014.
100 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2014.

Apresenta bibliografia e apêndices.

“Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Eliena Jonko Birriel, co-orientação Prof. Dr. Lademir Luiz Beal.”

1. Eletrocoagulação. 2. Eletroquímica. 3. Eletrólise. I. Título.

CDU 2.ed.: 66.087.5

Índice para o catálogo sistemático:

1. Eletrocoagulação	66.087.5
2. Eletroquímica	544.6
3. Eletrólise	544.6

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

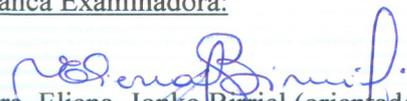
“AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADO A
EFLUENTES CIANÍDRICOS DA INDÚSTRIA GALVÂNICA.”

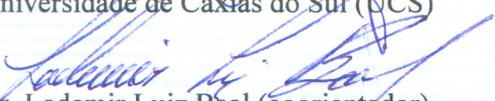
Taís Sabedot Pertile

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

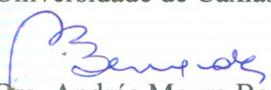
Caxias do Sul, 28 de Abril de 2014.

Banca Examinadora:


Dra. Eliena Jonko Birriel (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Lademir Luiz Beal (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Aline Dettmer
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Andréa Moura Bernardes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)


Dr. Almir Luis Brancher
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Anna Célia Silva Arruda
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

TAÍS SABEDOT PERTILE

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADO A
EFLUENTES CIANÍDRICOS DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada pela Profa. Dra. Eliena Jonko Birriel e co-orientada pelo Prof. Dr. Lademir Luiz Beal.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 DE ABRIL DE 2014.

Orientadora: _____

(Dra. Eliena Jonko Birriel)

CO-Orientador: _____

(Dr. Lademir Luiz Beal)

Banca Examinadora:

(Dra. Aline Dettmer)

(Dr. Almir Luis Brancher)

(Dra. Andréa Moura Bernardes)

(Dra. Anna Celia Silva Arruda)

Dedico este trabalho aos meus pais, por investirem na minha educação e na do meu irmão, deixando alguns de seus desejos em segundo plano.

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais Valdecir e Ivone e ao meu irmão Tácio, pelo constante apoio e incentivo. Vocês são o motivo de todo o meu esforço e dedicação. Aqui incluo o meu anjo Joe Lennon, querido e especial, companheiro em todos os momentos.

Ao meu namorado Arthur Pessin, pelo amor e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos períodos decisivos durante este mestrado. Também agradeço a toda a sua família, por entenderem que tive que abdicar de alguns momentos para alcançar meu objetivo.

Às minhas amigas e meus amigos, pelas palavras de carinho e por acreditarem em mim. Por me proporcionarem momentos de descontração e serem tão especiais.

À minha orientadora, Prof. Eliena Jonko Birriel, por todos os momentos de aprendizagem e por toda a dedicação em minha orientação, fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço imensamente por aceitar ser minha orientadora e por me incentivar, enfatizando que temos que buscar o conhecimento sempre, trabalhar bastante, melhorar a cada dia e jamais desistir. Ao meu co-orientador, Prof. Lademir Luiz Beal, por todo o auxílio e constantes ensinamentos que me foram transmitidos.

À toda a equipe do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial – LCOR/UCS, especialmente às bolsistas e graduandas em engenharia química Juciana Carlesso, Catiane Scariot e Naiara Huppes, por todo o auxílio no laboratório e na execução dos experimentos. Às colegas Márcia Dalle Grave e Paula Bertuoli, pelos momentos de companheirismo.

Aos funcionários e amigos da Oficina Mecânica e da Oficina de Física da UCS, por todo o empenho na construção do reator e dos eletrodos de alumínio utilizados neste trabalho. Ao Eng. Químico Ezequiel Perini e ao Me. Eng. Elétrico Luiz Carlos Stevanatto Filho, pelo empréstimo e confecção do inversor de pólos. Ao Laboratório de Tecnologias Ambientais – LATAM/UCS, especialmente à Ma. Química Jocelene Soares, pelas análises de caracterização dos efluentes realizadas.

Ao Dr. Almir Luis Brancher, pelas amostras, reagentes e conhecimentos relacionados às indústrias galvânicas que nos foram disponibilizados. À Prof. Dra. Anna Celia Silva Arruda, por todo o seu conhecimento na área da química analítica. À Prof. Dra. Aline Dettmer, por todo o auxílio no planejamento de experimentos.

À UCS e aos demais professores do PGEPROTEC, pela estrutura e pelos ensinamentos disponibilizados durante este período.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Secretaria de Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico (SCIT) pela bolsa de iniciação tecnológica e pelos recursos disponibilizados.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO.....	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1 Efluentes.....	16
3.1.1 Efluentes Galvânicos.....	16
3.1.2 Efluentes galvânicos cianídricos	17
3.2 Tratamento de Efluentes.....	18
3.2.1 Tratamento de efluentes galvânicos contendo compostos químicos com cianeto	19
3.2.1.1 Cloração Alcalina	19
3.2.1.2 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio	20
3.2.1.3 Oxidação eletrolítica	20
3.2.1.4 Processo INCO – Mistura SO ₂ /ar.....	22
3.2.1.5 Processos de precipitação de ferrocianeto	22
3.2.1.6 Processo de precipitação com sulfeto	23
3.2.1.7 Processo AVR (Acidificação-Volatilização-Regeneração)	23
3.2.1.8 Carvão ativado	23
3.2.1.9 Ozônio.....	24
3.3 Parâmetros físico-químicos que representam a qualidade da água	24
3.3.1 Turbidez.....	24
3.3.2 Sólidos.....	25
3.3.3 Temperatura.....	25
3.3.4 pH.....	26
3.3.5 Condutividade Elétrica.....	26
3.3.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	27
3.3.7 Metais Pesados	27
3.3.8 Cianeto	27
3.4 Eletrocoagulação	28
3.4.1 Eletrólise	28
3.4.2 Fundamentos da Eletrocoagulação.....	30
3.4.2.1 Coagulação nos processos de tratamento de efluentes.....	31
3.4.2.2 Mecanismo da coagulação	32
3.4.2.3 Comparação entre Coagulação Química e Eletrocoagulação	34
3.4.3 Aplicações da Eletrocoagulação.....	34
3.4.4 Tipos de Reatores de Eletrocoagulação.....	36
3.4.4.1 Conexão dos eletrodos em modo monopolar.....	36
3.4.4.2 Conexão dos eletrodos em modo bipolar.....	36
3.4.5 Parâmetros de operação da EC.....	38
3.4.5.1 Tempo de eletrólise	38
3.4.5.2 pH inicial do efluente.....	39
3.4.5.3 Densidade de corrente obtida no reator de EC.....	40
3.4.5.4 Eletrólito Suporte e Condutividade.....	41
3.4.5.5 Material dos eletrodos	41
3.4.5.6 Passivação dos eletrodos de alumínio.....	42
3.4.5.7 Desgaste dos eletrodos e íons alumínio gerados no efluente	42
3.4.5.8 Distância entre eletrodos	43
3.4.5.9 Lodo gerado no processo de EC	43
3.5 Planejamento de Experimentos	44

4 METODOLOGIA	45
4.1 Materiais	45
4.1.1 Efluente Galvânico.....	45
4.1.1.1 Preparo da Solução Sintética.....	45
4.1.2 Reator de Eletrocoagulação.....	46
4.1.2.1 Conexão Monopolar do reator de EC	47
4.1.3 Eletrodos Metálicos.....	47
4.2 Métodos	48
4.2.1 Planejamento de experimentos.....	48
4.2.2 Parâmetros físico-químicos avaliados.....	50
4.2.3 Avaliação gravimétrica dos eletrodos.....	51
4.2.4 Avaliação da eficiência da utilização do inversor de pólos.....	51
4.2.5 Avaliação da eficiência da EC em relação ao processo de cloroção alcalina.....	51
4.2.6 Avaliação microscópica da superfície dos eletrodos de alumínio	52
4.2.7 Avaliação eletroquímica da superfície dos eletrodos de alumínio	52
4.2.8 Caracterização do lodo galvânico gerado no processo de EC.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Composição da solução sintética.....	54
5.1.1 Reações de complexação do cianeto	55
5.2 Resultados estatísticos e de remoção de íons metálicos e cianeto	56
5.2.1 Considerações sobre os parâmetros tempo de eletrólise e densidade de corrente do experimento ECO.....	66
5.2.2 Considerações sobre os parâmetros quantidade de NaCl e distância entre eletrodos do processo de EC e suas relações com a condutividade.....	67
5.2.3 Avaliação dos resultados de turbidez e sólidos suspensos totais dos experimentos de EC e do experimento ECO.....	68
5.2.4 Adequação às exigências normativas	69
5.3 Monitoramento de pH.....	70
5.4 Perda de Massa dos eletrodos de alumínio	72
5.5 Avaliação da eficiência da utilização do inversor de pólos	73
5.6 Avaliação da eficiência da EC em relação ao processo de cloroção alcalina.....	76
5.7 Avaliação microscópica da superfície dos eletrodos de alumínio utilizados no processo de EC	77
5.8 Avaliação eletroquímica dos eletrodos de alumínio.....	83
5.9 Caracterização do lodo galvânico gerado no processo de EC pelas técnicas de DRX e FTIR	84
5.9.1 Difração de Raios X (DRX).....	84
5.9.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	87
5.8.3 Mecanismos de remoção	88
6 CONCLUSÃO	90
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS.....	93
APÊNDICE A – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO TOTAL E CIANETO LIVRE.....	98
APÊNDICE B – MONITORAMENTO DO pH DURANTE OS EXPERIMENTOS DE EC COM DURAÇÃO DE (a) 30 MINUTOS E (b) 10 MINUTOS.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energias livres e potenciais de eletrodo padrão para as reações de redução do cobre em meio cianídrico.....	21
Tabela 2. Composição e parâmetros de caracterização da amostra de água de lavagem originária da indústria galvânica.....	45
Tabela 3. Composição química dos eletrodos de alumínio (% máximo em peso).....	47
Tabela 4. Variáveis de entrada e seus níveis de estudo.....	48
Tabela 5. Condições experimentais geradas no software Statística para os 32 experimentos de eletrocoagulação.....	49
Tabela 6. Composição e parâmetros de caracterização da amostra de água de lavagem, da solução sintética e padrões de emissão correspondentes.....	54
Tabela 7. Constantes de formação (Kf) dos complexos cianídricos metálicos de cobre, níquel e zinco.	56
Tabela 8. Concentrações finais do cianeto total e dos íons metálicos cobre, zinco e níquel após a execução dos 32 experimentos de eletrocoagulação.	57
Tabela 9. Resultados de significância conforme análise de variância para o cianeto total.	58
Tabela 10. Resultados de significância conforme análise de variância para os íons níquel e zinco.	60
Tabela 11. Resultados de significância conforme análise de variância para os íons cobre.	62
Tabela 12. Resumo dos resultados de remoção obtidos para o cianeto total e para os íons níquel, cobre e zinco.	64
Tabela 13. Condições ótimas de operação do processo de EC em estudo obtidas através da função desirability.	65
Tabela 14. Resultados de remoção para o cianeto total e para os íons níquel, cobre e zinco no experimento número 24 e no experimento ECO.....	65
Tabela 15. Tensão requerida versus condutividade do efluente e distância entre eletrodos.....	68
Tabela 16. Padrões de emissão para os parâmetros avaliados neste trabalho.	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Estabilidade dos compostos químicos contendo cianeto.	18
Quadro 2. Principais estudos relacionados à utilização da técnica de eletrocoagulação.	35
Quadro 3. Parâmetros e metodologias para avaliação dos efluentes.	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema básico do processo de galvanoplastia	17
Figura 2. Célula eletrolítica que representa a eletrólise do NaCl aquoso.	29
Figura 3. Configuração esquemática da Dupla Camada Elétrica (DCE).	32
Figura 4. Configuração do Reator Monopolar (a) e do Reator Bipolar (b).	37
Figura 5. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3(s)$ em função do pH.	39
Figura 6. Reator de Eletrocoagulação.	46
Figura 7. Sistema de inversão de pólos.	47
Figura 8. Diagrama de Pourbaix (E_H -pH) do sistema Cu-CN- H_2O a $25^\circ C$	55
Figura 9. Superfícies de resposta para a remoção de cianeto, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) tempo e quantidade de NaCl; (b) tempo e distância entre eletrodos; e (c) tempo e densidade de corrente.	59
Figura 10. Superfícies de resposta para a remoção de zinco e níquel, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) tempo e área dos eletrodos; (b) tempo e densidade de corrente; e (c) tempo e densidade de corrente.	61
Figura 11. Superfícies de resposta para a remoção de cobre, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) quantidade de NaCl e densidade de corrente; (b) tempo e densidade de corrente; e (c) tempo e quantidade de NaCl.	63
Figura 12. Resultados da função desirability aplicada ao processo de EC em estudo.	64
Figura 13. Aspecto do reator de EC com efluente tratado (a) logo após o término do tratamento e (b) após 60 minutos de repouso no próprio reator.	66
Figura 14. Resultados da turbidez e sólidos suspensos totais (SST) para os 32 experimentos realizados.	69
Figura 15. Monitoramento do pH durante os 30 minutos dos experimentos número 22 e ECO. ...	71
Figura 16. Resultados da perda de massa dos eletrodos e da geração de íons alumínio em solução para os 32 experimentos de eletrocoagulação realizados.	73
Figura 17. Resultados de remoção (%) para o experimento ECO com e sem a utilização do inversor de pólos.	74
Figura 18. Resultados de perda de massa (g/m^2) para os quatro eletrodos utilizados nos experimentos ECO, com e sem a utilização do inversor de pólos.	75
Figura 19. Resultados de remoção (%) para os experimentos ECO e CLO.	76
Figura 20. Aspecto da solução sintética (a) após tratamento de cloração alcalina e (b) detalhe do lodo galvânico precipitado no fundo do béquer.	77
Figura 21. Resultados de MEV da superfície dos 04 eletrodos de alumínio utilizados no experimento ECO, com aumento de 500 vezes: (a) face externa do eletrodo 01, (b) face interna do eletrodo 01, (c) e (d) faces internas do eletrodo 02, (e) e (f) faces internas do eletrodo 03, (g) face interna do eletrodo 04 e (h) face externa do eletrodo 04.	79
Figura 22. Resultados de MEV da superfície do eletrodo de alumínio 01 utilizado no experimento ECO, com aumento de 100 vezes: (a) face externa do eletrodo 01 e (b) face interna do eletrodo 01.	80
Figura 23. Resultados de MEV da superfície dos eletrodos de alumínio utilizados no experimento ECO, numa região onde ocorreu dissolução do metal: (a) aumento de 1.000 vezes e (b) aumento de 2.000 vezes.	80
Figura 24. Resultado de EDS para a superfície do eletrodo 01, em uma região onde não houve dissolução do metal da superfície.	81
Figura 25. Resultado de EDS para uma região da superfície do eletrodo 01 onde não houve dissolução da superfície e observou-se a existência de algumas partículas de forma circulares sobre esta.	82
Figura 26. Resultado de EDS para uma partícula localizada no interior de uma região do eletrodo 01 onde observou-se dissolução do metal da superfície.	82

Figura 27. Resultados das curvas de polarização potencioestáticas obtidas para o efluente galvânico cianídrico em estudo nas três condições testadas: sem a adição de NaCl, com a adição de 0,1 g/L de NaCl e com a adição de 5,0 g/L de NaCl.	83
Figura 28. Difratoograma de Raios X da amostra S.	85
Figura 29. Difratoograma de Raios X da amostra S e dos padrões cristalográficos ICSD 01-075-0278 e 00-015-0136 utilizados para a identificação das fases presentes.	85
Figura 30. Difratoograma de Raios X da amostra ECO.	86
Figura 31. Difratoograma de Raios X da amostra ECO e dos padrões cristalográficos ICSD 01-075-0278 e 01-077-0114 utilizados para a identificação das fases presentes.	86
Figura 32. Resultados da análise de FTIR das amostras ECO e S.	87

RESUMO

A crescente necessidade de preservação e/ou manutenção da água disponível para o consumo humano gera uma incessante busca por alternativas e métodos eficientes para o tratamento dos efluentes industriais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de eletrocoagulação (EC) para tratamento de efluentes galvânicos cianídricos. Avaliou-se as seguintes variáveis de processo, utilizando-se análises estatísticas: tempo de eletrólise, quantidade de eletrólito suporte (NaCl), densidade de corrente aplicada, distância entre eletrodos e área superficial de eletrodos. Utilizou-se uma solução sintética simulando o efluente galvânico cianídrico, um reator construído com acrílico transparente e eletrodos de alumínio ligados a uma fonte de corrente contínua para a geração do agente coagulante, com um inversor de pólos acoplado. Determinou-se a perda de massa dos eletrodos pelo método gravimétrico e a quantidade de alumínio remanescente no efluente por absorção atômica. Avaliou-se o comportamento eletroquímico dos eletrodos de alumínio no efluente galvânico cianídrico através de curvas de polarização potenciostáticas. A morfologia e os elementos químicos presentes nos eletrodos de alumínio após o tratamento, foram avaliados pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O lodo galvânico gerado no processo foi caracterizado pelas técnicas de difração de Raios-X e espectroscopia de infravermelho. Obteve-se as seguintes condições ótimas de operação no experimento denominado ECO: tempo de eletrólise de 30 minutos, 5,0 g/L de NaCl adicionado, 8 mA/cm² de densidade de corrente, 1 cm entre eletrodos e 104 cm²/L de área superficial e as remoções de 99,55% de cianeto total, 22,49% de íons níquel, 52,66% de íons cobre e 100,00% de íons zinco. Os resultados dos parâmetros de turbidez, SST, DQO, pH e, remoção de zinco, atendem aos valores passíveis de descarte, não sendo obtidos para os parâmetros de cianeto total, íons cobre e níquel. Obteve-se 8,50 mg/L de alumínio no experimento ECO, passível de descarte e aumento de 20,00% de eficiência para a remoção de cianeto total, íons níquel e cobre com a utilização do inversor de pólos. A eficiência da EC e da cloração alcalina foram semelhantes para a remoção de cianeto total e íons zinco, obtendo-se remoções superiores à 70,00% e 40,00% para os íons níquel e cobre através da cloração alcalina. Nas análises de MEV observou-se corrosão por *pitting* nas faces externas dos eletrodos de alumínio e corrosão generalizada nas faces internas. As análises de EDS apontaram a presença de óxido de alumínio e cobre na superfície dos eletrodos. Os resultados eletroquímicos mostraram que, quanto maior a quantidade de NaCl adicionada ao efluente galvânico, maior a dissolução anódica dos eletrodos de alumínio, maior a densidade de corrente no circuito e menor o potencial necessário a ser aplicado. Quanto ao lodo galvânico, nas análises de DRX e FT-IR identificou-se agentes coagulantes na forma de hidróxidos de alumínio, e na análise de FT-IR comprovou-se a presença dos metais cobre, níquel e zinco, cianeto e cianato. Atribui-se os resultados de remoção obtidos à sinergia dos processos de EC e da oxidação eletrolítica dos complexos cianídricos metálicos em função da diferença de potencial aplicado. O processo de EC mostrou-se eficiente para a remoção de contaminantes de efluentes galvânicos cianídricos e se obteve parâmetros finais passíveis de descarte de acordo com as normativas vigentes.

Palavras-chave: eletrocoagulação, tratamento de efluente galvânico cianídrico, eletrodos de alumínio, eletrólise.

ABSTRACT

The growing need for preservation and/or maintenance of water available for human consumption generates an endless search for alternative and efficient methods for the treatment of industrial effluents. The aim of the present work was to evaluate the process of electrocoagulation (EC) for the treatment of hydrocyanic galvanic effluent. The following process variables were evaluated, using statistical analysis: electrolysis time, amount of supporting electrolyte (NaCl), applied current density, distance between electrodes and electrode surface area. It was used a synthetic solution simulating the hydrocyanic galvanic effluent, an reactor built with transparent acrylic and aluminum electrodes connected to a continuous current source for generation of coagulating agent, coupled with an polarity inverter. The mass loss of the electrodes was determined by gravimetric method and the amount of aluminum remaining in the effluent by atomic absorption. The electrochemical behavior of aluminum electrodes in the hydrocyanic galvanic effluent was evaluated by potentiostatic polarization curves. The morphology and chemical elements present in the aluminum electrodes after treatment were evaluated by analysis of scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The galvanic sludge generated in the process was characterized by the techniques of X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The following optimal operating conditions were obtained in experiment named ECO: electrolysis time of 30 minutes, addition of 5.0 g/L NaCl, current density of 8 mA/cm², 1 cm between electrodes and surface area of 104 cm²/L and the removal results of 99.55% total cyanide, 22.49% nickel ions, 52.66% copper ions and 100,00% zinc ions. The results of turbidity, TSS, COD, pH and removal of zinc parameters, meet the amounts subject to disposal of treated effluent, not being obtained for total cyanide, copper and nickel ions parameters. It was obtained 8.50 mg/L of aluminum in the ECO experiment, amenable to disposal and increased by 20,00% the efficiency removal of nickel and copper ions and total cyanide using the polarity inverter. The efficiency of EC and alkaline chlorination removal were similar for total cyanide and zinc ions, obtaining removal greater than 70,00% and 40,00% for nickel and copper ions by the alkaline chlorination. SEM analysis showed pitting corrosion in the external faces of the aluminum electrodes and general corrosion in internal faces. EDS analysis indicated the presence of aluminum oxide and copper on the surface of the electrodes. The electrochemical results showed that the higher the amount of NaCl added to the galvanic effluent, the higher the anodic dissolution of aluminum electrodes, the higher the current density in the circuit and lower the necessary potential to be applied. Regarding the galvanic sludge, in the analyzes of XRD and FT-IR were identified coagulating agents in the form of hydroxides of aluminum, and the FT-IR analyzes proved the presence of the metals copper, nickel and zinc, cyanide and cyanate. The obtained removal results are attributed to the synergy of EC process and the electrolytic oxidation of the metal cyanide complexes as function of applied potential difference. The EC process was efficient for removing contaminants from hydrocyanic galvanic effluent and resulted in final parameters amenable of disposal according to current regulations.

Keywords: electrocoagulation, treatment of hydrocyanic galvanic effluent, aluminum electrodes, electrolysis.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das diferentes formas de atividades econômicas tem intensificado o uso dos recursos hídricos e assim, tem-se a geração de quantidades consideráveis de efluentes industriais. Desta forma, torna-se necessária a busca por alternativas e métodos eficientes para o tratamento destes efluentes, visando a redução ou eliminação de uma grande variedade de poluentes.

As indústrias galvânicas merecem destaque no cenário industrial nacional devido à grande variedade de tipos de revestimentos metálicos obtidos pelo tratamento superficial. O revestimento obtido por este tratamento baseia-se na deposição de camadas metálicas, por exemplo de cromo, zinco, níquel, prata, entre outros, sobre uma superfície metálica ou polimérica, a partir de soluções contendo íons destes metais. O objetivo principal deste processo é melhorar a resistência à corrosão, podendo também ter finalidades estéticas.

Apesar dos problemas ambientais e toxicidade, a utilização de banhos alcalinos contendo compostos químicos com cianeto ainda é muito comum na indústria galvânica, motivada principalmente pelo baixo custo operacional quando comparados aos processos isentos de cianetos. Adicionalmente, os processos cianídricos apresentam outras características importantíssimas para a indústria, tais como elevadas taxas de deposição metálica, pré-tratamento simples do metal base, facilidade de controle do processo, utilização de equipamentos pouco sofisticados, depósitos aderentes, uniformes e dúcteis (SILVA *et al.*, 2006).

Desta forma, os efluentes líquidos originados pelas empresas do ramo galvânico representam uma sobrecarga de poluentes ao ambiente, visto que utilizam metais pesados, classificados como resíduos perigosos, e ainda algumas formulações de eletrodeposições com compostos químicos contendo cianeto. Os métodos convencionais para tratar efluentes cianídricos possuem como objetivo a sua degradação e/ou conversão para uma forma menos tóxica, geralmente cianato, sendo que estes tratamentos devem ser realizados junto com a precipitação química para a remoção metálica. Dentre os tratamentos relatados na literatura, pode-se citar a oxidação pelo uso do peróxido de hidrogênio, a cloração alcalina, o emprego da mistura SO₂/ar, a utilização de carvão ativado e a oxidação eletrolítica (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005; KUYUCAK E AKCIL, 2013; POMBO E DUTRA, 2008).

Os sistemas de tratamento de efluentes objetivam primordialmente atender à legislação ambiental e a posterior reutilização ou lançamento da água tratada nos meios hídricos com consequências mínimas para o meio ambiente. Neste contexto, o processo de eletrocoagulação (EC) apresenta-se como um método alternativo de tratamento de efluentes industriais, devido à versatilidade e à compatibilidade ambiental.

A eletrocoagulação é baseada no método eletroquímico da eletrólise, onde a oxidação dos eletrodos metálicos é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos para promover a coagulação e a formação de poluentes secundários. Os principais processos que ocorrem durante a eletrocoagulação são: reações eletrolíticas na superfície dos eletrodos, formação de coagulantes na fase aquosa, adsorção de poluentes solúveis ou coloidais sobre coagulantes e remoção por sedimentação ou flotação (AOUDJ *et al.*, 2010; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005; KOBYA *et al.*, 2006; ZODI *et al.*, 2010).

Em comparação com a coagulação convencional, a eletrocoagulação é mais eficaz na desestabilização de pequenas partículas coloidais, promovendo a coagulação e flotação simultaneamente. Os equipamentos da EC são muito compactos e de fácil operação, apropriados para a instalação onde o espaço disponível é limitado (CHEN, 2004; DE MENESES *et al.*, 2012).

A eletrocoagulação tem sido estudada para a remoção de contaminantes de efluentes oriundos de diferentes ramos da indústria, porém, no que diz respeito aos efluentes galvânicos cianídricos, verifica-se a escassez de estudos, tendo-se em vista a sua toxicidade. Portanto, torna-se relevante o estudo da eletrocoagulação aplicada aos efluentes de origem galvânica, visando a adequação às exigências normativas que norteiam o descarte de efluentes, no que se refere aos parâmetros passíveis de controle, como: íons metálicos, cianeto total, turbidez, pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste estudo é a utilização do processo de eletrocoagulação para tratamento de efluentes cianídricos da indústria galvânica, visando a remoção dos contaminantes e verificar a possibilidade de descarte dos efluentes tratados, conforme as normativas vigentes.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar, através de análises estatísticas, os parâmetros relacionados à obtenção das condições de operação mais eficientes do processo de eletrocoagulação aplicado ao efluente galvânico em estudo: tempo de eletrólise, quantidade de eletrólito suporte (NaCl) utilizado, densidade de corrente aplicada, distância entre os eletrodos e área dos eletrodos em relação ao volume de efluente tratado;
- ✓ determinar os parâmetros de pH, DQO, turbidez, SST, cianeto total, íons níquel, cobre e zinco do efluente após o tratamento de eletrocoagulação e verificar à adequação destes às exigências normativas vigentes;
- ✓ monitorar a variação do pH do efluente durante o processo de eletrocoagulação com o intuito de relacionar à eficiência de remoção do processo;
- ✓ determinar a perda de massa dos eletrodos de alumínio durante o processo de eletrocoagulação que implica diretamente na formação do agente coagulante, e quantificar os íons alumínio remanescentes no efluente após o tratamento;
- ✓ comparar a eficiência da utilização do inversor de pólos acoplado ao reator de EC;
- ✓ comparar a eficiência do processo de EC para o tratamento de efluentes galvânicos cianídricos em relação ao processo convencional de cloração alcalina;
- ✓ investigar a morfologia da superfície metálica dos eletrodos de alumínio após o tratamento de EC e os elementos químicos presentes por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva;
- ✓ avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de alumínio utilizando como eletrólito o efluente galvânico, através de curvas de polarização potencioestáticas;
- ✓ caracterizar o lodo galvânico com a finalidade de identificar os compostos gerados no tratamento por EC com o intuito de investigar o mecanismo de remoção dos contaminantes, através de difração de Raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Efluentes

A atividade industrial nas mais variadas áreas se destaca por ser responsável pela geração de efluentes contendo diferentes substâncias poluidoras ao final dos seus processos produtivos. Neste contexto, faz-se necessário o tratamento destes para atender aos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes, visto à necessidade da preservação da água disponível para o consumo humano.

Segundo o Artigo 3 da Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 430 de 2011, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem às condições, padrões e exigências normativas (BRASIL, 2011). Esta Resolução complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005).

A Resolução CONSEMA Nº 128/2006 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Esta resolução define o termo padrão de emissão, sendo o valor máximo permitido, atribuído a cada parâmetro passível de controle, para lançamento de efluentes líquidos, a qualquer momento, direta ou indiretamente, em águas superficiais (RIO GRANDE DO SUL, 2006a).

3.1.1 Efluentes Galvânicos

A galvanoplastia baseia-se na deposição de camadas metálicas de diferentes metais, como por exemplo, de cromo, zinco, níquel, prata, entre outros. Este revestimento pode ser obtido sobre uma superfície metálica ou polimérica, a partir de soluções contendo íons destes metais, por meios químicos ou eletroquímicos. O revestimento obtido por este tratamento tem por objetivo principal melhorar a resistência à corrosão, podendo ter também finalidades estéticas (BERNARDES E SCHNEIDER, 2000). A Figura 1 apresenta os diferentes resíduos gerados neste processo.

Neste trabalho será dada ênfase aos efluentes líquidos galvânicos, que podem ser oriundos das etapas de desengraxe, enxágue, decapagem e também do descarte periódico dos banhos esgotados. O maior volume de resíduos sólidos é associado à geração de lodo galvânico proveniente do processo de tratamento dos efluentes líquidos, sendo este, posteriormente, destinado a aterros industriais.

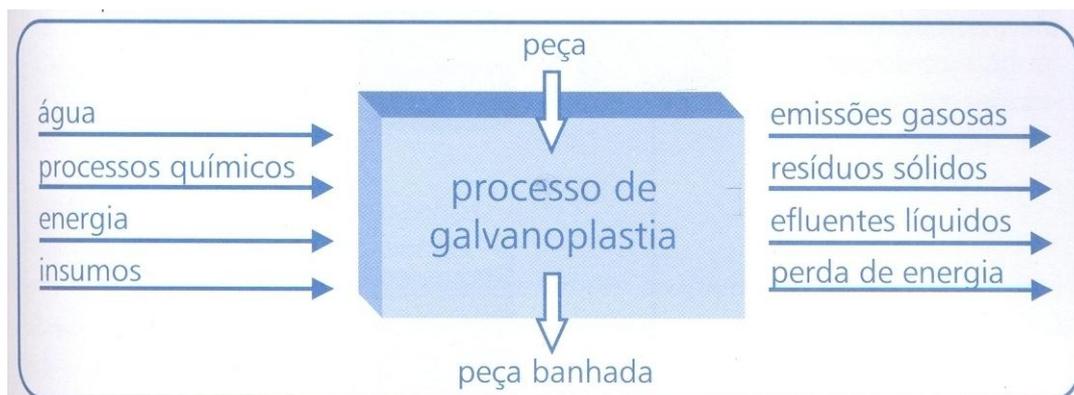


Figura 1. Esquema básico do processo de galvanoplastia. (BERNARDES E SCHNEIDER, 2000, p. 29)

O descarte de águas de enxágue é o responsável pelo maior volume de efluentes líquidos gerados, representando uma sobrecarga de poluentes ao ambiente, considerando as elevadas concentrações de substâncias químicas contidas neste tipo de efluente industrial. Pode-se destacar a grande concentração de metais pesados empregados nas formulações das soluções utilizadas nos processos de galvanização, bem como compostos químicos com cianetos, desengraxantes, decapantes, tensoativos e óleos (BERNARDES E SCHNEIDER, 2000).

3.1.2 Efluentes galvânicos cianídricos

Apesar dos problemas ambientais e da toxicidade do íon cianeto, $C\equiv N^-$ ou CN^- , a sua larga utilização na galvanoplastia se deve ao fato que ele é capaz de solubilizar metais através da complexação. Assim, a maior parte das formulações de banhos de cobre empregados na eletrodeposição de cobre alcalino utilizam eletrólitos cianídricos, sendo considerados de simples operação, baixo custo e geração de depósitos de alta qualidade (DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008; MARTINS, 2009, MILTZAREK, 2000).

O cianeto pode estar presente nos efluentes industriais de várias formas: iônico (CN^-), molecular (HCN), sais e complexos metálicos (MOUSSAVI, MAJIDI E FARZADKIA, 2011).

Os sais de cianeto simples, como de Na, K ou Ca, são largamente empregados industrialmente, pois são solúveis em água e se ionizam formando seus respectivos cátions e ânions CN^- , conforme a reação química 1 (AKCIL, 2003; OHLWEILER, 1974):



O íon cianeto liberado pode reagir com a água, dependendo do pH da solução, para formar o ácido cianídrico, HCN, conforme a reação química 2 (KUYUCAK E AKCIL, 2013):



O cianeto livre, na forma de CN^- , pode produzir complexos com várias espécies metálicas, especialmente metais de transição, os quais mostram uma ampla variação na estabilidade e solubilidade. A formação destes complexos depende da concentração de cianeto e da concentração de metais presentes na solução e, também do pH da solução. Em termos de estabilidade química, os complexos com zinco e cádmio são conhecidos por serem os mais fracos, enquanto que os complexos de ferro e de cobalto são os mais fortes (KUYUCAK E AKCIL, 2013). O Quadro 1 apresenta o comportamento dos compostos químicos com cianeto em relação às suas estabilidades.

Quadro 1. Estabilidade dos compostos químicos contendo cianeto.

Cianetos livres	CN^- , HCN
Cianetos simples prontamente solúveis	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Compostos simples relativamente insolúveis	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CuCN, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
Complexos fracos	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$
Complexos moderadamente fortes	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}$
Complexos fortes	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$

Fonte: MILTZAREK, 2000.

Os complexos são solúveis e liberam o íon complexo $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$ ao invés do cianeto livre, de acordo com a reação química 3 (PARGA *et al.*, 2013):



Sob algumas condições, os íons formados podem sofrer dissociações superiores liberando o cianeto livre. Apesar de o cianeto livre (iônico ou molecular) ser conhecido como a forma mais tóxica entre os compostos de cianeto, os complexos cianídricos metálicos também podem ser altamente tóxicos, pois dissociam-se em cianeto livre e o cátion do metal (HASSANI, NASSERI E GHARIBI, 2011).

3.2 Tratamento de Efluentes

De acordo com Metcalf e Eddy (2003) os métodos de tratamento de efluentes dividem-se em operações unitárias, quando predomina a aplicação de forças físicas e, processos unitários, quando a remoção dos contaminantes é obtida através de reações químicas e biológicas. A integração destes métodos compõe os sistemas de tratamento, que podem ocorrer simultaneamente numa mesma unidade.

As aplicações mais importantes dos processos químicos são a desinfecção, a precipitação e a coagulação de partículas dissolvidas nos efluentes. Os processos químicos apresentam uma importante desvantagem quando comparados às operações físicas, devido à adição de produtos químicos para promover a remoção de algum contaminante. Como resultado, ocorre o aumento dos constituintes dissolvidos no efluente e, por consequência, o aumento no volume de lodo gerado.

3.2.1 Tratamento de efluentes galvânicos contendo compostos químicos com cianeto

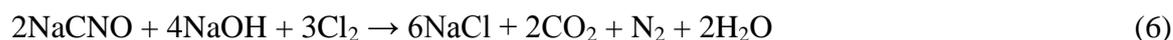
A maioria dos processos de tratamento de efluentes cianídricos operam no princípio da conversão e/ou degradação deste em um ou mais compostos menos tóxicos por meio de reações de oxidação, podendo ser pela rota química ou biológica. Alguns dos processos químicos mais importantes são apresentados a seguir.

3.2.1.1 Cloração Alcalina

Este método tem a capacidade de destruir o cianeto em solução, com exceção do cianeto de ferro, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, e dos complexos cianídricos fortes, como os de ferro e cobalto, através da oxidação com cloro, Cl_2 , sob condições alcalinas. O primeiro produto da reação de cloração alcalina é a formação do cloreto de cianogênio, CNCl , um gás tóxico e corrosivo de solubilidade limitada, que ocorre a um pH mínimo de 11 e de acordo com a reação química 4. Sob pH de 8,5, o CNCl hidrolisa-se para o íon cianato, CNO^- , que tem toxicidade limitada e a reação que ocorre é apresentada na reação química 5.



O íon cianato, também pode ser oxidado com o cloro, formando gás carbônico, CO_2 , e gás nitrogênio, N_2 , de acordo com a reação química 6:



Embora o processo também possa destruir o tiocianato, é principalmente eficaz na presença de cianeto livre. O cloro pode ser fornecido sob a forma gasosa ou como hipoclorito de sódio, NaClO , ou hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (AKCIL, 2003; BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005; KUYUCAK E AKCIL, 2013).

A cloração alcalina é eficaz no tratamento de efluentes cianídricos, mas o processo pode ser relativamente caro devido às grandes quantidades de reagentes necessárias. As reações acima

geram quantidades variáveis de ácido, o qual é tipicamente neutralizado pela adição de óxido de cálcio, CaO, conhecido como a cal ou hidróxido de sódio, NaOH. Após a conclusão das reações de oxidação do cianeto, os metais previamente complexados com cianeto, tal como o cobre, níquel e zinco, são precipitados como hidróxidos metálicos (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005).

No caso de complexos metálicos, como o de cobre, ocorrem as seguintes reações químicas:



O produto final é o precipitado de hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sendo este classificado como um resíduo sólido perigoso classe I (DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008).

3.2.1.2 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , pode oxidar o cianeto livre e grande parte dos ciano-complexos à cianato com geração dos respectivos hidróxidos insolúveis, na presença de um metal de transição, como o cobre, a prata e o vanádio, como catalisador, em concentrações que variam de 5 a 50 mg/L. Os produtos finais obtidos são os íons carbonato, CO_3^{2-} , e amônia, NH_4^+ . A escolha por este método depende do tempo de reação disponível, dos produtos finais desejados (cianato, ou CO_3^{2-} e NH_4^+), dos tipos de cianetos a serem tratados (livre ou complexado), e dos aspectos econômicos do sistema (AKCIL, 2003; KUYUCAK E AKCIL, 2013).

As reações de destruição do cianeto com peróxido de hidrogênio são apresentadas a seguir.



Este processo é eficaz para o tratamento de efluentes que contenham cianeto livre e ciano-complexos fracos e moderadamente fortes. O uso teórico de H_2O_2 no processo é de 1,31 g de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ de CN^- oxidado, mas, na prática, são necessárias cerca de 2,0 a 8,0 g de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ de CN^- oxidado (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005)

3.2.1.3 Oxidação eletrolítica

O método eletroquímico da eletrólise baseia-se na aplicação de potencial através de dois eletrodos imersos na mesma solução. No caso de efluentes contendo complexos cianídricos

metálicos, tanto os complexos fracos quanto os complexos fortes podem ser reduzidos aos metais correspondentes e cianeto livre é liberado, sendo susceptível a outros processos de tratamento, conforme a reação genérica 11 (MILTZAREK, 2009).



A oxidação eletrolítica proporciona a recuperação dos metais na superfície catódica utilizada, bem como a oxidação do cianeto livre à cianato, gás carbônico e gás nitrogênio, conforme reações apresentadas a seguir. No compartimento catódico ocorre a reação química 12 que representa a redução de cobre a partir de seu complexo e a reação química 13 que representa a hidrólise da água. No compartimento anódico ocorre a oxidação de cianeto livre formando um composto gasoso intermediário conhecido como cianogênio, $(CN)_2$, conforme reação química 14, o qual sofre hidrólise formando cianeto e cianato, de acordo com a reação química 15. No ânodo também ocorre a oxidação das hidroxilas, OH^- , produzindo oxigênio, O_2 , conforme reação química 16 (DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008; KUYUCAK E AKCIL, 2013; POMBO E DUTRA, 2008).

Reação catódica:



Reações anódicas:



O cianato pode ser oxidado a gás carbônico e gás nitrogênio de acordo com a reação química 17:



Em soluções cianídricas contendo cobre, três espécies complexas podem estar presentes: $[Cu(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ e $[Cu(CN)_4]^{3-}$. A Tabela 1 apresenta as energias livres e os potenciais de eletrodo padrão para as reações de redução destes três complexos (POMBO E DUTRA, 2008).

Tabela 1. Energias livres e potenciais de eletrodo padrão para as reações de redução do cobre em meio cianídrico.

Reação (n°)	ΔG^0 (kJ/mol)	E^0 (V _(ENH))
$[Cu(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Cu + 2CN^-$ (18)	42,80	-0,444
$[Cu(CN)_3]^{2-} + e^- \rightarrow Cu + 3CN^-$ (12)	116,20	-1,205
$[Cu(CN)_4]^{3-} + e^- \rightarrow Cu + 4CN^-$ (19)	124,60	-1,292

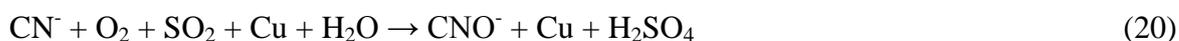
Fonte: POMBO E DUTRA, 2008.

O processo de oxidação eletrolítica é dependente do pH, da diferença de potencial aplicado e da solução eletrolítica. Neste método, o material dos eletrodos afeta a cinética do processo, sendo utilizados eletrodos com elevada área superficial, geralmente inertes, como os de carbono vítreo reticulado, de feltro de carbono, de aço inoxidável, de titânio, dentre outros (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

A oxidação eletroquímica é um método de tratamento muito econômico e ambientalmente amigável, já que propiciam a recuperação dos metais numa forma pura, sem a geração de resíduos e com a oxidação simultânea do cianeto livre liberado durante o processo (DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008).

3.2.1.4 Processo INCO – Mistura SO₂/ar

Este processo foi desenvolvido e patenteado pela Inco Metals Company, em 1984, no Canadá. Nele, uma mistura de dióxido de enxofre, SO₂, e ar é utilizada, na presença de cobre metálico como catalisador, sob condições de pH controlado de 8 a 10, para oxidar seletivamente ambos os cianetos livre e complexados à cianato, com exceção do cianeto de ferro. A reação química 20 representa a oxidação do cianeto livre pelo método INCO.



Com exceção dos íons ferro, os metais previamente complexados com cianeto, tal como o cobre, níquel e zinco, são precipitados como hidróxidos metálicos. O processo pode remover cianeto de ferro por precipitação dos complexos insolúveis ferrocianeto de zinco, Zn₂[Fe(CN)₆], e ferrocianeto de cobre, Cu[Fe(CN)₆]. A quantidade de cobre metálico necessária para catalisar a reação varia, e é dependente das concentrações dos outros constituintes presentes no efluente (AKCIL, 2003; KUYUCAK E AKCIL, 2013).

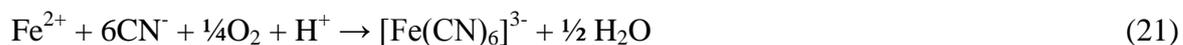
O uso teórico de SO₂ no processo é de 2,46 g de SO₂/g de CN⁻ oxidado, mas na prática utiliza-se de 3,5 a 5,0 g de SO₂/g de CN⁻ oxidado. O óxido de cálcio é adicionado para neutralizar o ácido sulfúrico, H₂SO₄, formado na reação (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005).

3.2.1.5 Processos de precipitação de ferrocianeto

A adição de íons ferro para formar ferrocianeto insolúvel a pH maior do que 10 é um dos métodos mais antigos utilizados para tratar efluente que contenham cianeto livre. Nestes processos, a presença de tiocianatos, SCN⁻, ocasionou inibição significativa à complexação do cianeto com o íon metálico, evitando a remoção de cianeto a um nível aceitável. Além disso, a

decomposição dos ferrocianetos observados sob luz solar com geração de HCN tem levantado preocupações quanto a estabilidade dos complexos formados (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

O cianeto livre e os complexos metálicos com cianeto, sejam de estabilidade fraca ou forte, reagem com o íon ferro produzindo uma variedade de compostos solúveis e insolúveis, principalmente hexacianoferrato (III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e outros ferrocianeto metálicos do tipo $[\text{M}_x\text{Fe}_y(\text{CN})_6]$, conforme reações químicas 21 e 22.



Neste processo o íon ferro é normalmente adicionado na forma de sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, utilizando-se cerca de 0,5 a 5,0 mol de Fe/mol CN^- , dependendo do nível de tratamento desejado (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005).

3.2.1.6 Processo de precipitação com sulfeto

Alguns efluentes industriais cianídricos são tratados por meio da adição de sulfeto de ferro, FeS, para remover o cianeto, tanto o livre quanto o complexado. A adsorção de cianeto nas partículas do FeS resulta na remoção de cianeto. A reação é fortemente dependente do pH e requer um pH de aproximadamente 7,5 e um tempo de retenção de 15 minutos. Neste processo utiliza-se a relação entre 3 sulfetos de ferro para cada cianeto a ser tratado (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

3.2.1.7 Processo AVR (Acidificação-Volatilização-Regeneração)

O processo AVR tem como objetivo recuperar o cianeto presente nos efluentes. Para isso ele envolve três etapas: a acidificação dos efluentes contendo cianeto para um pH entre 2 e 3 com ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre, a resultante volatilização do gás cianídrico, HCN, e a recuperação deste por absorção em uma solução alcalina, por exemplo, hidróxido de sódio, NaOH, ou hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Desta forma, o cianeto é recuperado e reciclado no processo produtivo (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

3.2.1.8 Carvão ativado

O tratamento de efluentes com carvão ativado se dá em função da afinidade deste com diversos compostos metálicos cianídricos, incluindo os compostos solúveis de cobre, ferro, níquel e zinco. Este método é indicado como um processo de polimento de efluentes, para obter níveis

mais baixos de cianeto, quando a concentração de cianeto inicial já é inferior a cerca de 1 a 5 mg/L. É considerado um processo simples e eficaz, já que retém seletivamente impurezas e poluentes em seus poros, conveniente para a instalação em locais onde este método já é aplicado aos processos metalúrgicos para a recuperação de metais preciosos (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005).

3.2.1.9 Ozônio

O ozônio, O₃, é um oxidante forte capaz de oxidar cianetos livres e complexos facilmente dissociáveis à cianato, conforme apresentado na reação química 23.



A taxa de reação é rápida e limitada pela taxa na qual o ozônio pode ser absorvido pelo efluente a ser tratado. Estudos mostraram que baixas concentrações de cianeto podem ser obtidas por este método. Porém, o processo para produzir o ozônio é considerado caro e isso tem limitado a sua utilização para a destruição de cianeto aplicado a grandes volumes de efluentes. Assim, este processo é indicado para as aplicações de polimento de pequenos volumes de efluentes. Os cianetos de ferro também são oxidados pelo ozônio, mas na prática, a velocidade da reação é muito lenta à temperatura ambiente (BOTZ, MUDDER E AKCIL, 2005).

3.3 Parâmetros físico-químicos que representam a qualidade da água

A água geralmente contém diversas impurezas, as quais provêm do próprio ambiente natural ou foram introduzidas a partir de atividades humanas, sejam domésticas ou industriais. Para caracterizar a qualidade da água são determinados diversos parâmetros, os quais representam as suas características físicas, químicas e biológicas. Esses parâmetros permitem a avaliação da eficiência de determinado tratamento e os seus valores máximos são estabelecidos por entidades públicas competentes em função do uso pretendido. Os principais indicadores físicos e químicos da qualidade da água são apresentados a seguir.

3.3.1 Turbidez

Representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. A turbidez é expressa por meio de unidades de turbidez ou nefelométricas de turbidez (NTU) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT

FEDERATION, 2012). Partículas em estado coloidal e os sólidos em suspensão são os responsáveis pela turbidez da água, podendo ser de origem natural (partículas de rochas, argila) ou origem antropogênica (despejos domésticos, industriais, micro-organismos). A turbidez da água de origem natural não traz inconvenientes sanitários diretos, mas é esteticamente desagradável na água potável e os sólidos em suspensão podem servir de abrigo para micro-organismos patogênicos (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2005). A turbidez de origem antropogênica pode estar associada a compostos tóxicos e organismos patogênicos e pode reduzir a penetração da luz nos corpos d'água, prejudicando a fotossíntese. Grande parte das águas dos rios brasileiros é naturalmente turva devido às características geológicas, aos altos índices pluviométricos e ao uso de práticas agrícolas inadequadas (LIBÂNIO, 2005; SPERLING, 2005).

3.3.2 Sólidos

Os sólidos compreendem toda a matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida, durante um determinado tempo. As operações de secagem, calcinação e filtração definem as diversas frações de sólidos presentes nas águas e/ou efluentes, como os sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis. Geralmente são utilizados os métodos gravimétricos para a determinação destes sólidos (THEODORO, 2010).

Os sólidos suspensos totais (SST) compreendem todo o material em suspensão que possui a mesma densidade da água. Ou seja, mesmo com o sistema em repouso, eles não sedimentam (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). Di Bernardo e Dantas (2005) salientam que águas que apresentam mesma turbidez podem conter partículas (sólidos suspensos) de tamanhos e quantidades diferentes.

3.3.3 Temperatura

A temperatura da água e dos fluidos em geral, indica a magnitude da energia cinética do movimento aleatório das moléculas e sintetiza o fenômeno de transferência de calor à massa líquida, nas formas de radiação, condução e convecção. A temperatura é diretamente proporcional à velocidade das reações químicas (elevações da temperatura aumentam a taxa das reações), à solubilidade das substâncias (elevações da temperatura diminuem a solubilidade dos gases, como

o oxigênio dissolvido) e ao metabolismo dos organismos presentes no meio aquático (elevações da temperatura aumentam a taxa das reações biológicas) (GENTIL, 2011; LIBÂNIO, 2005).

A alteração da temperatura das águas naturais decorre principalmente da insolação e, quando de origem antrópica, de despejos industriais e águas de refrigeração de máquinas e caldeiras. A temperatura da água também interfere na etapa de coagulação, utilizada na quase totalidade das tecnologias de tratamento, sendo mais eficiente à temperatura ambiente. Desta forma, nos países tropicais as variações de temperatura são menos significativas, apresentando assim, vantagens para fins de tratabilidade (LIBÂNIO, 2005; SPERLING, 2005).

3.3.4 pH

O potencial hidrogeniônico, pH, representa a concentração de íons hidrogênio H^+ , em escala antilogarítmica ($pH = -\log_{10} [H^+]$), dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade e basicidade da água, compreendendo o intervalo de 0 a 14 (ATKINS E JONES, 2012).

Constitui-se no parâmetro de maior frequência de monitoramento na rotina operacional das estações de tratamento pela interferência em diversos processos e operações unitárias inerentes à potabilização, como a coagulação e a desinfecção. O pH influi no grau de solubilidade de diversas substâncias, na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, definindo inclusive o potencial de toxicidade de vários elementos. O pH baixo causa corrosividade e agressividade nas águas de abastecimento e pH alto possibilita incrustações nas redes de abastecimento, através de depósitos de bicarbonatos, HCO_3^- , e carbonatos, CO_3^{2-} , por exemplo (SPERLING, 2005). Valores de pH afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática, como os peixes, e os micro-organismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos. As alterações podem ser decorrentes da atividade algal (fotossíntese e respiração), da dissolução de rochas e do lançamento de despejos domésticos e industriais (LIBÂNIO, 2005).

3.3.5 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica está relacionada à quantidade de sais dissolvidos na água, sendo estes dissociados em ânions e cátions, naturalmente capazes de transmitir corrente elétrica. Este parâmetro relaciona a resistência elétrica ao comprimento, sendo expresso comumente em $\mu S/cm$ (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2005).

3.3.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio indica a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente em um efluente. A matéria orgânica presente nos corpos d'água e nos esgotos é uma característica de primordial importância, sendo a causadora do principal problema de poluição das águas: o consumo do oxigênio dissolvido pelos microorganismos nos seus processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica. Os principais componentes orgânicos são os compostos de proteína, os carboidratos, as gorduras e óleos, além da ureia, surfactantes, fenóis e pesticidas (LIBÂNIO, 2005; SPERLING, 2005).

3.3.7 Metais Pesados

Uma grande parte dos chamados micropoluentes inorgânicos são tóxicos, e os metais pesados tem especial destaque, resultantes do lançamento de efluentes industriais e da lixiviação de áreas de garimpo e mineração. Entre os metais pesados que se dissolvem na água incluem-se o As (arsênio), Cd (cádmio), Cr (cromo), Cu (cobre), Pb (chumbo), Ni (níquel), Hg (mercúrio) e Ag (prata). Vários desses metais se concentram na cadeia alimentar, resultando num grande perigo para os organismos, já que são tóxicos para os habitantes dos ambientes aquáticos e para os consumidores da água contaminada (AKBALE CAMC, 2011; LIBÂNIO, 2005). Segundo Wiendl (1998) a presença de metais pesados nos esgotos sanitários urbanos decorre, principalmente, das descargas clandestinas de resíduos industriais na rede pública coletora.

3.3.8 Cianeto

O cianeto é altamente tóxico e sua toxicidade está relacionada com a sua especificação físico-química. A forma de cianeto livre (HCN ou CN^-) é classificada como a mais tóxica devido ao seu alto potencial de inibição metabólica. Apesar de não ser acumulativo no organismo, a maioria dos problemas decorrentes da utilização de cianeto consiste nos efeitos crônicos e letais nos seres vivos. Em particular, as espécies aquáticas são mais propensas a serem intoxicadas (GURBUZ, CIFTCI E AKCIL, 2009). O cianeto possui a capacidade de ligar o ferro no sangue através da formação de complexos, podendo inibir a transferência de oxigênio para as células, causando a asfixia dos seres humanos e dos animais. O cianeto livre em solução (CN^-), o gás cianídrico (HCN) e os sais alcalinos de cianeto podem entrar no corpo através da inalação, ingestão ou absorção através dos olhos e da pele. A inalação de 100 a 300 mg/L de HCN causa a

morte em 10 a 60 minutos, já a inalação de 2.000 mg/L provoca a morte em menos de um minuto (KUYUCAK E AKCIL, 2013). A ingestão de doses de 60 a 90 mg são suficientes para causar a morte do ser humano (DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008).

O cianeto pode ser naturalmente encontrado em alguns alimentos, como no feijão, na mandioca e nas amêndoas, bem como nos sucos de fruta embalados. Também está presente no fumo, em certos tipos de pesticidas, inseticidas e fertilizantes, e em alguns medicamentos e cosméticos (KUYUCAK E AKCIL, 2013).

Apesar da sua toxicidade, o cianeto tem sido amplamente utilizado como matéria-prima essencial em diversos ramos, como na agricultura, indústrias têxteis, poliméricas, galvanoplastia, medicamentos, processamento de metais, têmpera de aço e na mineração/metalurgia (AKCIL, 2003).

3.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação tem sido apontada como um método potencialmente eficaz para o tratamento de uma variedade de tipos de efluentes com elevada eficiência de remoção (AOUDJ *et al.*, 2010; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005).

A eletrocoagulação é baseada no método eletroquímico da eletrólise para o tratamento de efluentes, onde a oxidação dos eletrodos metálicos é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos para promover a coagulação. Os íons liberados neutralizam as cargas das partículas poluentes e, assim, inicia-se a coagulação (DROUCHE *et al.*, 2009).

Este método de tratamento apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas convencionais de tratamento de efluentes. Dentre elas pode-se citar: como a coagulação ocorre através da oxidação dos anodos metálicos, não há a necessidade da adição de produtos químicos para promover a coagulação; os equipamentos são compactos, de simples operação, versáteis, possuem receptividade à automação e desta forma, tornam o processo de tratamento uma tecnologia de baixo custo (MOUEDHEN, *et al.*, 2008; PHALAKORNKULE, SUKKASEM E MUTCHIMSATTHA, 2010).

3.4.1 Eletrólise

A eletrólise é baseada na aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. De acordo com Atkins e Jones (2012), a eletrólise é o processo usado para forçar uma reação na

direção não espontânea com o auxílio de corrente elétrica. Ela ocorre em células eletroquímicas denominadas células eletrolíticas, onde, geralmente, os dois eletrodos ficam no mesmo compartimento e existe um eletrólito que permite a passagem da corrente, sendo esta carregada pelos íons presentes na solução. A Figura 2 apresenta um esquema da célula eletrolítica para a eletrólise do NaCl aquoso.

Como em uma célula galvânica, a reação de oxidação ocorre no anodo e a reação de redução no cátodo. Os elétrons passam do anodo para o cátodo através de um fio externo e, os cátions movem-se através do eletrólito na direção do cátodo e os ânions na direção do ânodo. Porém, ao contrário da corrente espontânea da célula galvânica, na eletrólise adiciona-se corrente de uma fonte externa para promover a reação na direção desejada.

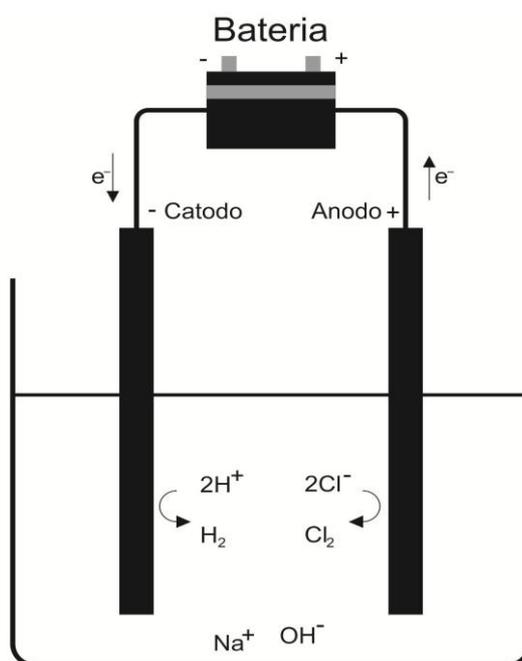


Figura 2. Célula eletrolítica que representa a eletrólise do NaCl aquoso. (O AUTOR)

Para forçar uma reação em um sentido não espontâneo, a fonte externa deve gerar uma diferença de potencial maior que a diferença de potencial que seria produzida na reação espontânea. Como exemplo, podemos citar:



Para inverter esta meia-reação e provocar a oxidação da água, precisamos de uma diferença de potencial aplicada igual a pelo menos 0,82 V, sendo que na prática, essa diferença de potencial tem que ser significativamente superior a do potencial da célula. A diferença de potencial adicional, que varia de acordo com o tipo de eletrodo utilizado, é chamada de sobrepotencial.

Ao conduzir uma eletrólise em solução contendo mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com os maiores potenciais de redução são reduzidas preferencialmente. O mesmo princípio é aplicado à oxidação.

A eletrólise é usada industrialmente para produzir magnésio, extrair metais de seus sais, produzir gás cloro, o flúor e o hidróxido de sódio, e para refinar o cobre. Outra aplicação importante da eletrólise é a produção dos metais sódio, manganês e a obtenção do alumínio a partir da bauxita (Al_2O_3), quando as reações químicas ocorrem com o metal fundido, sem a presença de água. Esse tipo de eletrólise é chamada de eletrólise ígnea, onde utilizam-se eletrodos inertes que possuam elevado ponto de fusão, comumente de platina ou grafita (KOTZ E TREICHEL JÚNIOR, 2005).

3.4.2 Fundamentos da Eletrocoagulação

Segundo Crespilho e Rezende (2004) e Phalakornkule, Sukkasem e Mutchimsattha (2010), a eletrocoagulação consiste em um processo eletroquímico diferenciado para tratamento de efluentes, onde a coagulação é obtida via eletroquímica. O centro das reações de coagulação é um reator eletroquímico, que possui eletrodos, geralmente alumínio ou ferro, onde são gerados íons em razão do potencial aplicado. Esta etapa faz parte do processo anódico onde o metal é oxidado, no caso alumínio metálico, pela reação de oxidação 25:



A eletrólise da água também ocorre no anodo, com evolução de oxigênio:



Enquanto isso a reação 27, de hidrólise da água, ocorre no cátodo:



Desta forma, a etapa de coagulação das partículas é favorecida, pois os íons de alumínio, Al^{3+} , carregados positivamente reagem com os íons hidroxila, OH^{-} , carregados negativamente, formados durante a hidrólise da água, conforme reação química 27, formando o hidróxido de alumínio, segundo a reação química 28:



Esse composto será o responsável por remover as impurezas do efluente, e é denominado agente coagulante.

Vários complexos de alumínio podem ser formados, através de reações secundárias do tipo:



Os complexos de hidróxido de alumínio são os responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se em partículas coloidais, originando coágulos maiores, que são denominados flocos. Essa etapa, chamada de floculação, consiste em maior desestabilização do sistema, e os flocos formados podem ser removidos por sedimentação, filtração ou flotação.

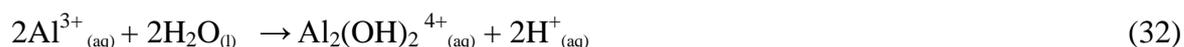
A eletroflotação também é obtida em decorrência do potencial aplicado, quando microbolhas de hidrogênio são formadas no cátodo, conforme apresentado na reação química 27, permitindo o arraste dos flocos para a superfície.

Neste estudo, quando se trata de eletrocoagulação, refere-se às etapas de coagulação, floculação e flotação. Neste sentido, a eletrocoagulação foi abreviada convenientemente para EC, ou processo de EC.

3.4.2.1 Coagulação nos processos de tratamento de efluentes

O processo de coagulação, que ocorre via adição de produtos químicos ou via eletroquímica, inclui todas as reações e mecanismos que envolvem a desestabilização de partículas e a formação de partículas maiores através da floculação. O agente coagulante é o composto químico adicionado ao efluente que se deseja tratar, para desestabilizar as partículas coloidais e assim, provocar a formação dos flocos. São tipicamente polímeros orgânicos naturais ou sintéticos, e sais metálicos como o sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e o sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, também são muito utilizados neste processo (METCALF AND EDDY, 2003).

O sulfato de alumínio é um agente coagulante amplamente utilizado no tratamento de águas e/ou efluentes devido ao custo e a fácil aplicabilidade, já que é solúvel em água e assim, facilita o processo de tratamento. Quando o sulfato de alumínio é adicionado à água e/ou efluente, ocorrem reações de hidrólise, como a apresentada a seguir:



Conforme a reação 31 ocorre a formação de flocos de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que prosseguem reagindo com a água formando uma série de hidróxidos polivalentes de cargas positivas, conforme reação 30 e 32, tornando-se assim um processo cíclico. Porém, essas reações liberam os prótons H^+ , que consomem as substâncias que conferem alcalinidade ao meio. Desta forma, ocorre a diminuição do pH, e por consequência, a acidificação do meio. No entanto, a faixa

de pH ótimo para a atuação do sulfato de alumínio é de 5,5 à 7,0, sendo necessária a correção caso a água e/ou efluente possua outro valor de pH (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

3.4.2.2 Mecanismo da coagulação

As partículas suspensas e coloidais presentes nos efluentes apresentam carga predominantemente negativa. A fim de manter a eletroneutralidade, íons de carga oposta tendem a se aproximar da superfície dos contaminantes formando uma camada de íons negativos e positivos, chamada de *camada compacta* ou *camada de Stern*, decorrente das forças de repulsão eletrostáticas e das forças de atração de van der Waals. Da mesma forma, íons negativos tendem a aproximar-se da *camada compacta* e, atraindo íons positivos, formam a *camada difusa*. Esses fenômenos conduzem a formação da Dupla Camada Elétrica (DCE), conforme pode ser observado na Figura 3.

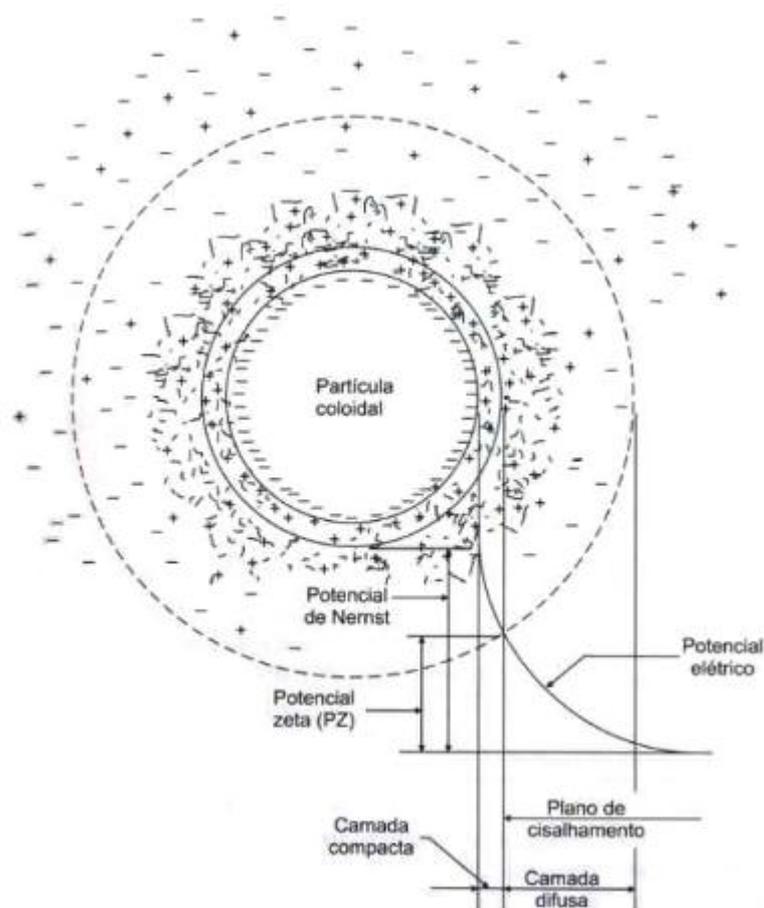


Figura 3. Configuração esquemática da Dupla Camada Elétrica (DCE). (DI BERNARDO E DANTAS, 2005, p. 175)

À medida que se afasta da superfície do contaminante, menor se torna a concentração de íons ao redor deste. A partir da decrescente concentração de íons em torno do contaminante, surgem potenciais elétricos de grande importância para o processo da coagulação. Dentre eles, destaca-se o potencial existente na superfície da partícula coloidal, o potencial de Nernst, e o potencial zeta, que consiste na diferença de potencial entre a superfície da camada compacta e o limite da camada difusa, conforme Figura 3. Este último retrata a energia eletrostática que deve ser aplicada para deslocar um íon de mesmo sinal do ponto mais remoto da camada difusa à superfície da camada compacta (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2005).

Assim a repulsão eletrostática entre a Dupla Camada Elétrica tende a separar as partículas, enquanto que as forças de van der Waals tendem a uní-las. Neste contexto, o papel do coagulante consiste em desestabilizar a suspensão coloidal através da redução das forças de repulsão, diminuindo assim a barreira de energia e permitindo a agregação de partículas (HOLT *et al.*, 2002).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) e Libânio (2005) a coagulação é o resultado de quatro mecanismos distintos, que podem ocorrer de forma individual ou combinados:

- compressão da dupla camada elétrica: o aumento da força iônica presente no efluente, obtido através do aumento da concentração de íons ocasiona a compressão da Dupla Camada Elétrica. A adição de coagulantes com carga positiva reduz a magnitude do potencial zeta e a espessura da DCE e permite a aproximação das partículas;
- adsorção e neutralização de carga: ocorre logo após a dispersão do coagulante. Dependendo do pH do meio, ocorrem a formação de diversas espécies hidrolisadas com carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície dos contaminantes, provocando a sua desestabilização;
- varredura: depende da quantidade de coagulante adicionado, do pH do efluente e da concentração de alguns tipos de contaminantes, onde ocorrerá a formação de precipitados do tipo Al(OH)_3 ou Fe(OH)_3 . Os flocos obtidos por este método são maiores e sedimentam ou flutam com mais facilidade que os obtidos pelo mecanismo da adsorção e neutralização de cargas;
- formação de ligações químicas: tem por objetivo reduzir as dosagens de coagulante e conferir ao floco maior densidade. Para isso são empregados polímeros orgânicos naturais ou sintéticos de grandes cadeias moleculares.

3.4.2.3 Comparação entre Coagulação Química e Eletrocoagulação

De acordo com Holt *et al.* (2002), uma comparação direta entre a eletrocoagulação e a coagulação química não é praticável, já que os sistemas não operam de forma equivalente. Na coagulação química, a adição de coagulante é um evento discreto sendo o equilíbrio determinado pela dosagem do coagulante adicionado e do pH. Na eletrocoagulação a adição de coagulante é uma função da densidade de corrente e do tempo, onde os gradientes de concentração do coagulante variam continuamente com a oxidação dos eletrodos de alumínio. A densidade de corrente não só determina a dosagem de coagulante, mas também a taxa de produção de bolhas geradas no cátodo e, assim, determina-se o regime de mistura no interior do reator. Outra diferença relevante ocorre quando a adição de sais de alumínio acidifica o meio, enquanto que o alumínio adicionado por meio de eletrocoagulação não traz consigo quaisquer ânions do sal associado, tendo como resultado a estabilização do pH na faixa alcalina.

De acordo com Zodi *et al.* (2009), que aplicou a eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria têxtil, os flocos formados pela EC são relativamente grandes quando comparados com os produzidos pela coagulação química. Os flocos originários da EC apresentam baixo teor de água ligada, são mais estáveis e, por conseguinte, mais favoráveis para a separação.

Cheng *et al.* (2006) avaliaram o desempenho da coagulação e da eletrólise como um pré-tratamento de efluente da indústria de pesticidas, anterior ao tratamento biológico, para remoção de DQO. A coagulação química foi promovida com policloreto de alumínio obtendo-se 17,2% de remoção de DQO. Para a eletrólise, foram utilizados três pares de eletrodos de ferro, 2A de corrente durante 180 minutos, e obteve-se remoção de 33,2% de DQO. Portanto, a eletrólise obteve aproximadamente o dobro de remoção em relação ao processo de coagulação. Isso se deve, provavelmente, a maior concentração de coagulante produzida durante a eletrólise (37 mmol/L de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}) em comparação com a concentração obtida na coagulação (3,7 mmol/L de Al^{3+}).

3.4.3 Aplicações da Eletrocoagulação

Encontram-se na literatura diversos estudos utilizando esta técnica em diferentes efluentes, como por exemplo, em águas residuais de refinarias, remoção de óleos emulsionados, efluentes de restaurantes, soluções contendo corantes, recuperação de compostos fenólicos, tratamento de águas residuais municipais, efluentes de lavanderias, águas residuais do setor petroquímico, remoção de íons metálicos, tratamento de água potável, remoção de nitrito e amônia de soluções aquosas e remoção de fluoreto (BUTLER, *et al.* 2011; EMAMJOMEH E SIVAKUMAR, 2009). O

processo de EC também tem sido reportado como um pré-tratamento eficiente aplicado a efluentes de curtume, conforme estudos realizados por Vlyssides e Israilides (1997) e a efluentes provenientes da fabricação de triazina ou ácido cianúrico, $(\text{CNOH})_3$, conforme relatos de Cheng *et al.* (2006).

No Quadro 2 são sumarizados alguns estudos realizados aplicando-se a técnica de eletrocoagulação e os principais resultados obtidos.

Quadro 2. Principais estudos relacionados à utilização da técnica de eletrocoagulação.

Autor (ano)	Objetivo/Efluente tratado	Eletrodos utilizados	Resultados obtidos
Kobyas <i>et al.</i> (2006)	Remoção de turbidez e DQO de águas residuais provenientes da fabricação de batatas fritas.	Eletrodos de alumínio.	Remoções de turbidez e DQO de 98% e 60%, respectivamente.
Boroski <i>et al.</i> (2008)	Remoção de turbidez, DQO, sulfatos, fosfatos e nitritos de efluentes da indústria de papel e celulose.	Eletrodos de ferro.	Reduções significativas desses parâmetros, sendo a EC utilizada como um pré-tratamento, anterior a fotocatalise com dióxido de titânio.
Mouedhen <i>et al.</i> (2008)	Remoção dos íons metálicos zinco, cobre e níquel de um efluente sintético.	Eletrodos de alumínio.	Remoção dos íons metálicos superior a 98%.
Drouiche <i>et al.</i> (2009)	Remoção de fluoreto de águas residuais provenientes da indústria fotovoltaica.	Eletrodos de alumínio.	Redução da concentração de fluoreto no efluente de 20 para 8,3 mg/L.
Zodi <i>et al.</i> (2009)	Remoção de Sólidos Suspensos (SS) e turbidez de efluentes provenientes da indústria têxtil.	Pares de eletrodos de alumínio e de ferro.	Remoção de turbidez superior a 99% com eletrodos de ferro. Concentração final de SS próxima a inicial para ambos os eletrodos.
Aoudj <i>et al.</i> (2010)	Remoção de corantes de efluente proveniente da indústria têxtil.	Eletrodos de alumínio.	Remoção superior a 98%.
Zodi <i>et al.</i> (2010)	Remoção de DQO de efluentes industriais.	Eletrodos de alumínio.	Remoção de DQO de 70%.
Akbal e Camc (2011)	Remoção de íons cobre, cromo e níquel de águas residuais geradas no processo de metalização.	Ânodos de ferro e cátodos de alumínio.	100% de remoção para os três íons metálicos.
Moussavi, Majidi e Farzadkia (2011)	Remoção de cianeto livre de um efluente sintético.	Ânodos de ferro e cátodos de alumínio.	Remoção total de cianeto.
Smoczynski, Munska e Pierozynski (2013)	Remoção de fósforo de um efluente sintético simulando efluentes da indústria de laticínio.	Eletrodos de alumínio.	Remoção de fósforo de 94%.

3.4.4 Tipos de Reatores de Eletrocoagulação

A primeira distinção importante no projeto de um reator de eletrocoagulação é o regime de operação em modo batelada ou contínuo. No modo batelada, os reatores funcionam com um volume de efluente fixo por ciclo de tratamento e assim, as condições dentro do reator mudam em função do tempo. Tanto os níveis de coagulante quanto os níveis de contaminantes mudam ao longo do tempo à medida que o coagulante é gerado e adicionado ao efluente, a coagulação dos contaminantes ocorre e os flocos formados (coagulante + contaminante) são removidos do efluente. Já no modo contínuo a alimentação contínua do efluente no reator de EC leva às condições de estado estacionário (pseudo), sendo a quantidade de coagulante um requisito essencialmente fixo. O modo batelada tem sido apontado como o sistema mais simples e de mais baixo custo para a realização da EC (HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005).

A segunda distinção no projeto do reator de EC refere-se ao modo de conexão dos eletrodos, podem ser em modo monopolar ou bipolar (EMAMJOMEH E SIVAKUMAR, 2009).

3.4.4.1 Conexão dos eletrodos em modo monopolar

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), um reator de EC pode ser composto por uma célula eletrolítica com n pares de ânodos e cátodos, conectados a uma fonte de potencial externa. Nesta configuração são requeridos eletrodos de grande área superficial, ou a utilização de eletrodos conectados em paralelo. Esse reator é chamado de monopolar e é apresentado na Figura 4 (a).

3.4.4.2 Conexão dos eletrodos em modo bipolar

Nos reatores bipolares com células em paralelo os chamados “ânodos de sacrifício” são colocados entre eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras) sem qualquer conexão elétrica, conforme Figura 4 (b). Apenas os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem conexão com os ânodos de sacrifício. Desta forma, quando a corrente elétrica atravessa os dois eletrodos, os lados neutros da placa adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar, favorecendo a ocorrência das reações de oxidação e redução (CRESPILHO E REZENDE, 2004).

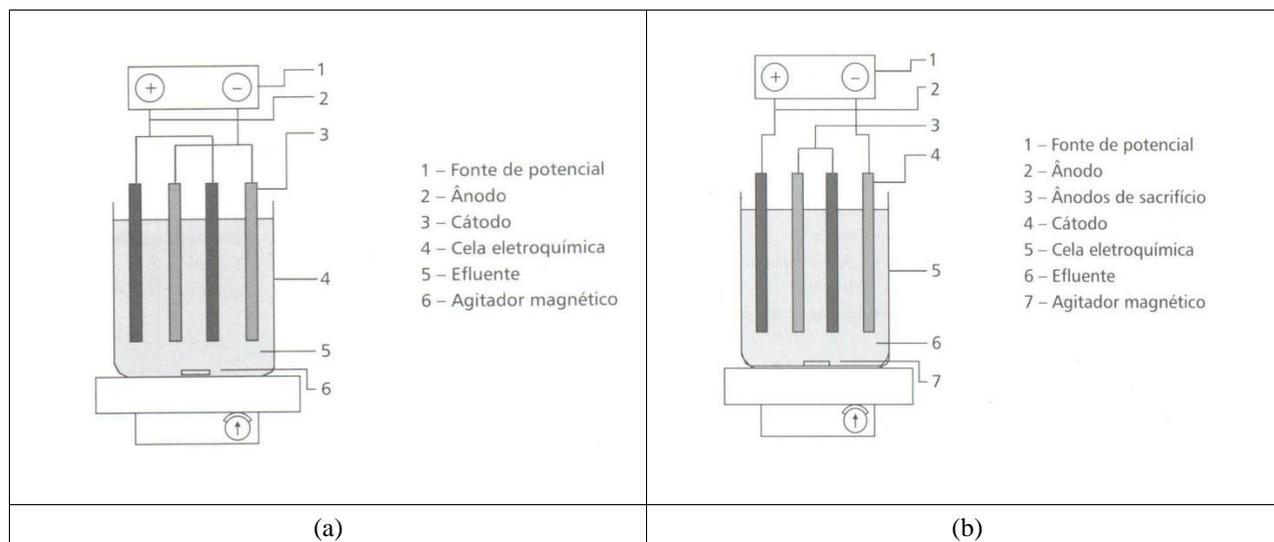


Figura 4. Configuração do Reator Monopolar (a) e do Reator Bipolar (b). (CRESPILHO E REZENDE, 2004, p. 21-22)

Solak *et al.* (2009) observaram que, embora exista pouca diferença de eficiência em relação ao modo de conexão em série ou em paralelo, o consumo de material do ânodo é superior em sistemas de ligação em série devido ao alto potencial de eletrodo requerido. Desta forma, as desvantagens do sistema de ligação em série em relação ao sistema de ligação em paralelo são o aumento dos custos de operação (incluindo o custo do material do ânodo e consumo de energia), devido a mais elevada dissolução do material do ânodo e a conseqüente carga de poluente adicional para dentro do reator, devido à formação de agentes coagulantes em excesso.

O reator de eletrocoagulação é uma célula eletroquímica e, assim, seu desempenho está diretamente relacionado com o estado operacional de seus eletrodos, principalmente no que diz respeito à passivação destes. Durante a eletrólise, a região próxima ao cátodo possui excesso de OH^- , fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions, ocorrendo à formação do filme passivo de acordo com as reações químicas 33 e 34, para o caso da utilização de eletrodos de alumínio:



A utilização de estratégias operacionais mais sofisticadas, como a inversão de polaridade periódica dos eletrodos, leva a reduções significativas do impacto da passivação. Segundo Crespilho, Santana e Rezende (2004) e Holt, Barton e Mitchele (2005) a utilização da inversão de polaridade dos eletrodos no processo de EC, consiste em um sistema no qual o sentido da corrente é invertido em intervalos regulares de tempo. Assim, o cátodo torna-se ânodo e vice-versa. Esse

sistema contribui para reduzir o efeito de passivação do cátodo e aumentar a vida útil dos eletrodos de alumínio.

3.4.5 Parâmetros de operação da EC

Na geração eletroquímica do agente coagulante, vários fatores devem ser considerados, como, por exemplo, os contaminantes presentes no efluente, o tempo de eletrólise, o pH inicial e a condutividade do efluente, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente obtida, o número de eletrodos, dentre outros. Todos esses fatores irão determinar a eficiência de remoção do processo de EC.

3.4.5.1 Tempo de eletrólise

O tempo de eletrólise é um dos principais parâmetros da EC, já que influencia a eficiência do tratamento eletroquímico. O tempo de reação irá determinar a taxa de produção de íons alumínio em solução, Al^{3+} , no caso da utilização de ânodos de alumínio (DROUCHE *et al.*, 2009; AOUDJ *et al.*, 2010). Segundo Kobya *et al.* (2006) a primeira fase do processo de EC, que refere-se a desestabilização dos contaminantes, é geralmente curta, ao passo que a segunda fase, agregação na formação dos flocos, é relativamente longa.

O tempo de eletrólise no tratamento de um determinado efluente depende de algumas características, como: estabilidade e concentração dos contaminantes presentes no efluente, concentração de eletrólito suporte utilizado, temperatura, pH do efluente, área dos eletrodos, corrente e tensão aplicadas (VLYSSIDES E ISRAILIDES, 1997).

Este parâmetro deve ser cuidadosamente controlado, já que está diretamente ligado a quantidade de agente coagulante formado no efluente a ser tratado e assim, na eficiência do processo de EC. No estudo realizado por Solak *et al.* (2009) observou-se diminuição da eficiência de remoção de sólidos suspensos totais (SST) a partir de 2 minutos de eletrólise, tempo em que observou 100% de remoção deste parâmetro. Os autores verificaram que o aumento do tempo de eletrólise provocou o aumento da quantidade de íons alumínio em solução e assim, aumento da quantidade de SST no efluente tratado.

3.4.5.2 pH inicial do efluente

A literatura indica que o pH inicial do efluente a ser tratado desempenha um papel fundamental no desempenho do processo de EC, já que irá determinar a especiação dos íons em solução (AOUDJ *et al.*, 2010; KOBYA, *et al.*, 2006; MOUEDHEN *et al.*, 2008).

De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, observou-se que as melhores eficiências de remoção de contaminantes foram encontradas na faixa de pH inicial de 5 a 9, sendo máximas entre 6 e 7. Esta é a faixa ótima de pH para formação do hidróxido de alumínio, $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, cujos flocos possuem grande área superficial útil para rápidas adsorções de compostos orgânicos solúveis e aprisionamento de partículas coloidais, conforme pode ser visualizado na Figura 5. Nesta faixa de pH o hidróxido de alumínio apresenta a mínima solubilidade (AOUDJ *et al.*, 2010; ZODI *et al.*, 2009).

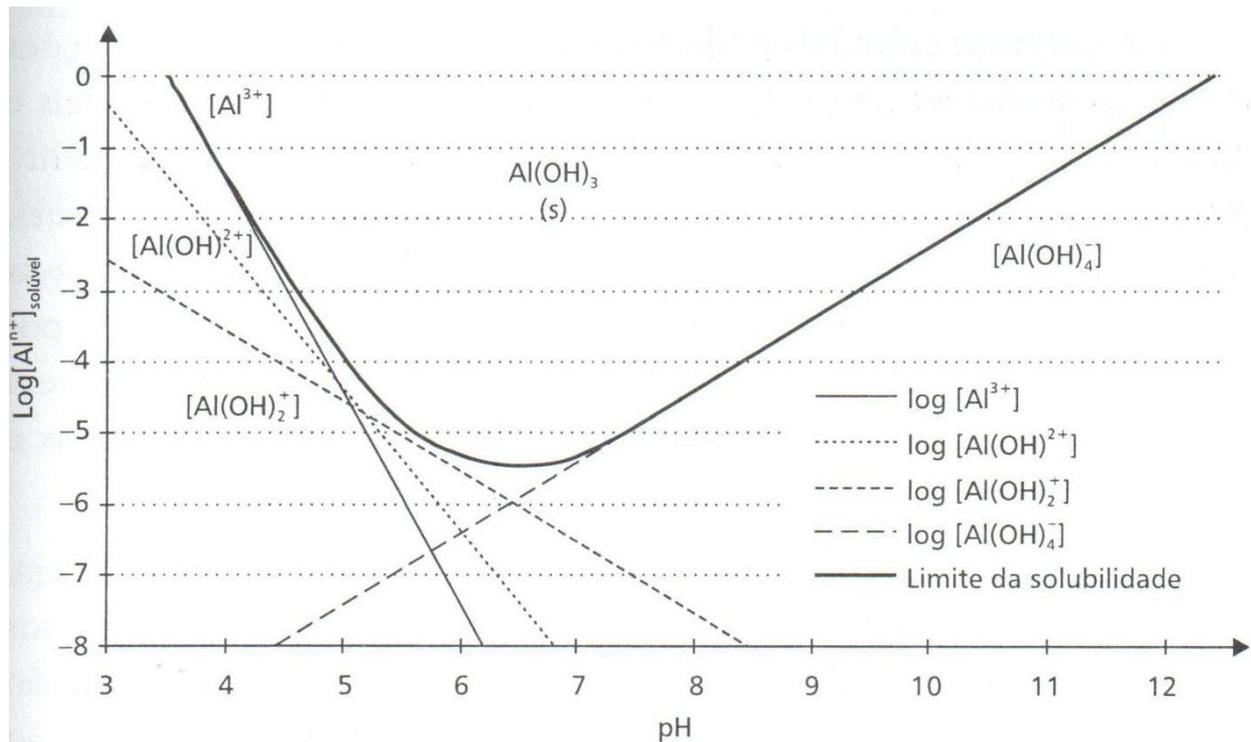


Figura 5. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio $\text{Al(OH)}_3(s)$ em função do pH. (CRESPILO E REZENDE, 2004, p.5)

Mouedhen *et al.* (2008) e Solak *et al.* (2009) descrevem em seus estudos aplicando a EC com eletrodos de alumínio que, quando o pH inicial é ácido, o valor final do pH aumenta e, quando o pH inicial é alcalino, o valor final de pH diminui. Assim, o processo de eletrocoagulação atua como um sistema de neutralização do pH. Este fato é bastante significativo na aplicação da eletrocoagulação ao tratamento de águas residuais, podendo eliminar subseqüentes etapas de ajuste do pH do efluente. Outra constatação importante é que, para se alcançar uma coagulação química convencional eficaz, (utilizando-se sulfato de alumínio como coagulante, por exemplo) a

faixa ótima de pH inicial do efluente deve ser ajustada entre 6 e 7. Já o método da eletrocoagulação, pode ser eficaz para uma gama de pH de efluente mais ampla, devido a sua capacidade de neutralizar o pH das águas residuais. Desta forma, durante o processo, pode-se obter valores de pH do efluente próximos da faixa neutra, onde a coagulação é eficaz.

3.4.5.3 Densidade de corrente obtida no reator de EC

No processo eletroquímico a densidade de corrente, razão entre a corrente elétrica aplicada e a área do eletrodo, é o parâmetro de operação mais importante (X. CHEN, G. CHEN E YUE, 2002; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005; MOUEDHEN *et al.*, 2008). Ela é fortemente dependente da tensão aplicada, da condutividade do efluente, da distância entre eletrodos e do estado da superfície dos eletrodos.

Conforme a densidade de corrente resultante no processo de EC, em função das características relatadas acima, serão determinadas diretamente a dosagem de coagulante e as taxas de geração de bolhas (velocidade e tamanho das bolhas produzidas). Este último fenômeno é responsável pelo regime de mistura do reator de EC, promovendo o contato entre agentes coagulantes e contaminantes, e, portanto, pela formação e crescimento dos flocos (AKBAL E CAMC, 2011; AOUDJ *et al.*, 2010; DROUICHE *et al.*, 2009; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005).

Akbal e Camc (2011) e Zodi *et al.* (2009) verificaram que o aumento da densidade de corrente leva ao aumento da densidade das bolhas bem como a diminuição do tamanho dessas bolhas. Como resultado, eles obtiveram maior fluxo ascendente, favorecendo a remoção de poluentes por flotação, em contra partida ao processo de sedimentação. Também, observou-se que a remoção de poluentes ocorreu de forma mais rápida.

Da mesma forma que ocorre com o tempo de eletrólise, a aplicação da maior densidade de corrente permissível em um reator de EC pode não ser o modo mais eficiente de operação. Alguns estudos apontaram que a partir de um certo valor de densidade de corrente, as porcentagens de remoção não apresentam diferenças significativas. Desta forma, deve-se manter a relação entre os custos operacionais ligados ao consumo de energia elétrica e consumo dos eletrodos, com a utilização eficiente do coagulante gerado no reator de EC (AKBAL E CAMC, 2011; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005). Além disso, a aplicação em excesso da densidade de corrente pode despende energia elétrica no aquecimento do efluente que está sendo tratado (BOROSKI *et al.*, 2008).

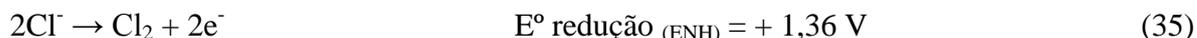
3.4.5.4 Eletrólito Suporte e Condutividade

No processo de EC a presença do eletrólito suporte em solução afeta o consumo de energia elétrica, a eficiência da densidade de corrente e, conseqüentemente, a eficiência de remoção (DROUCHE *et al.*, 2009).

O eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. Desta forma, em sistemas eletroquímicos, o eletrólito suporte adicionado pode conferir à solução e à interface metal-solução uma série de propriedades. Um eletrólito suporte adequado deve apresentar características como: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

O eletrólito suporte mais utilizado no processo de EC é o cloreto de sódio, NaCl. Além de aumentar a condutividade do efluente a ser tratado, diminuindo o potencial requerido para gerar determinada densidade de corrente, os ânions Cl⁻ são capazes de dissolver a camada passiva formada espontaneamente na superfície dos eletrodos de alumínio. Assim, ocorre uma maior taxa de dissolução dos eletrodos e o aumento da quantidade de agentes coagulantes formados (AOUDJ *et al.*, 2010; DROUCHE *et al.*, 2009; MOUEDHEN *et al.*, 2008).

Se o potencial do ânodo for suficientemente alto, pode ocorrer a oxidação dos íons Cl⁻ presentes no efluente, conforme a reação eletroquímica:



O cloro produzido é um oxidante forte que pode oxidar certos compostos orgânicos. Na presença de água, o Cl₂ formado no ânodo pode formar íons hipoclorito. Esse fato apresenta-se como uma vantagem deste método, já que podem ser otimizados para participar da desinfecção da água, como também da eliminação de odores indesejáveis (CRESPILHO, SANTANA E REZENDE, 2004, KOBYA *et al.*, 2006).

3.4.5.5 Material dos eletrodos

Outro fator relevante na EC é a apropriada seleção do material dos eletrodos. Os materiais mais utilizados como ânodos são o alumínio e o ferro, pois são de baixo custo, facilmente disponíveis e comprovadamente eficazes. No processo de EC, os ânodos de Al ou Fe são dissolvidos pela eletrólise e formam uma gama de espécies de coagulantes e hidróxidos metálicos, que desestabilizam e agregam as partículas em suspensão ou precipitados e, absorvem a matéria orgânica dissolvida no efluente (ABKAL E CAMC, 2011; KOBYA *et al.*, 2006).

Eletrodos de alumínio vêm sendo apontados como os preferidos no processo de EC. Isto se deve à obtenção de um efluente tratado limpo e incolor no caso da utilização de eletrodos de alumínio. Enquanto que, quando da utilização de eletrodos de ferro, verificou-se primeiramente a coloração esverdeada do efluente, que depois tornou-se amarelada e turva. Essas colorações são atribuídas à geração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} durante a EC (DE MENESES *et al.*, 2012; SOLAK *et al.*, 2009).

3.4.5.6 Passivação dos eletrodos de alumínio

Um dos principais problemas relacionado à utilização de eletrodos de alumínio na EC é a existência de uma fina camada de óxidos/hidróxidos sobre a superfície dos eletrodos. A camada de passivação forma-se espontaneamente em diferentes metais e ligas e protege a superfície ao impedir o contato entre o material e o meio agressivo/corrosivo (PERTILE E BIRRIEL, 2013). Esta película passiva pode levar ao aumento do potencial aplicado e assim, ao desperdício de energia aplicada ao processo.

De acordo com o carácter anfótero do alumínio, este filme costuma ser rapidamente dissolvido em soluções ácidas ou alcalinas fortes. No entanto, quando o pH da solução encontra-se em cerca de 4 e 8,5, esta camada é estável, porém sofre ataque localizado (corrosão por *pitting*) em presença de íons halogênio, especialmente os íons cloreto (Cl^-). Outra forma de quebrar a camada passiva e permitir a oxidação dos eletrodos de alumínio é polarizá-los anodicamente através da aplicação de potencial entre os eletrodos, sendo este o princípio da eletrocoagulação (MOUEDHEN *et al.*, 2008). No caso da reação de oxidação 25, o potencial é $-1,66 \text{ V}_{(\text{ENH})}$. Desta forma, a aplicação de potenciais positivos levam a oxidação dos eletrodos metálicos de alumínio.

3.4.5.7 Desgaste dos eletrodos e íons alumínio gerados no efluente

A Lei de Faraday pode ser utilizada para relacionar a massa de alumínio gerada eletroliticamente em solução, em virtude da corrente de operação do processo de EC e do tempo de eletrólise, conforme equação 1 (AKBAL E CAMC, 2011; HOLT, BARTON E MITCHELE, 2005; SOLAK *et al.*, 2009).

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F \cdot V} \quad (1)$$

Onde:

m = massa de alumínio gerada eletroliticamente (g/L)

I = corrente de operação (A)

t = tempo de eletrólise (s)

M = peso molecular do eletrodo (g/mol)

z = número de elétrons transferidos na dissolução anódica do eletrodo

F = constante de Faraday = 96486 C/mol

V = volume de efluente tratado (L)

O estudo sobre a liberação dos íons alumínio durante a eletrólise merece destaque já que a dosagem de coagulante é um parâmetro chave para o processo de EC. Uma vez que a coagulação é conseguida por neutralização de cargas e desestabilização de colóides carregados negativamente por produtos de hidrólise catiônicos de íons Al^{3+} , o excesso de dose de coagulante pode ocasionar a reversão de carga e a restabilização dos colóides. Desta forma, a viabilidade de controlar a quantidade de alumínio liberada no efluente por meio da corrente elétrica é uma grande vantagem, pois essa variável é facilmente manipulada no controle operacional em escala industrial (CRESPILHO, SANTANA E REZENDE, 2004; MOUEDHEN *et al.*, 2008). Salienta-se que a quantidade de alumínio no efluente tratado é um dos parâmetros que devem ser atendidos para que este possa ser descartado após o tratamento.

3.4.5.8 Distância entre eletrodos

A eficiência do processo de EC em relação à distância entre os eletrodos depende da composição do efluente a ser tratado, da configuração de conexão dos eletrodos e das condições hidrodinâmicas do processo.

Segundo Aoudj *et al.* (2010) quando o espaçamento entre os eletrodos aumenta, menos atração é aplicada por estes aos hidróxidos de alumínio gerados. Assim, as interações entre os coagulantes e os contaminantes presentes no efluente tornam-se mais fracas e, o movimento destes no reator de EC torna-se mais lento. Esses fenômenos tendem a diminuir a eficiência de remoção da EC.

3.4.5.9 Lodo gerado no processo de EC

A produção de lodo no processo de EC é proporcional às características do efluente bruto, aos sólidos sedimentáveis presentes, à matéria desestabilizada pela coagulação e à concentração

de coagulante gerada, sendo proporcional à densidade de corrente aplicada e ao tempo de eletrólise (KOBYA *et al.*, 2006).

X. Chen, G. Chen e Yue (2002) e Mouedhen *et al.* (2008) apontam que a EC é capaz de realizar a coagulação simultaneamente à flotação. Com isso, menores volumes de lodos são produzidos em relação aos tratamentos físico-químicos largamente utilizados e que necessitam de adições de produtos químicos para promover a coagulação.

3.5 Planejamento de Experimentos

No processo de eletrocoagulação, vários fatores como pH inicial, densidade de corrente e tempo de eletrólise influenciam na eficiência de remoção de contaminantes. Normalmente, a otimização desses fatores com o intuito de aumentar as porcentagens de remoção realizada através da variação de um único fator, mantendo todos os outros fatores fixados em condições específicas. Este método consome muito tempo e requer um grande número de ensaios (ZODI *et al.*, 2010).

O planejamento experimental envolve uma série de técnicas estatísticas com o objetivo de determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de determinado processo. Como resultado deste planejamento tem-se redução do tempo e do custo operacional, redução da variação de processo e, conseqüentemente, melhoria no rendimento do processo que está sendo estudado. Dentro as técnicas utilizadas para o planejamento dos experimentos, o planejamento fatorial completo é amplamente aplicado quando se tem duas ou mais variáveis de entrada. Este método permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, possibilitando a previsão da interação entre as variáveis. O planejamento fatorial 2^k utiliza k variáveis de entrada analisadas em 2 níveis. Esse procedimento fornece o menor número de experimentos com os quais as k variáveis de entrada podem ser estudadas em um planejamento fatorial completo.

Após a execução dos experimentos, algumas técnicas são utilizadas para realizar a análise dos resultados. Dentre elas, a Análise de Variância (ANOVA), metodologia estatística que avalia a significância das diversas variáveis de entrada e suas interações, é uma das mais utilizadas. O resultado de uma ANOVA fornecerá o valor estatístico de F, que será comparado com o F tabelado. Se F calculado for maior que F tabelado, ou valor $p < 0,05$, significa que os resultados são estatisticamente significativos, com 95% de confiança no teste, sendo p a probabilidade de erro (CALADO E MONTGOMERY, 2003; MONTGOMERY, 2005). A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas, utilizadas para analisar as aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis de entrada e o objetivo seja otimizar essa resposta, mesmo com a presença de interações complexas entre as variáveis (ZODI *et al.*, 2010).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Efluente Galvânico

Para a execução dos experimentos utilizou-se uma solução sintética simulando um efluente galvânico, sendo sua composição baseada em uma amostra de água de lavagem de processo de revestimento de cobre alcalino, contendo cianeto, originária de uma indústria galvânica da região da Serra do Estado do Rio Grande do Sul. A amostra de água de lavagem foi caracterizada e sua composição é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição e parâmetros de caracterização da amostra de água de lavagem originária da indústria galvânica.

Parâmetro	Amostra água de lavagem
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	79,00 (mg O ₂ /L)
Turbidez	0,33 (NTU)
Sólidos Suspensos Totais (SST)	<10,00 (mg/L)
Cianeto Total	55,24 (mg/L)
Níquel	1,59 (mg/L)
Cobre	40,90 (mg/L)
Zinco	6,88 (mg/L)
pH	9,55

4.1.1.1 Preparo da Solução Sintética

No preparo da solução sintética, os contaminantes foram adicionados à água deionizada através de alíquotas pré-definidas a partir de soluções concentradas. Para a adição dos íons metálicos níquel e zinco, foram preparadas soluções concentradas de 7,92 g/L de nitrato de níquel, Ni(NO₃)₂·6H₂O, e de 12,79 g/L de nitrato de zinco, Zn(NO₃)₂·4H₂O. Os íons cobre e cianeto foram adicionados à solução sintética a partir de uma solução concentrada preparada com cianeto de cobre I, CuCN e cianeto de potássio, KCN. Utilizou-se concentrações de 18,78 g/L e 30,98 g/L para o CuCN e KCN, respectivamente.

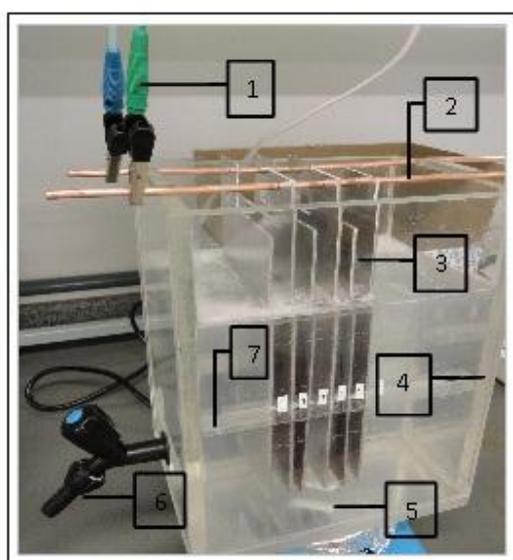
O CuCN existe somente na fase sólida, na forma de pó fino de coloração creme, insolúvel em água. Para preparar a solução sintética solubilizou-se KCN em excesso em água deionizada e então, sob agitação constante, adicionou-se o CuCN lentamente. Desta forma, supõem-se que

ocorreu a complexação do cobre, resultando em uma solução translúcida (MOUSSAVI, MAJIDI E FARZADKIA, 2011; DUTRA, ROCHA E POMBO, 2008).

Para o ajuste do pH inicial da solução sintética para $8,0 \pm 0,20$, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico, HCl P.A. 10% (v/v), e hidróxido de sódio, NaOH P.A. 10% (p/v). A definição deste valor de pH baseou-se em dois motivos relevantes: de acordo com os trabalhos encontrados na literatura, observou-se que as melhores eficiências de remoção de contaminantes foram encontradas na faixa de pH inicial de 5 a 9. O segundo motivo é a presença de íons cianeto na solução e a provável formação do ácido cianídrico (HCN) em meio ácido, sendo este um composto altamente tóxico (PARGA *et al.*, 2013).

4.1.2 Reator de Eletrocoagulação

O reator de eletrocoagulação foi construído em acrílico transparente com volume total de 7 litros e volume útil de 4 litros. Foi inserida uma abertura (torneira de passagem) em uma das superfícies laterais para que fosse possível a retirada do efluente tratado, com o qual foram realizados os ensaios de caracterização físico-químicos. Utilizou-se agitadores magnéticos para promover a mistura do sistema reacional, com agitação constante de 200 rpm. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e utilizou-se o cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte do sistema. A Figura 6 apresenta o reator de eletrocoagulação confeccionado para a realização dos ensaios.



1. Conexões com a fonte de corrente contínua
2. Barramentos de cobre
3. Eletrodos de alumínio
4. Reator de Eletrocoagulação
5. Agitador Magnético
6. Abertura lateral para retirada de amostras
7. Dispositivo para assegurar o espaçamento entre eletrodos

Figura 6. Reator de Eletrocoagulação.

4.1.2.1 Conexão Monopolar do reator de EC

Os experimentos foram conduzidos em batelada e a configuração dos eletrodos de alumínio em modo monopolar e em paralelo com um inversor de pólos acoplado. O sistema de inversão de pólos pode ser visualizado na Figura 7.

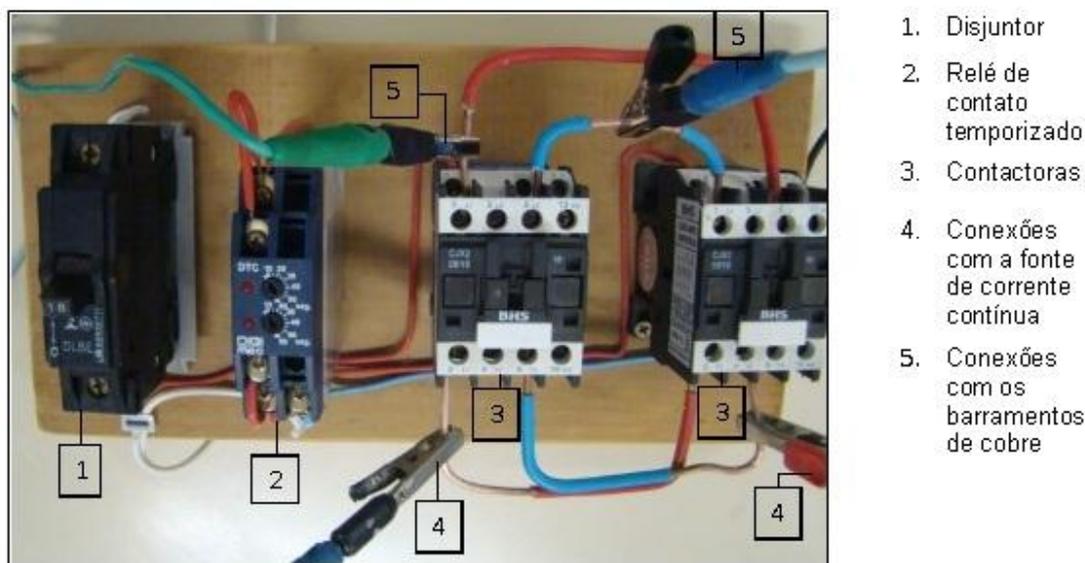


Figura 7. Sistema de inversão de pólos.

O sistema de inversão de pólos constitui-se de: um par de contactoras de três pólos da marca BHS e referência CJX2-0910, sendo que a saída de cada contactora teve a ligação de pólos invertida; um relé de contato temporizado da marca Digimec e referência DTC-1 responsável pelo controle do acionamento das contactoras, sendo fixado um tempo de 60 segundos para o tempo de acionamento de cada contactora, controlado através de dois dispositivos situados na parte superior do relé; um disjuntor responsável pelo acionamento do sistema que opera de forma ininterrupta até o mesmo ser desligado.

4.1.3 Eletrodos Metálicos

Foram utilizadas como eletrodos chapas retangulares de 140x100 mm e 100x100 mm de alumínio comercial com 99% de pureza e 2 mm de espessura, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química dos eletrodos de alumínio (% máximo em peso)

Cu	Mn	Zn	Si+Fe	Al	Outros
0,05-0,20	0,05	0,10	0,95	99,00	0,15

Fonte: ALCOA, 2011.

Os eletrodos foram ligados a fonte de corrente contínua, marca Minipa, modelo MPL-3303 ou marca Tecnovolt, modelo RTMN 125082/5 que permitem o ajuste de tensão e corrente aplicadas ao sistema. Dependendo da corrente requerida no processo de tratamento, optou-se pela utilização de uma ou outra fonte de corrente. Barramentos de cobre comercial de 4,75 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento foram utilizados para suportar os eletrodos e promover a passagem da tensão. O espaçamento entre os eletrodos foi obtido através do encaixe dos eletrodos de alumínio em um dispositivo de acrílico transparente que foi desenvolvido e acoplado no interior do reator, indicado pelo número 7 na Figura 6.

4.2 Métodos

4.2.1 Planejamento de experimentos

Inicialmente realizou-se uma pesquisa bibliográfica avaliando-se diversos estudos que aplicaram a eletrocoagulação, com o intuito de verificar quais as variáveis que mais influenciam o processo. Ao mesmo tempo, avaliou-se as variáveis apontadas como não significativas e as indicações de valores para algumas variáveis, de acordo com os resultados obtidos nestes estudos. Este mesmo procedimento foi adotado por De Meneses *et al.* (2012) que aplicou a EC para o tratamento de efluentes do biodiesel.

Desta forma, os experimentos de eletrocoagulação com a solução sintética que simula o efluente galvânico foram realizados segundo planejamento de experimentos, para definição das variáveis que exercem maior influência neste estudo, assim como, a existência de interações entre elas. Avaliou-se a existência de 5 variáveis de entrada, optando-se por realizar um Fatorial 2^k , sendo $K = 5$, resultando em 32 experimentos. As variáveis de entrada e os níveis que foram testados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Variáveis de entrada e seus níveis de estudo.

Variáveis de entrada	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Densidade de corrente	1,0 mA/cm ²	8,0 mA/cm ²
Quantidade de NaCl (eletrólito suporte)	0,1 g/L	5,0 g/L
Tempo de eletrólise	10,0 minutos	30,0 minutos
Distância entre os eletrodos	3,0 cm	1,0 cm
Área dos eletrodos	104,0 cm ² /L	217,2 cm ² /L

As condições dos 32 experimentos, geradas pelo software Statistica, são apresentadas na Tabela 5. Através do software Statistica, foi definida a ordem de execução dos experimentos,

utilizando-se a ferramenta de randomização, para evitar erros e interferências causadas por fatores externos, conforme Montgomery (2005).

Tabela 5. Condições experimentais geradas no software Statistica para os 32 experimentos de eletrocoagulação.

Experimento	Tempo (minutos)	NaCl (g/L)	Distância entre eletrodos (cm)	Área dos eletrodos (cm ² /L)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
1	10,0	0,1	3,0	104,0	1,0
2	30,0	0,1	3,0	104,0	1,0
3	10,0	5,0	3,0	104,0	1,0
4	30,0	5,0	3,0	104,0	1,0
5	10,0	0,1	1,0	104,0	1,0
6	30,0	0,1	1,0	104,0	1,0
7	10,0	5,0	1,0	104,0	1,0
8	30,0	5,0	1,0	104,0	1,0
9	10,0	0,1	3,0	217,2	1,0
10	30,0	0,1	3,0	217,2	1,0
11	10,0	5,0	3,0	217,2	1,0
12	30,0	5,0	3,0	217,2	1,0
13	10,0	0,1	1,0	217,2	1,0
14	30,0	0,1	1,0	217,2	1,0
15	10,0	5,0	1,0	217,2	1,0
16	30,0	5,0	1,0	217,2	1,0
17	10,0	0,1	3,0	104,0	8,0
18	30,0	0,1	3,0	104,0	8,0
19	10,0	5,0	3,0	104,0	8,0
20	30,0	5,0	3,0	104,0	8,0
21	10,0	0,1	1,0	104,0	8,0
22	30,0	0,1	1,0	104,0	8,0
23	10,0	5,0	1,0	104,0	8,0
24	30,0	5,0	1,0	104,0	8,0
25	10,0	0,1	3,0	217,2	8,0
26	30,0	0,1	3,0	217,2	8,0
27	10,0	5,0	3,0	217,2	8,0
28	30,0	5,0	3,0	217,2	8,0
29	10,0	0,1	1,0	217,2	8,0
30	30,0	0,1	1,0	217,2	8,0
31	10,0	5,0	1,0	217,2	8,0
32	30,0	5,0	1,0	217,2	8,0

Como respostas do sistema, foram utilizadas as concentrações finais obtidas após os experimentos de eletrocoagulação para o cianeto total e para os íons metálicos cobre, níquel e zinco.

Para avaliação dos resultados utilizou-se a ANOVA. Após a verificação das variáveis significativas para cada uma das respostas, aplicou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Butler *et al.* (2011) relataram inúmeros pesquisadores que utilizaram a MSR para otimizar a aplicação da EC nos mais variados tipos de efluentes. Utilizou-se também a função *desirability* para a obtenção dos valores ótimos das variáveis de entrada do processo em estudo (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

4.2.2 Parâmetros físico-químicos avaliados

No Quadro 3, estão relacionados os parâmetros físico-químicos avaliados do processo de eletrocoagulação, tanto para os efluentes brutos quanto para os efluentes tratados, com as respectivas metodologias. O pH dos efluentes foi monitorado durante a execução dos experimentos, sendo realizadas leituras a cada intervalo de tempo pré-estabelecido.

Quadro 3. Parâmetros e metodologias para avaliação dos efluentes.

Parâmetro (unidade)	Metodologia	Local/Equipamento e/ou Norma
pH	Potenciometria	LCOR/ pHmetro Digimed, modelo DM-22
Turbidez (NTU)	Método nefelométrico	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2130 B
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutivimetria	LCOR/ Condutivímetro Digimed, modelo DM-32
DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	Método de refluxo aberto com dicromato de potássio	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 5220 B
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Método Gravimétrico	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2540
Metais (mg/L)	Espectrometria de absorção atômica com chama ar acetileno	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Métodos 3030 E e 3111 B
Cianeto Total (mg/L)	Destilação prévia e colorimetria	LAPAM/ Standard Methods 22th ed. 2012 - Métodos 4500 CN C e E

Legenda: LCOR – Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial LAPAM – Laboratório de Pesquisas e Análises Ambientais

As amostras para os ensaios de caracterização foram acondicionadas em frascos de polietileno, juntamente com os preservantes indicados para cada parâmetro (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

Ao final dos 32 experimentos de eletrocoagulação executados sob as condições operacionais conforme planejamento estatístico, os efluentes tratados foram colocados diretamente nos frascos e destinados à caracterização. Porém, para o experimento de EC sob as condições ótimas de operação, denominado como ECO, ao final dos 30 minutos de eletrólise, o sistema foi desligado e o efluente permaneceu em repouso no próprio reator durante 60 minutos. Adicionalmente a este período de repouso, o efluente tratado permaneceu sob refrigeração durante 24 horas para sedimentação e então foi filtrado com filtro da marca Framex, número 389³. Após estes procedimentos o efluente tratado foi colocado nos frascos específicos e enviado para a realização das análises de caracterização.

4.2.3 Avaliação gravimétrica dos eletrodos

A quantificação da perda de massa dos eletrodos de alumínio foi realizada pelo método gravimétrico, que relaciona a variação final e inicial da massa dos eletrodos utilizados. A preparação da superfície dos eletrodos de alumínio consistiu em lixamento com lixa d'água grão 400, lavagem com água deionizada e secagem. Após esses procedimentos, realizou-se a pesagem destes em balança semi-analítica marca Marte. Após a execução dos experimentos, os eletrodos passavam novamente pelas etapas de lavagem com água deionizada, secagem e pesagem em balança semi-analítica.

4.2.4 Avaliação da eficiência da utilização do inversor de pólos

Para a avaliação da eficiência da utilização do inversor de pólos no processo de eletrocoagulação, realizou-se um experimento sob as mesmas condições operacionais do experimento sob as condições ótimas de operação (ECO), porém, sem acoplar ao sistema o inversor de polaridade. Os resultados das porcentagens de remoção para ambos os experimentos foram comparados.

4.2.5 Avaliação da eficiência da EC em relação ao processo de cloração alcalina

Para avaliar a eficiência da eletrocoagulação aplicada à remoção de contaminantes em relação ao processo de cloração alcalina convencional, utilizou-se o método 4500 CN – G, que avalia a quantidade de cianetos passíveis de cloração (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). Neste método o hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, é adicionado a amostra sob agitação, enquanto que o pH é mantido entre 11 e 12 através da adição de solução de NaOH 4% (p/v). A quantidade de cloro necessária adicionada é obtida quando o papel indicador iodeto de potássio, KI, torna-se azul. Quando este ponto é alcançado o sistema é mantido sob agitação durante uma hora. Após este período o excesso de cloro é removido através da adição de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , e tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, até que o papel indicador de KI não apresente nenhuma coloração.

O método da cloração alcalina foi aplicado à solução sintética e comparado com os resultados obtidos no experimento sob as melhores condições de operação do processo de EC, o

experimento ECO. Os resultados das porcentagens de remoção para ambos os métodos de tratamento foram comparados. O ensaio de Sólidos Totais (ST) foi realizado para quantificar o lodo gerado em ambos os processos de tratamento, conforme método 2540 D (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012).

4.2.6 Avaliação microscópica da superfície dos eletrodos de alumínio

Para a avaliação da morfologia da superfície dos eletrodos de alumínio e para a determinação dos elementos químicos presentes após o ensaio de EC utilizaram-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS). Para a realização deste ensaio utilizou-se um microscópio marca Shimadzu SSX-550 e foram realizados aumentos de 500, 1.000, 1.500 e 2.000 vezes. Os corpos de prova foram extraídos dos eletrodos de alumínio utilizados nos experimentos, possuindo dimensões de 2 x 2 cm. Anteriormente às análises de MEV/EDS realizou o procedimento de PVD (*Physical Vapor Deposition*) para a deposição de um filme fino de ouro sobre a superfície dos corpos de prova. Este procedimento tem o objetivo de obter imagens de melhor resolução, melhor contraste e maior magnificação, já que o ouro é melhor condutor de elétrons em relação ao alumínio, material dos eletrodos utilizados.

4.2.7 Avaliação eletroquímica da superfície dos eletrodos de alumínio

Para a avaliação do comportamento eletroquímico da superfície dos eletrodos de alumínio em relação ao efluente utilizado, realizou-se curvas de polarização potencioestáticas. Foram realizados experimentos em triplicata utilizado como eletrodo chapas de alumínio comercial (mesma composição dos eletrodos utilizados nos experimentos de eletrocoagulação) com área de aproximadamente 1 cm² delimitada com cera de abelha. A preparação da superfície destes foi a mesma utilizada anteriormente aos experimentos de EC. As soluções utilizadas como eletrólito foram: a solução sintética sem a adição de NaCl, a solução sintética com a adição de 0,1 g/L e 5,0 g/L, conforme condições experimentais executadas neste estudo. Um potenciostato da marca Ivium, modelo Iviumstat, foi utilizado para realizar os experimentos eletroquímicos em um sistema de três eletrodos: um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência, e as amostras como eletrodo de trabalho. As curvas de polarização foram executadas do potencial inicial de -1,5 (V_(ECS)) com velocidade de varredura

de 5mV/s até o potencial final de +0,5 ($V_{(ECS)}$). Estes ensaios foram executados no LCOR – Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial da Universidade de Caxias do Sul.

4.2.8 Caracterização do lodo galvânico gerado no processo de EC

Utilizou-se duas técnicas com o objetivo de identificar as fases cristalinas e obter informações sobre a composição do lodo galvânico gerado no processo de eletrocoagulação e assim investigar o mecanismo de remoção obtido: a difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Anteriormente às análises, o lodo galvânico gerado no processo de EC foi seco em estufa à vácuo durante 48 horas. As análises foram executadas em duas amostras de lodo galvânico: uma gerada no experimento com as condições ótimas de operação, amostra ECO, e outra gerada num experimento executado sob as mesmas condições do experimento ECO, porém sem a adição de cianeto e cobre. Esta segunda amostra foi denominada como amostra S.

A determinação da(s) fase(s) cristalina(s) foi realizada em difratômetro de Raios X marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador de grafite e ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos analisado foi de 5 a 75° 2θ com passo de 0,05°/s e radiação de Cu $K\alpha$. O ensaio foi executado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

A espectroscopia de infravermelho foi realizada em espectrômetro da marca Termo Scientific, modelo Nicolet IS10, com pastilha de KBr na proporção de 5% de amostra e 95% de KBr. Os espectros foram registados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . O ensaio foi executado no Laboratório de Polímeros – LPOL da UCS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados de remoção de contaminantes obtidos nos ensaios de eletrocoagulação realizados com base em técnicas estatísticas. Também serão mostrados os resultados dos ensaios comparativos em relação à utilização do inversor de pólos e ao tratamento convencional da cloração alcalina. Este capítulo contempla ainda os resultados dos ensaios de avaliação da superfície dos eletrodos de alumínio e dos ensaios de caracterização do lodo galvânico gerado no processo.

5.1 Composição da solução sintética

A composição da solução sintética utilizada para a realização dos experimentos, bem como os parâmetros de caracterização são apresentados na Tabela 6. Os valores de concentração dos contaminantes e de parâmetros de caracterização obtidos na solução sintética são valores aproximados aos obtidos na caracterização da amostra de água de lavagem, já apresentados na Tabela 2. Neste trabalho utilizou-se somente a solução sintética como efluente a ser tratado. Observa-se que o parâmetro de DQO da amostra de água de lavagem é praticamente duas vezes maior em relação ao da solução sintética. Atribui-se este fato aos aditivos que são utilizados na formulação dos banhos galvânicos, sendo suas composições restritas às indústrias. Na Tabela 6 também encontram-se os padrões de emissão dos parâmetros do efluente avaliados neste trabalho, conforme legislações vigentes.

Tabela 6. Composição e parâmetros de caracterização da amostra de água de lavagem, da solução sintética e padrões de emissão correspondentes.

Parâmetro	Amostra água de lavagem	Solução Sintética	Padrões de Emissão
Demanda Química de Oxigênio (DQO) ^A	79,00 (mg O ₂ /L)	40,00 (mg O ₂ /L)	<400,00 (mg O ₂ /L)
Turbidez ^B	0,33 (NTU)	0,30 (NTU)	Até 100,00 (NTU)
Sólidos Suspensos Totais (SST) ^A	<10,00 (mg/L)	<10,00 (mg/L)	Até 155,00 (mg/L)
Cianeto Total ^A	55,24 (mg/L)	66,18 (mg/L)	0,20 (mg/L)
Níquel ^A	1,59 (mg/L)	1,71 (mg/L)	1,00 (mg/L)
Cobre ^A	40,90 (mg/L)	45,62 (mg/L)	0,50 (mg/L)
Zinco ^A	6,88 (mg/L)	8,11 (mg/L)	2,00 (mg/L)
pH ^A	9,55	8,26	6,00 a 9,00

A= CONSEMA Nº 128/2006 B= Água Doce Classe 2 - CONAMA nº 357 de 2005

Conforme pode-se observar, os parâmetros de concentração de cianeto total, níquel, cobre e zinco da solução sintética não atendem aos padrões de emissão para lançamento deste efluente em um corpo receptor. Portanto este efluente deve ser submetido a um tratamento antes de ser descartado, a fim de atender as exigências normativas vigentes.

5.1.1 Reações de complexação do cianeto

Dentre os constituintes da solução sintética, o cianeto total merece destaque devido a sua toxicidade e às reações de complexação que devem ocorrer para que se obtenha uma solução homogênea.

O estado de oxidação do íon cobre mais estável para os complexos cianídricos é I. O cianeto livre, CN^- , complexa os íons cobre formando íons do tipo $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

A Figura 8 apresenta o diagrama de Pourbaix (E_H -pH) do sistema H_2O -Cu-CN a 25°C. Observa-se uma grande área de predominância do íon tricianocuprato, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, sendo a formação de dicianocuprato, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, favorecida em pH ácido (MARSDEN AND HOUSE, 2006). Portanto, considerando-se o potencial do cobre em 0,337 V_(ENH) e no pH 8,0 da solução sintética, traçando-se uma intersecção entre estes dois valores, verifica-se que o composto encontra-se na forma de tricianocuprato, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, conforme indicação na Figura 8.

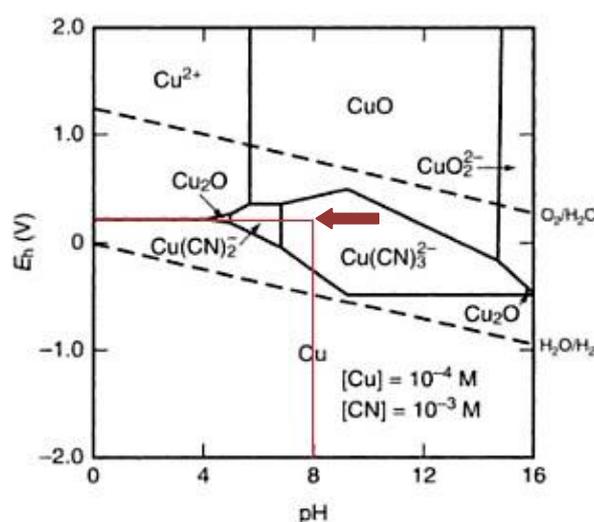


Figura 8. Diagrama de Pourbaix (E_H -pH) do sistema Cu-CN- H_2O a 25°C (MARSDEN AND HOUSE, 2006, p. 254).

Desta forma, da concentração de cianeto total de 66,18 mg/L presente na solução sintética, 5,56 mg/L estão na forma de cianeto livre, CN^- , conforme cálculos apresentados no Apêndice A.

Este cianeto livre pode formar complexos com os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} dissociados em solução, através das reações químicas 36 e 37:



Os complexos cianídricos com o zinco possuem valores de constantes de formação termodinâmicas mais baixas em relação aos complexos com o níquel (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). A Tabela 7 apresenta as constantes de formação (Kf) para os complexos em estudo.

Tabela 7. Constantes de formação (Kf) dos complexos cianídricos metálicos de cobre, níquel e zinco.

Complexo metálico cianídrico	Kf
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$3,98 \times 10^{28}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,66 \times 10^{30}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,16 \times 10^{19}$

Fonte: HARRIS, 2008.

Assim, espera-se que todos os cátions Ni^{2+} estejam na forma de complexos com o cianeto. Desta forma, somente uma parte dos íons Zn^{2+} (aproximadamente 1,27 mg/L) estariam complexados com o cianeto livre remanescente da complexação com os íons níquel, conforme cálculos apresentados no Anexo B.

5.2 Resultados estatísticos e de remoção de íons metálicos e cianeto

Após a execução dos experimentos, conforme o planejamento de experimentos, os resultados de remoção (variáveis respostas) para o cianeto total e para os íons metálicos níquel, zinco e cobre foram inseridos no software Statistica. As concentrações finais das quatro variáveis resposta em cada um dos 32 experimentos de eletrocoagulação realizados são apresentadas na Tabela 8, assim como as condições de cada experimento.

Com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), os efeitos de cada variável de entrada, bem como a interação entre as variáveis de entrada do processo de eletrocoagulação e as variáveis respostas foram avaliados, utilizando-se a análise de variância, as curvas de superfície de resposta e a função *desirability*.

Tabela 8. Concentrações finais do cianeto total e dos íons metálicos cobre, zinco e níquel após a execução dos 32 experimentos de eletrocoagulação.

Número do Experimento	Tempo (minutos)	NaCl (g/L)	Distância		Densidade de corrente (mA/cm ²)	Cianeto total (mg/L)	Cobre (mg/L)	Zinco (mg/L)	Níquel (mg/L)
			entre eletrodos (cm)	Área dos eletrodos (cm ² /L)					
1	10,0	0,1	3,0	104,0	1,0	37,77	37,72	3,06	1,74
2	30,0	0,1	3,0	104,0	1,0	54,33	34,35	0,52	1,72
3	10,0	5,0	3,0	104,0	1,0	32,05	42,75	3,12	1,59
4	30,0	5,0	3,0	104,0	1,0	3,76	36,30	0,61	1,60
5	10,0	0,1	1,0	104,0	1,0	51,73	42,20	3,49	1,71
6	30,0	0,1	1,0	104,0	1,0	21,59	35,80	0,74	1,56
7	10,0	5,0	1,0	104,0	1,0	34,06	41,02	2,35	1,63
8	30,0	5,0	1,0	104,0	1,0	39,05	34,65	0,66	1,63
9	10,0	0,1	3,0	217,2	1,0	26,68	36,50	1,07	1,60
10	30,0	0,1	3,0	217,2	1,0	58,16	30,52	0,97	1,58
11	10,0	5,0	3,0	217,2	1,0	7,59	44,78	1,73	1,61
12	30,0	5,0	3,0	217,2	1,0	5,66	33,04	0,81	1,55
13	10,0	0,1	1,0	217,2	1,0	46,43	36,82	1,45	1,60
14	30,0	0,1	1,0	217,2	1,0	49,84	31,50	2,32	1,55
15	10,0	5,0	1,0	217,2	1,0	47,89	39,10	1,15	1,67
16	30,0	5,0	1,0	217,2	1,0	27,06	29,50	0,54	1,67
17	10,0	0,1	3,0	104,0	8,0	30,11	38,72	1,13	1,62
18	30,0	0,1	3,0	104,0	8,0	40,78	17,53	0,25	1,56
19	10,0	5,0	3,0	104,0	8,0	63,97	42,52	0,24	1,45
20	30,0	5,0	3,0	104,0	8,0	1,52	29,42	0,13	1,60
21	10,0	0,1	1,0	104,0	8,0	61,27	35,26	1,50	1,62
22	30,0	0,1	1,0	104,0	8,0	23,99	14,70	0,42	1,56
23	10,0	5,0	1,0	104,0	8,0	47,33	45,15	0,51	1,51
24	30,0	5,0	1,0	104,0	8,0	10,43	29,17	0,06	1,59
25	10,0	0,1	3,0	217,2	8,0	56,51	25,62	0,48	1,70
26	30,0	0,1	3,0	217,2	8,0	6,77	11,26	0,52	1,55
27	10,0	5,0	3,0	217,2	8,0	42,60	32,42	0,08	1,64
28	30,0	5,0	3,0	217,2	8,0	28,99	37,07	1,90	1,47
29	10,0	0,1	1,0	217,2	8,0	27,72	19,95	0,21	1,59
30	30,0	0,1	1,0	217,2	8,0	20,76	5,01	0,23	1,34
31	10,0	5,0	1,0	217,2	8,0	6,58	34,05	0,13	1,55
32	30,0	5,0	1,0	217,2	8,0	28,62	20,14	0,26	1,17

Os processos envolvendo várias variáveis de entrada são, geralmente, conduzidos por alguns efeitos principais e interações de segunda ordem. Pode-se supor que as interações de ordens superiores (terceira e quarta ordem) são menores em relação às de segunda ordem (ZODI *et al.*, 2010). Porém, como existe a possibilidade de mais de duas variáveis de entrada serem significativas neste estudo, foram consideradas também as interações de terceira ordem. Como neste estudo não houve repetição dos experimentos de eletrocoagulação, conforme indicado por

Calado e Montgomery (2003) as variáveis de entrada, interações de segunda e terceira ordem que não foram significativas e as interações de quarta ordem foram utilizadas para estimar o erro nas ANOVAS.

As variáveis de entrada e suas interações, que foram significativas na remoção do cianeto total e dos íons metálicos, através dos resultados das ANOVAS com 95% de significância, são apresentadas em vermelho nas Tabelas 9, 10 e 11. Após a definição das variáveis de entrada e suas interações que são significativas no processo de remoção de contaminantes através das ANOVAS, o comportamento destas foram verificados por meio das MSR.

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam as superfícies de resposta de remoção do cianeto total e dos íons metálicos zinco, níquel e cobre. A análise das variáveis resposta é do tipo “menor é melhor” e compreendem as regiões verdes dos gráficos.

A Tabela 9 apresenta em vermelho os resultados de significância quanto às variáveis de entrada e suas interações que foram significativas na remoção do cianeto total.

Tabela 9. Resultados de significância conforme análise de variância para o cianeto total.

Íon	Variável de Entrada	Soma	GL	Média	F	p-valor
		Quadrática		Quadrática	calculado	
Cianeto total	Tempo	802,11	1	802,111	4,931474	0,041159
	NaCl	689,23	1	689,235	4,237496	0,056208
	Distância entre eletrodos	230,43	1	230,432	1,416724	0,251305
	Área	342,23	1	342,232	2,104080	0,166228
	Tempo*Área	241,62	1	241,621	1,485512	0,240580
	Tempo*Densidade de corrente	383,03	1	383,029	2,354906	0,144425
	NaCl*Distância entre eletrodos	321,51	1	321,508	1,976667	0,178865
	NaCl*Densidade de corrente	706,02	1	706,025	4,340723	0,053607
	Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	296,64	1	296,638	1,823764	0,195659
	Área*Densidade de corrente	279,60	1	279,596	1,718990	0,208329
	Tempo*NaCl*Distância	1179,66	1	1179,656	7,252662	0,015997
	Tempo*NaCl*Densidade de corrente	303,37	1	303,374	1,865178	0,190921
	Tempo*Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	752,63	1	752,633	4,627273	0,047091
	NaCl*Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	386,90	1	386,900	2,378704	0,142544
	Distância entre eletrodos*Área*Densidade de corrente	714,52	1	714,524	4,392976	0,052344
	Erro	2602,42	16	162,651		
	Total SQ	10231,94	31			

GL: Graus de Liberdade

A Figura 9 ilustra as superfícies de resposta que relacionam as variáveis de entrada com a variável resposta “cianeto total”. Na Figura 9(a), para as variáveis tempo e quantidade de NaCl, o ajuste deve ser realizado na região com tempo de 10 minutos e quantidade de NaCl de 5 g/L. Ou, com tempo de 30 minutos e quantidade de NaCl de 0,1 g/L.

Na Figura 9(b), para as variáveis tempo e distância entre eletrodos, o ajuste deve ser realizado na região com tempo de 10 minutos e distância entre eletrodos de 1 cm. Ou, com tempo de 30 minutos e distância entre eletrodos de 3 cm. Na Figura 9(c), para as variáveis tempo e densidade de corrente, o ajuste deve ser realizado na região com tempo de 10 minutos e densidade de corrente de 8 mA/cm².

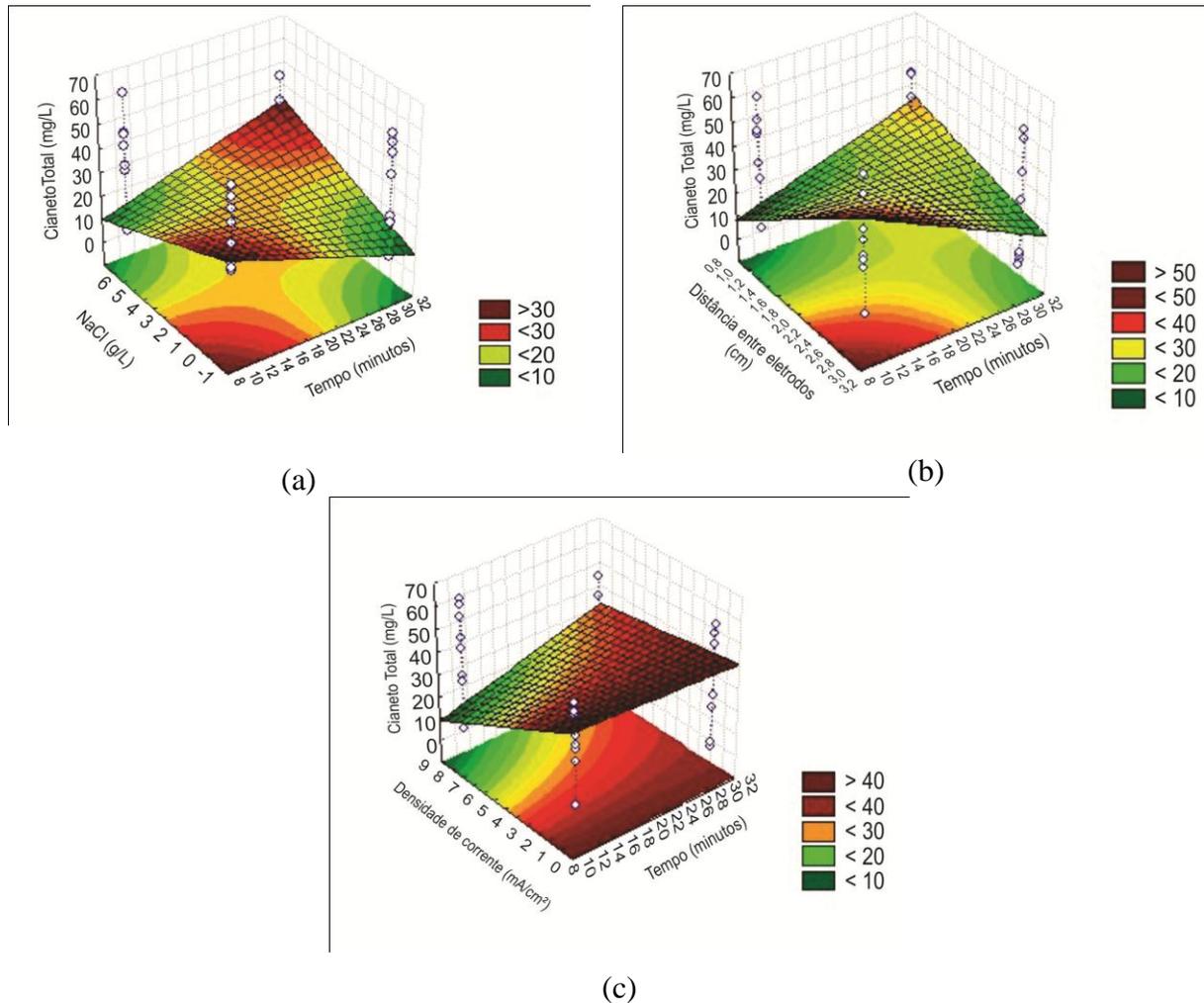


Figura 9. Superfícies de resposta para a remoção de cianeto, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) tempo e quantidade de NaCl; (b) tempo e distância entre eletrodos; e (c) tempo e densidade de corrente.

A Tabela 10 apresenta em vermelho os resultados de significância quanto às variáveis de entrada e suas interações que foram significativas na remoção dos íons níquel e zinco.

Tabela 10. Resultados de significância conforme análise de variância para os íons níquel e zinco.

Íon	Variável de Entrada	Soma	GL	Média	F calculado	p-valor	
		Quadrática		Quadrática			
Íons níquel	Tempo	0,039551	1	0,039551	5,264433	0,035633	
	NaCl	0,013325	1	0,013325	1,773670	0,201591	
	Distância entre eletrodos	0,011743	1	0,011743	1,563031	0,229199	
	Área	0,022313	1	0,022313	2,970024	0,104087	
	Densidade de corrente	0,071159	1	0,071159	9,471637	0,007210	
	Tempo*NaCl	0,004827	1	0,004827	0,642439	0,434572	
	Tempo*Distância entre eletrodos	0,007290	1	0,007290	0,970378	0,339249	
	Tempo*Área	0,032960	1	0,032960	4,387200	0,052482	
	Tempo*Densidade de corrente	0,009626	1	0,009626	1,281246	0,274347	
	NaCl*Distância entre eletrodos	0,006300	1	0,006300	0,838570	0,373402	
	NaCl*Área	0,002831	1	0,002831	0,376860	0,547918	
	NaCl*Densidade de corrente	0,006699	1	0,006699	0,891679	0,359065	
	Distância entre eletrodos*Área	0,006815	1	0,006815	0,907153	0,355039	
	Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	0,015798	1	0,015798	2,102741	0,166355	
	Área*Densidade de corrente	0,000914	1	0,000914	0,121629	0,731821	
	Erro	0,120205	16	0,007513			
	Total SQ	0,372356	31				
	Íons zinco	Tempo	3,60931	1	3,609313	13,26250	0,002197
		NaCl	0,51944	1	0,519435	1,90868	0,186099
Distância entre eletrodos		0,01151	1	0,011514	0,04231	0,839627	
Área		0,76849	1	0,768490	2,82383	0,112289	
Densidade de corrente		8,55015	1	8,550146	31,41770	0,000039	
Tempo*NaCl		0,13507	1	0,135070	0,49632	0,491251	
Tempo*Distância entre eletrodos		0,00310	1	0,003101	0,01139	0,916320	
Tempo*Área dos Eletrodos		5,49544	1	5,495441	20,19312	0,000368	
Tempo*Densidade de corrente		2,97131	1	2,971313	10,91815	0,004479	
NaCl*Distância entre eletrodos		0,89546	1	0,895457	3,29038	0,088485	
NaCl*Área		0,24273	1	0,242730	0,89192	0,359002	
NaCl*Densidade de corrente		0,04628	1	0,046284	0,17007	0,685521	
Distância entre eletrodos*Área		0,11412	1	0,114123	0,41395	0,526447	
Distância entre eletrodos*Densidade de corrente		0,15360	1	0,153597	0,56439	0,463403	
Área*Densidade de corrente		0,51689	1	0,516890	1,89932	0,187123	
Erro		4,35431	16	0,272144			
Total SQ		28,38721	31				

GL: Graus de Liberdade

As Figuras 10(a) e 10(b) ilustram as superfícies de resposta que relacionam as variáveis controláveis com a variável resposta “zinco”. Na Figura 10(a), para as variáveis tempo e área dos eletrodos, o ajuste deve ser realizado com tempo de 10 minutos e área dos eletrodos de 217,2 cm²/L. Ou, com tempo de 30 minutos e área dos eletrodos de 104 cm²/L. Na Figura 10(b), para as variáveis tempo e densidade de corrente, o ajuste deve ser realizado na região com tempo de 10 minutos e densidade de corrente de 8 mA/cm².

A Figura 10(c) ilustra a superfície de resposta que relaciona as variáveis controláveis tempo e densidade de corrente com a variável resposta “níquel”. O ajuste deve ser realizado na região com o tempo de 30 minutos e a densidade de corrente de 8 mA/cm².

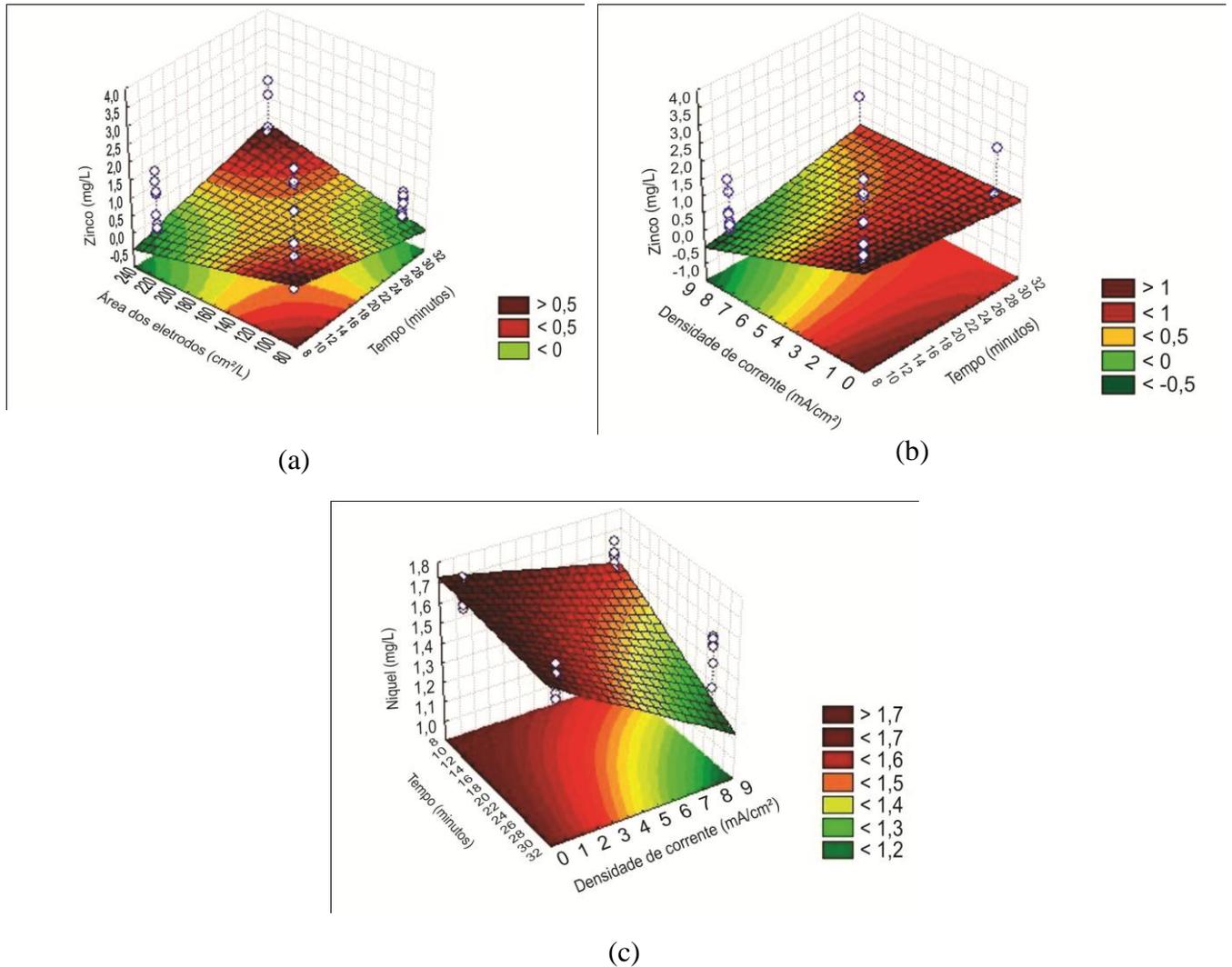


Figura 10. Superfícies de resposta para a remoção de zinco e níquel, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) tempo e área dos eletrodos; (b) tempo e densidade de corrente; e (c) tempo e densidade de corrente.

A Tabela 11 apresenta em vermelho os resultados de significância quanto às variáveis de entrada e suas interações que foram significativas na remoção dos íons cobre.

A Figura 11 ilustra as superfícies de resposta que relacionam as variáveis controláveis com a variável resposta “cobre”. Na Figura 11(a), para as variáveis quantidade de NaCl e densidade de corrente, o ajuste deve ser realizado na região com a quantidade de NaCl de 0,1 g/L e a densidade de corrente de 8 mA/cm².

Na Figura 11(b), para as variáveis tempo e densidade de corrente, o ajuste deve ser realizado na região com tempo de 30 minutos e a densidade de corrente de 8 mA/cm². Na Figura 11(c), para as variáveis tempo e quantidade de NaCl, o ajuste deve ser realizado na região com o tempo de 30 minutos e a quantidade de NaCl de 0,1 g/L.

Tabela 11. Resultados de significância conforme análise de variância para os íons cobre.

Íon	Variável de Entrada	Soma	GL	Média	F	p-valor
		Quadrática		Quadrática	calculado	
Íons Cobre	Tempo	846,918	1	846,9185	83,83065	0,000096
	NaCl	432,290	1	432,2903	42,78945	0,000610
	Distância entre eletrodos	41,644	1	41,6442	4,12208	0,088628
	Área	253,041	1	253,0406	25,04676	0,002441
	Densidade de corrente	689,458	1	689,4577	68,24469	0,000170
	Tempo*NaCl	12,060	1	12,0602	1,19376	0,316489
	Tempo*Distância entre eletrodos	14,492	1	14,4924	1,43450	0,276195
	Tempo*Área	15,436	1	15,4360	1,52790	0,262621
	Tempo*Densidade de corrente	91,615	1	91,6150	9,06834	0,023659
	NaCl*Distância entre eletrodos	6,602	1	6,6021	0,65349	0,449722
	NaCl*Área	24,860	1	24,8601	2,46073	0,167774
	NaCl*Densidade de corrente	232,067	1	232,0666	22,97068	0,003023
	Distância entre eletrodos*Área	35,648	1	35,6485	3,52860	0,109389
	Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	20,777	1	20,7771	2,05658	0,201544
	Tempo*NaCl*Distância entre eletrodos	8,952	1	8,9517	0,88607	0,382881
	Tempo*NaCl*Área	0,004	1	0,0044	0,00043	0,984037
	Tempo*NaCl*Densidade de corrente	65,566	1	65,5656	6,48989	0,043636
	Tempo*Distância entre eletrodos*Área	3,882	1	3,8816	0,38421	0,558147
	Tempo*Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	14,065	1	14,0649	1,39219	0,282693
	Tempo*Área*Densidade de corrente	55,929	1	55,9285	5,53598	0,056835
	NaCl*Distância entre eletrodos*Área	5,515	1	5,5154	0,54593	0,487872
	NaCl*Distância entre eletrodos*Densidade de corrente	19,696	1	19,6957	1,94954	0,212109
	NaCl*Área*Densidade de corrente	7,378	1	7,3776	0,73026	0,425599
Distância entre eletrodos*Área*Densidade de corrente	5,164	1	5,1641	0,51116	0,501496	
Erro	60,616	6	10,1027			
Total SQ	3023,914	31				

GL: Graus de Liberdade

Conforme os resultados obtidos através das ANOVAS e MSR, pode-se observar que as variáveis de entrada tempo e densidade de corrente são significativas para a remoção dos três íons metálicos e também do cianeto total. As outras três variáveis de entrada avaliadas (quantidade de NaCl, distância entre eletrodos e área dos eletrodos) são significativas somente em algumas variáveis resposta.

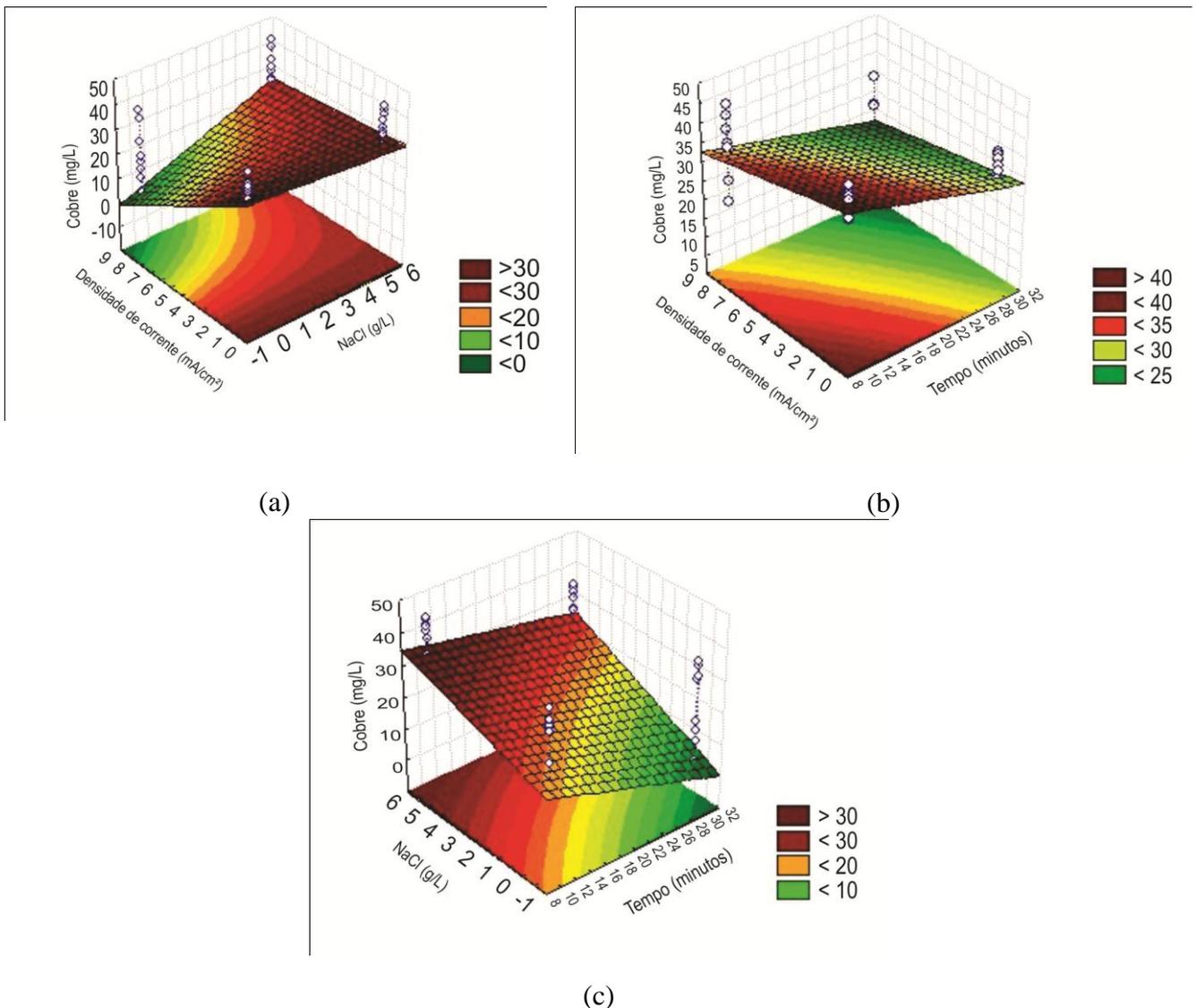


Figura 11. Superfícies de resposta para a remoção de cobre, com ajustes para as variáveis de entrada significativas: (a) quantidade de NaCl e densidade de corrente; (b) tempo e densidade de corrente; e (c) tempo e quantidade de NaCl.

Conforme a Tabela 12 observa-se que a remoção máxima de cada uma das variáveis resposta foi obtida em experimentos de eletrocoagulação distintos, portanto, com diferentes condições operacionais quanto às variáveis de entrada.

Obteve-se 97,71% de remoção para o cianeto total nas condições operacionais do experimento número 20. Para o íon níquel, obteve-se 31,89% de remoção nas condições operacionais do experimento número 32. Nas condições operacionais do experimento número 30, obteve-se 89,00% de remoção para o íon cobre e nas condições operacionais do experimento 24, obteve-se 99,25% de remoção para o íon zinco. As condições operacionais dos experimentos citados na Tabela 12 já foram apresentadas nas Tabelas 5 e 8.

Tabela 12. Resumo dos resultados de remoção obtidos para o cianeto total e para os íons níquel, cobre e zinco.

Parâmetro	Concentração		Remoção (%)	Experimento Nº
	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)		
Cianeto Total	66,18	1,52	97,71	20
Níquel	1,71	1,17	31,89	32
Cobre	45,62	5,01	89,00	30
Zinco	8,11	0,06	99,25	24

Para otimizar o processo de EC em estudo e obter as condições ótimas de operação, utilizou-se a função *desirability*. O valor global desta função varia de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo a 1, mais próxima será a resposta obtida daquela desejada. A função global obtida foi igual a 0,85453, conforme destaque em vermelho na Figura 12.

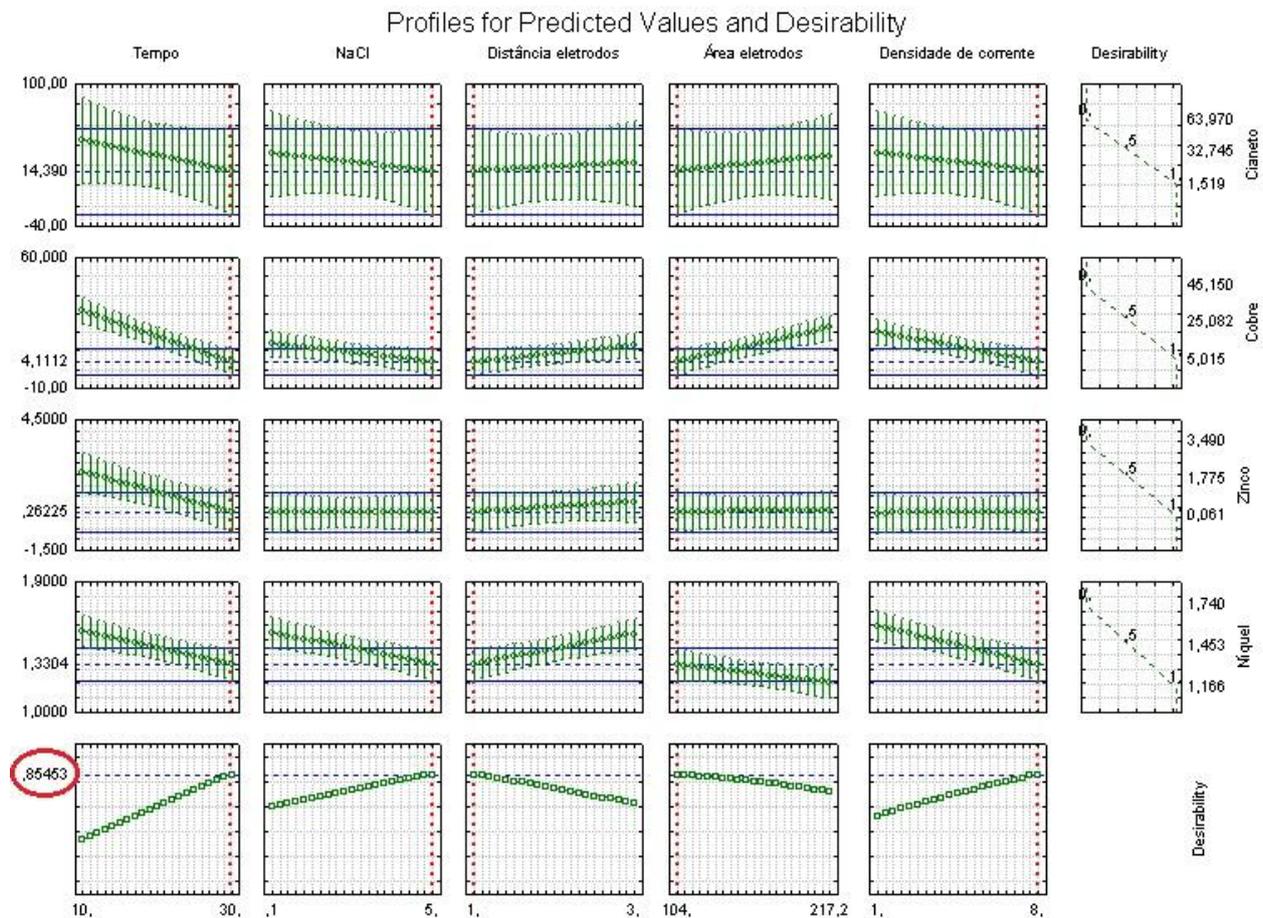


Figura 12. Resultados da função *desirability* aplicada ao processo de EC em estudo.

Conforme pode-se observar na Figura 12, as linhas pontilhadas vermelhas dos gráficos da linha nomeada como *desirability* indicam os valores das variáveis de entrada que levam às

condições ótimas para as quatro variáveis resposta. Desta forma, a Tabela 13 apresenta as condições ótimas de operação do processo de eletrocoagulação em estudo.

Tabela 13. Condições ótimas de operação do processo de EC em estudo obtidas através da função *desirability*.

Parâmetro	Condições ótimas de operação
Tempo (minutos)	30,0
Quantidade de NaCl (g/L)	5,0
Distância entre eletrodos (cm)	1,0
Área eletrodos (cm ² /L)	104,0
Densidade corrente (mA/cm ²)	8,0

Pode-se observar que as condições apresentadas na Tabela 13 são as mesmas utilizadas para a execução do experimento número 24, já apresentadas nas Tabelas 5 e 8. Para validar essas condições o experimento 24 foi repetido e recebeu o nome de experimento sob as condições ótimas de operação do processo de EC em estudo, abreviado convenientemente para ECO.

A Tabela 14 apresenta as concentrações finais das quatro variáveis resposta obtidas para o experimento número 24 e para o experimento ECO.

Tabela 14. Resultados de remoção para o cianeto total e para os íons níquel, cobre e zinco no experimento número 24 e no experimento ECO.

Parâmetro	Experimento Nº 24		Experimento ECO	
	Concentração Final (mg/L)	Remoção (%)	Concentração Final (mg/L)	Remoção (%)
Cianeto Total	10,43	84,24	0,30	99,55
Níquel	1,59	7,18	1,33	22,49
Cobre	29,17	36,05	21,60	52,66
Zinco	0,06	99,25	n.d (<0,034)	100,00

n.d: não detectado

Observa-se aumento da porcentagem de remoção para as quatro variáveis resposta no experimento ECO em relação ao experimento número 24, sob as mesmas condições operacionais. Isto se deve, provavelmente, aos procedimentos que foram adotados ao final do experimento ECO. Ao final dos 30 minutos da execução do experimento número 24, o efluente tratado foi colocado imediatamente nos frascos específicos para serem realizadas as análises de caracterização. Porém, verificou-se que após 24 horas em repouso sob refrigeração, os frascos apresentavam um depósito de coloração esbranquiçada no fundo dos mesmos.

Assim, para o experimento ECO, ao final dos 30 minutos de eletrólise, o sistema foi desligado e o efluente permaneceu em repouso no próprio reator durante 60 minutos. Este mesmo

procedimento foi adotado por Boroski *et al.* (2008) no tratamento de efluentes originários da indústria do papel e celulose. Imediatamente após o sistema ser desligado observou-se visualmente a presença de flocos em suspensão no efluente tratado, conforme destaque em amarelo na Figura 13(a). Após os 60 minutos de repouso, observou-se que esses flocos, ou flotaram e juntaram-se ao lodo formado no experimento ou, sedimentaram e se depositaram no fundo do reator de EC, conforme indicação em amarelo na Figura 13(b).

Adicionalmente a este período de repouso, o efluente tratado permaneceu sob refrigeração, foi filtrado e então, colocado nos frascos específicos para a realização das análises de caracterização. A importância da realização destes procedimentos após a execução do experimento ECO pode ser visualizada nos resultados apresentados na Tabela 14. Com exceção para a remoção do íon zinco que apresentou-se próxima nos dois experimentos, para as remoções de cianeto total e dos íons níquel e cobre, observou-se que o experimento ECO obteve eficiência de remoção superior a 15% em relação ao experimento 24.

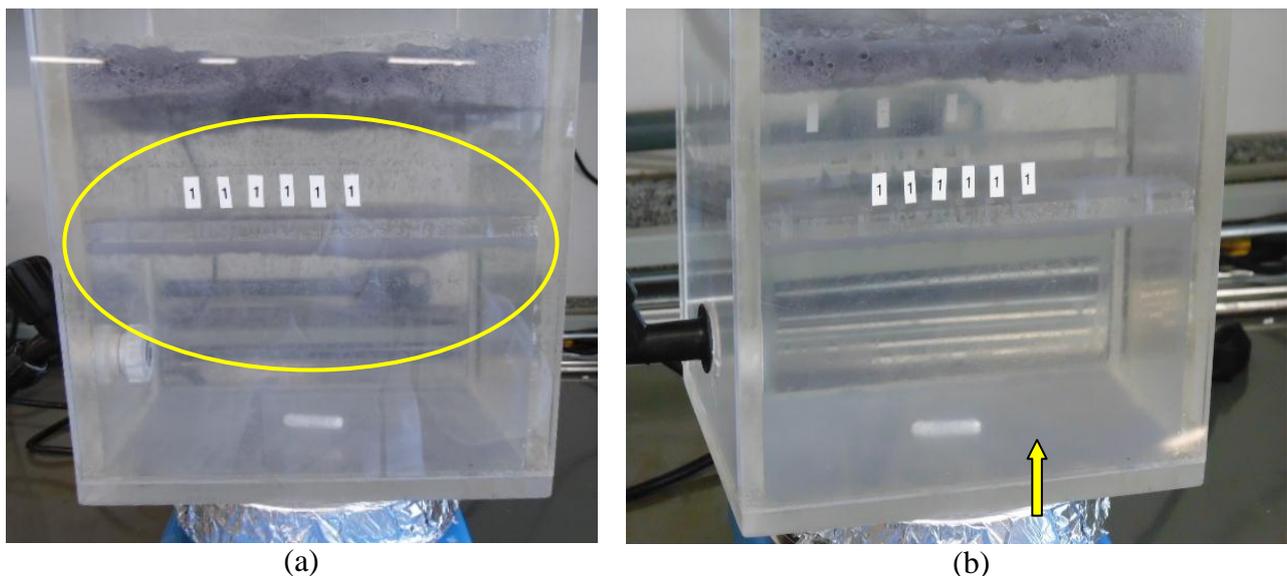


Figura 13. Aspecto do reator de EC com efluente tratado (a) logo após o término do tratamento e (b) após 60 minutos de repouso no próprio reator.

5.2.1 Considerações sobre os parâmetros tempo de eletrólise e densidade de corrente do experimento ECO

Pode-se observar que para o experimento ECO, tanto o tempo de eletrólise quanto a densidade de corrente aplicadas ao processo de EC encontram-se no nível mais alto testado, conforme pode-se observar na Tabela 4 que trata dos níveis utilizados no planejamento de experimentos. Para Aoudj *et al.* (2010) e Drouiche *et al.* (2009), a densidade de corrente aplicada ao sistema e o tempo de eletrólise irão determinar a taxa de produção de agente coagulante,

influenciando na eficiência deste tratamento. À medida que uma maior quantidade de cátions de alumínio (Al^{3+}) são gerados em solução, a taxa de formação do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, também irá aumentar. Além disso, o aumento do tempo é um dos parâmetros do processo de EC que proporciona mais oportunidade para que os íons em solução (contaminantes) sejam adsorvidos pelos hidróxidos formados (HASSANI, NASSERI E GHARIBI, 2011; MOUSSAVI, MAJIDI E FARZADKIA, 2011).

Outro ponto a considerar é que a maioria dos complexos cianídricos metálicos atinge o equilíbrio de dissociação de forma lenta (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). Assim, um maior tempo de eletrólise pode aumentar a eficiência do processo de EC, favorecendo a dissociação dos complexos e permitindo que o cianeto livre em solução seja eliminado e/ou convertido, dependendo do mecanismo de remoção que esteja ocorrendo.

5.2.2 Considerações sobre os parâmetros quantidade de NaCl e distância entre eletrodos do processo de EC e suas relações com a condutividade

A solução sintética apresentou 181,02 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade. Para os experimentos com adição de 0,1 g/L e 5,0 g/L de cloreto de sódio, observou-se valores iniciais médios de condutividade de 371,96 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 6,69 mS/cm, respectivamente. Verifica-se que a condutividade inicial da solução sintética é determinada basicamente pela quantidade de NaCl adicionada a cada experimento.

Quanto à condutividade final dos efluentes tratados com a adição de 0,1 g/L de NaCl, observou-se variações entre 330,00 e 400,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para os experimentos com a adição de 5,0 g/L de NaCl, observou-se variações entre 6,50 e 7,40 mS/cm, aproximadamente. Portanto, não observou-se variação da condutividade final dos efluentes tratados pelo processo de EC em estudo em relação à condutividade inicial dos mesmos. Este comportamento não é observado na maioria dos processos de tratamento químico e/ou biológico. Segundo Zodi *et al.* (2009) este fenômeno é atribuído a neutralidade dos hidróxidos metálicos formados durante o processo de EC.

De acordo com Drouiche *et al.* (2009) e Mouedhen *et al.* (2008) a condutividade inicial tem efeitos relevantes quanto à tensão do reator de EC e, conseqüentemente, ao consumo de energia no processo de EC. O aumento da condutividade causa uma maior eficiência do reator de EC, pois permite uma maior passagem de corrente através do circuito sob o mesmo potencial aplicado. Na Tabela 15 fica evidente a diferença de tensão requerida nos experimentos 30 e 32 em função da diferença de condutividade inicial do efluente. Para a aplicação da mesma corrente,

6,95 A, utilizando-se as mesmas condições de processo, no experimento 30, com a adição de 0,1 g/L de NaCl, necessitou-se de 14,0 V. Já no experimento 32, onde adicionou-se 5,0 g/L de NaCl, o valor de tensão necessária diminuiu para 2,5 V.

Tabela 15. Tensão requerida versus condutividade do efluente e distância entre eletrodos.

Parâmetro	Nº Experimento			
	20	32	30	ECO
Quantidade NaCl (g/L)	5,0	5,0	0,1	5,0
Distância entre eletrodos (cm)	3,0	1,0	1,0	1,0
Área eletrodos (cm ²)	104,0	217,2	217,2	104,0
Corrente Aplicada (A)	3,33	6,95	6,95	3,33
Tensão requerida (V)	3,5	2,5	14,0	2,5
Condutividade Inicial	6,77 mS/cm	6,52 mS/cm	380,20 µS/cm	6,71 mS/cm
Condutividade Final	7,02 mS/cm	6,96 mS/cm	403,50 µS/cm	6,60 mS/cm

Outro fato que determina a tensão requerida de uma célula eletroquímica, segundo estudos de X. Chen, G. Chen e Yue (2002) e Meneses *et al.* (2012), é a distância entre eletrodos. Quanto aos experimentos 20 e ECO, onde utilizou-se as mesmas condições de processo e aplicou-se a mesma corrente, 3,33 A, aplicou-se 3,5 V quando a distância entre eletrodos utilizada foi de 3,0 cm, no experimento número 20. Quando esta distância passou para 1cm, no experimento 24, aplicou-se 2,5 V para obter o mesmo valor de corrente.

5.2.3 Avaliação dos resultados de turbidez e sólidos suspensos totais dos experimentos de EC e do experimento ECO

A Figura 14 apresenta os resultados dos sólidos suspensos totais (SST) e da turbidez dos 32 experimentos de eletrocoagulação. Verificou-se aumento dos valores de SST e turbidez para todos os experimentos, em consequência da oxidação dos eletrodos de alumínio e da geração do agente coagulante em solução. Este comportamento também foi observado por Zodi *et al.* (2009) que aplicou a EC com eletrodos de alumínio e de ferro para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. Nesta Figura 14 também observa-se o comportamento semelhante desses dois parâmetros nos 32 experimentos realizados.

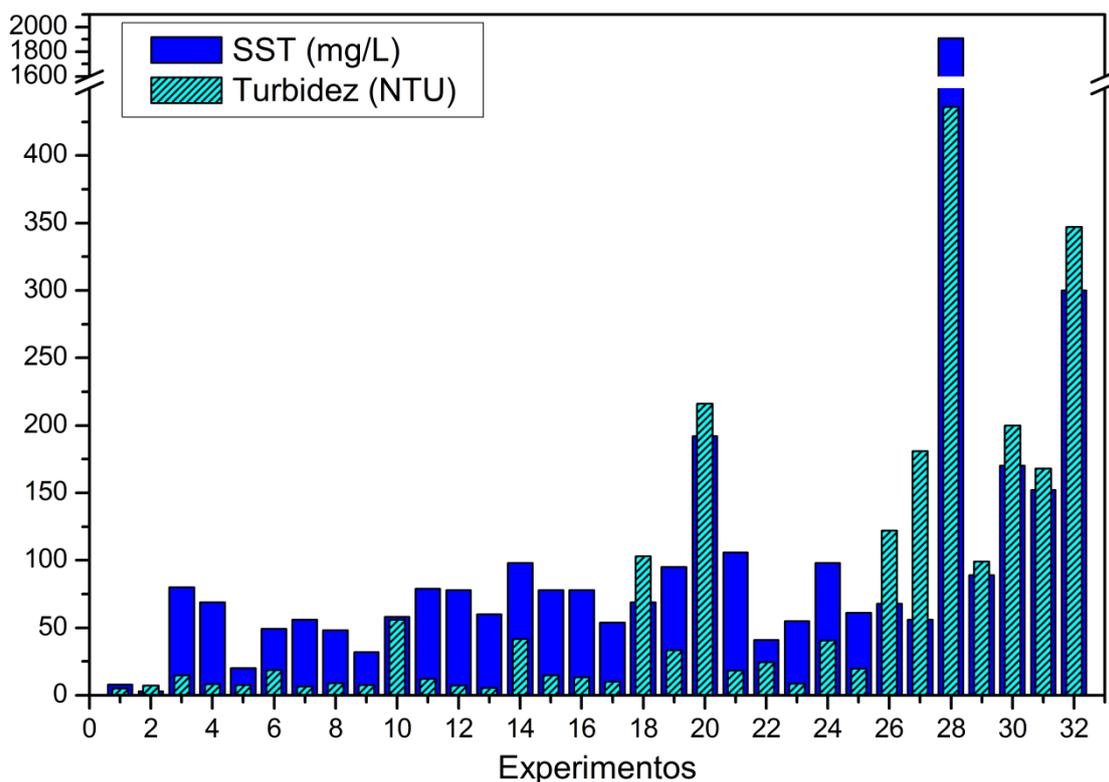


Figura 14. Resultados da turbidez e sólidos suspensos totais (SST) para os 32 experimentos realizados.

Os resultados de SST e turbidez do experimento ECO não foram apresentados na Figura 14, pois não seriam facilmente visualizados devido a escala do gráfico. Neste experimento, onde procedeu-se o repouso no próprio reator após o tempo determinado de eletrólise, seguido pelo repouso sob refrigeração e pela etapa de filtração, obteve-se remoção de 66,66% de turbidez em relação à solução sintética. O SST do experimento ECO permaneceu constante em relação ao apresentado pela solução sintética, sendo $< 0,10$ mg/L.

5.2.4 Adequação às exigências normativas

A Tabela 16 apresenta os padrões de emissão conforme legislações vigentes para os parâmetros do efluente avaliados neste trabalho, bem como os valores obtidos no experimento ECO, conforme resultados estatísticos.

A partir dos resultados da Tabela 16, pode-se verificar que os valores obtidos para os parâmetros de DQO, turbidez, SST, pH e íon zinco, atendem aos padrões estabelecidos pelas legislações vigentes para o descarte deste efluente tratado. Já para os parâmetros de cianeto total e íons níquel e cobre, embora tenha-se obtido remoções de 99,55%, 22,49% e 52,66%, respectivamente, os padrões de descarte não foram atingidos, ficando os valores de cianeto e de níquel muito próximos ao exigidos para descarte.

Tabela 16. Padrões de emissão para os parâmetros avaliados neste trabalho.

Parâmetro	Padrões de Emissão	Experimento ECO
Demanda Química de Oxigênio (DQO) ^A	<400,00 (mg O ₂ /L)	77,00 (mg O ₂ /L)
Turbidez ^B	Até 100,00 (NTU)	0,10 (NTU)
Sólidos Suspensos Totais (SST) ^A	Até 155,00 (mg/L)	<0,10 (mg/L)
Cianeto Total ^A	0,20 (mg/L)	0,30
Níquel ^A	1,00 (mg/L)	1,33
Cobre ^A	0,50 (mg/L)	21,60
Zinco ^A	2,00 (mg/L)	n.d. (<0,034)
pH ^A	6,00 a 9,00	8,74

A = CONSEMA Nº 128/2006 B= Água Doce Classe 2 - CONAMA nº 357 de 2005 n.d. = não detectável

Resultados semelhantes, quanto à concentração final de cianeto total e íons cobre no efluente tratado obtidas neste estudo, foram relatados por Pombo e Dutra (2008) no estudo sobre a eletrorecuperação do cobre a partir de soluções contendo cianeto. Os autores obtiveram concentrações finais de 0,08 mg/L de cianeto total e concentrações finais de íons cobre variando de 0,5 a 203,0 mg/L.

Entretanto, deve ser ressaltado que, mesmo que esses padrões de emissão não tenham sido atingidos, o processo de EC é um processo de tratamento de efluentes eficaz, sendo grande parte dos contaminantes removidos por este processo.

5.3 Monitoramento de pH

Neste item será dada ênfase para o monitoramento do pH durante a execução do experimento ECO, sob as condições ótimas do processo de EC em estudo. O Apêndice B apresenta o monitoramento de pH durante a execução dos 32 experimento de eletrocoagulação.

A Figura 15 apresenta os resultados do monitoramento do pH em relação ao tempo de eletrólise, para o experimento ECO. Nesta mesma Figura 15 é apresentado o acompanhamento do pH para o experimento Nº 22, sob as mesmas condições operacionais do experimento ECO, com exceção da quantidade de NaCl adicionado, para efeitos de comparação. Os autores Mouedhen *et al.* (2008) e Solak *et al.* (2009) salientam que o processo de EC tende a neutralizar o pH dos efluentes tratados. Este comportamento foi observado durante o monitoramento do pH do experimento 22, onde adicionou-se 0,1 g/L de NaCl.

Para o experimento ECO verificou-se a tendência de aumento do pH durante a realização do experimento. Neste experimento foram adicionadas 5,0 g/L de NaCl.

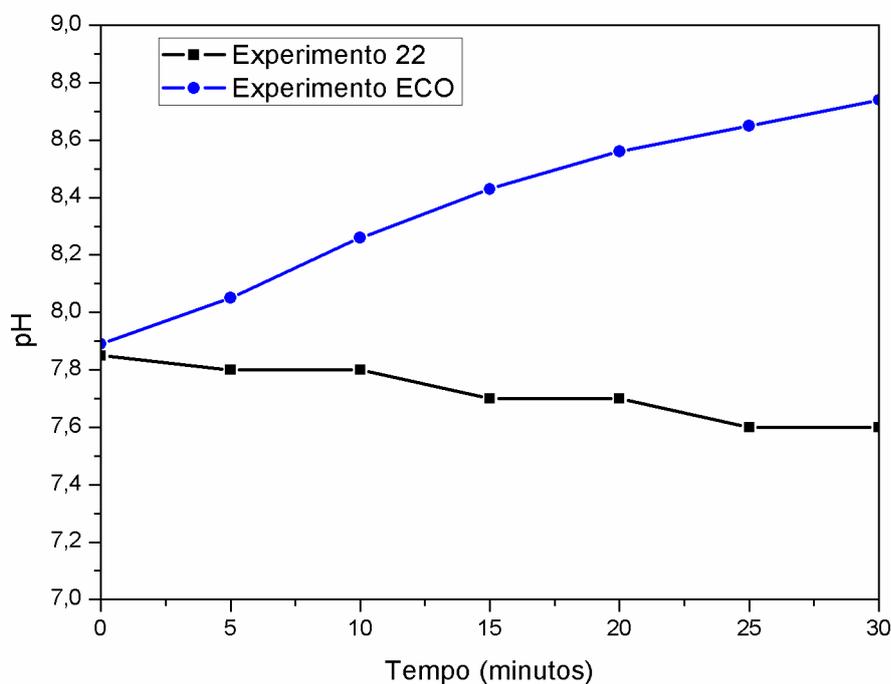
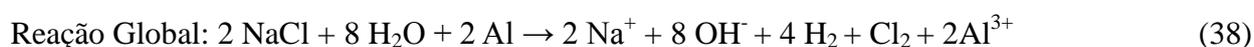
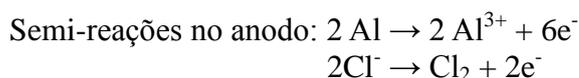
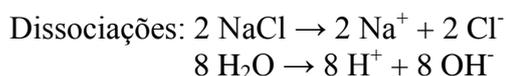


Figura 15. Monitoramento do pH durante os 30 minutos dos experimentos número 22 e ECO.

O aumento do pH do efluente durante o experimento ECO pode estar relacionado a eletrólise da solução de NaCl, devido a quantidade de NaCl adicionada ao efluente e a aplicação de diferença de potencial entre os eletrodos de alumínio. As reações químicas abaixo apresentam os produtos formados no cátodo e no ânodo, assim como a reação química global 38 (KOTZ E TREICHEL JÚNIOR, 2005). Na reação química 38 observa-se a formação de gás hidrogênio, H_2 , e gás cloro, Cl_2 , bem como a formação de hidróxido de sódio, NaOH, responsável pelo aumento do pH do efluente.



Conforme reações apresentadas e comparação em relação à quantidade de NaCl adicionada nos experimentos 22 e ECO, atribui-se o aumento do pH do efluente durante a execução do experimento ECO à eletrólise do NaCl.

Segundo estudos de Mouedhen *et al.* (2008) o aumento do pH do efluente tratado também pode estar relacionado a seguinte hipótese, além da eletrólise do NaCl já citada. Como a coagulação é obtida através da neutralização de cargas e da desestabilização de colóides carregados negativamente por produtos de hidrólise catiônicos de íons de alumínio, o excesso de dosagem do coagulante pode provocar a reversão de carga e a re-estabilização dos colóides. Desta forma, os hidróxidos formados permanecem em solução conferindo alcalinidade ao efluente.

As melhores eficiências de remoção obtidas neste estudo foram em pH final próximo a 8,7, conforme monitoramento do experimento ECO. Estes resultados corroboram com os apresentados por Akbal e Camc (2011) que aplicaram a EC para o tratamento de efluentes galvânicos ácidos contendo íons de cobre, cromo e níquel. Os autores relatam que as eficiências de remoção aumentaram com o aumento do pH, sendo máximas em pH 9,0. A alta eficiência de remoção metálica foi atribuída à precipitação na forma de seus hidróxidos correspondentes e em sinergia com o fenômeno da coagulação. Vale salientar que em altos valores de pH (>9,0) a espécie dominante é $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a qual não é um coagulante efetivo e assim, permite uma menor eficiência do processo de EC (DE MENESES *et al.*, 2012).

5.4 Perda de Massa dos eletrodos de alumínio

A Figura 16 apresenta a perda de massa média dos eletrodos de alumínio para os 32 experimentos de eletrocoagulação realizados. Nesta Figura 16, observa-se também, a geração de íons alumínio (Al^{3+}) em mg/L em cada experimento. Verifica-se que, os experimentos com maior perda de massa dos eletrodos são os que apresentaram as maiores quantidades de alumínio no efluente tratado, devido a maior oxidação dos eletrodos de alumínio e a consequente formação de maiores quantidades de agentes coagulantes em solução, na forma de hidróxido de alumínio.

Os íons alumínio remanescentes nos efluentes tratados foram verificados devido ao padrão de emissão que deve ser atendido. No experimento número 24 obteve-se 46,41 mg/L de íons alumínio, sendo o padrão de emissão de 10,00 mg/L. Já no experimento ECO, sob as mesmas condições de operação, porém, com os procedimentos de repouso no próprio reator após o tempo determinado de eletrólise, seguido pelo repouso sob refrigeração e pela etapa de filtração, obteve-se 8,50 mg/L de íons alumínio. Este valor encontra-se abaixo do exigido pelas legislações vigentes e portanto, este efluente tratado é passível de descarte no que se refere a este parâmetro.

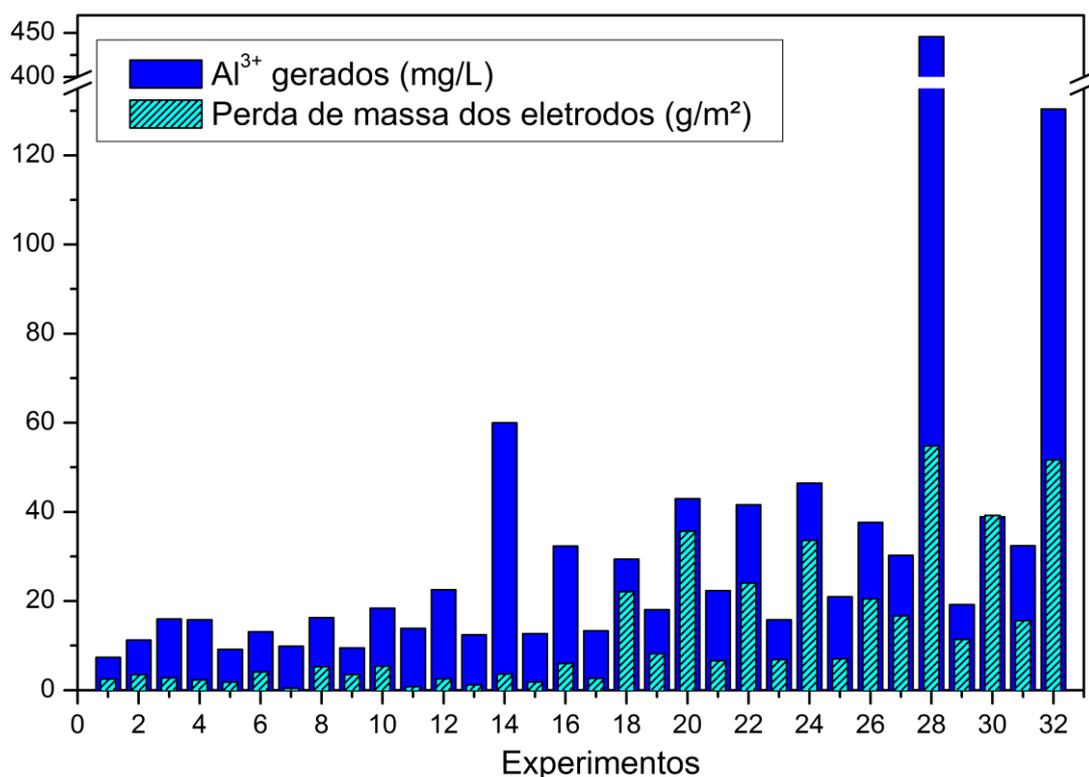


Figura 16. Resultados da perda de massa dos eletrodos e da geração de íons alumínio em solução para os 32 experimentos de eletrocoagulação realizados.

Vários autores indicam que a quantidade de íons alumínio gerada durante a EC é superior ao valor teórico calculado através de lei de Faraday (DE MENESES *et al.*, 2012; KOBYA *et al.*, 2006; MOUEDHEN *et al.*, 2008; SMOCZYNSKI, MUNSKA E PIEROZYNSKI, 2013). De acordo com estes autores, o ataque químico de ambos o ânodo e o cátodo podem ocorrer devido à acidez e alcalinidade produzidas nas vizinhanças dos eletrodos de alumínio durante a EC.

Conforme já descrito, o alumínio metálico é passivo no intervalo de pH de 4 a 8,5, sendo seu óxido protetor, Al_2O_3 , solúvel tanto em meios ácidos quanto alcalinos. Durante a EC, o aumento significativo do pH local na vizinhança do cátodo devido à evolução de hidrogênio, H_2 , e aumento da concentração do OH^- , conforme reação 28 de hidrólise da água, induz ao ataque químico do alumínio e de seu filme passivo. Assim, a quantidade global de íons alumínio (Al^{3+}) gerados no efluente tem duas origens principais: a oxidação eletroquímica do ânodo e o ataque químico do cátodo devido a basicidade local nas vizinhanças dos eletrodos. Salienta-se que a quantidade de íons alumínio produzida eletroliticamente no ânodo é praticamente igual à teórica.

5.5 Avaliação da eficiência da utilização do inversor de pólos

Conforme já descrito no item 4.2.4, a Figura 17 apresenta os resultados de remoção para o experimento ECO com e sem a utilização do inversor de pólos.

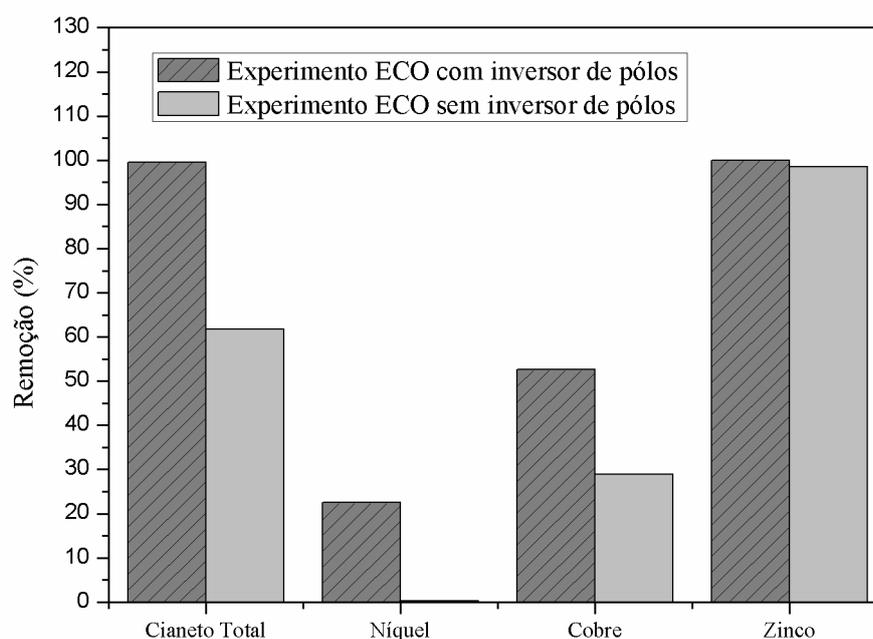


Figura 17. Resultados de remoção (%) para o experimento ECO com e sem a utilização do inversor de pólos.

Com exceção para a remoção de íons zinco que, apresentou-se próxima nos dois experimentos, para as remoções de cianeto total, íons níquel e cobre, observou-se que o experimento com a utilização do inversor de pólos apresentou eficiência de remoção superior a 20% em relação ao experimento realizado sem o inversor de pólos. No estudo realizado por Crespilho, Sanata e Rezende (2004) o sistema com inversão de polaridade apresentou-se mais eficiente na remoção de cor de um efluente proveniente da indústria de processamento de coco, em relação ao sistema sem a inversão de pólos.

Segundo Crespilho, Sanatana e Rezende (2004) para reduzir o filme de óxido de alumínio, Al_2O_3 , formado sobre a superfície dos eletrodos de alumínio, é necessário que se aplique um potencial de $-1,598 \text{ V}_{(\text{ECS})}$, conforme a reação de redução 39:



Em ambos os experimentos, para aplicar a densidade de corrente de 8 mA/cm^2 , aplicou-se $3,33 \text{ A}$ e a tensão requerida para gerar esta corrente foi de $2,5 \text{ V}$. Desta forma, criou-se as condições necessárias para a redução do filme passivo. Com a diminuição da resistividade do sistema o reator aumenta a capacidade de gerar o agente coagulante e aumenta a eficiência de remoção dos poluentes. Smoczynski, Munska e Pierozynski (2013) também utilizaram este sistema com inversão de polaridade a cada 256 segundos no tratamento de efluentes da indústria

de laticínios, a fim de manter a limpeza dos eletrodos e, simultaneamente, minimizar as perdas de polarização.

A Figura 18 apresenta a perda de massa para cada um dos quatro eletrodos em ambos os experimentos ECO, com e sem o inversor de pólos. Observa-se que o experimento com o inversor de pólos acoplado apresentou maior perda de massa dos eletrodos em relação ao experimento sem o inversor de pólos, sendo a perda de massa global de 36,298 g/m² e 34,135 g/m², respectivamente.

Conforme descrito no item 5.4 deste trabalho, observa-se perda de massa nos cátodos, eletrodos identificados como 02 e 04, mesmo no experimento sem o inversor de pólos, atribuído ao ataque químico gerado pelos íons hidroxila gerados durante a hidrólise da água.

A maior eficiência de remoção de contaminantes obtida no experimento ECO com o inversor de pólos pode ser atribuída a maior perda de massa dos eletrodos de alumínio e conseqüentemente a maior quantidade de agentes coagulantes em solução. Obteve-se 8,50 mg/L e 7,90 mg/L de alumínio remanescente nos efluentes tratados com e sem o inversor de pólos, respectivamente.

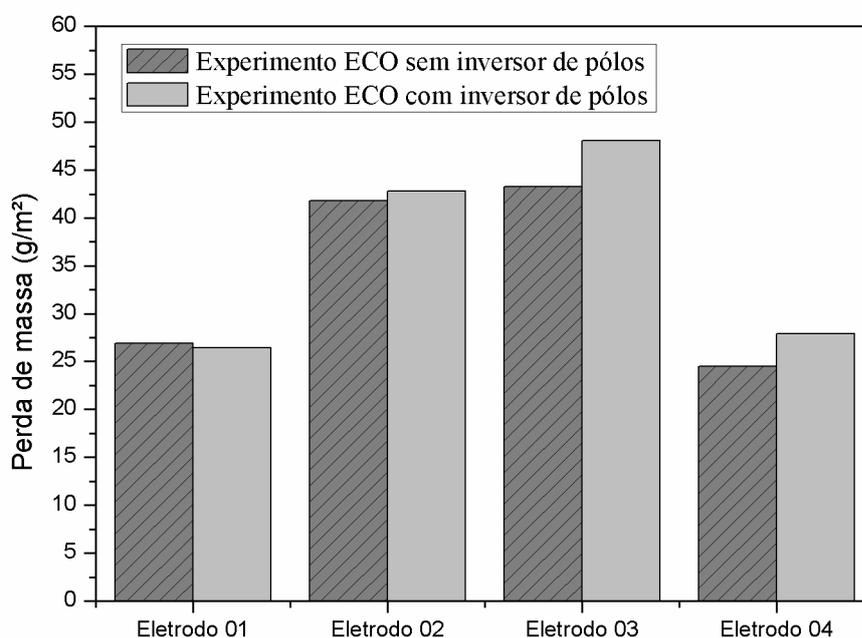


Figura 18. Resultados de perda de massa (g/m²) para os quatro eletrodos utilizados nos experimentos ECO, com e sem a utilização do inversor de pólos.

No experimento com o inversor de pólos, observou-se que a cada inversão de polaridade, a evolução dos gases formados conforme as reações 27 e 28, determinam o regime de mistura nas proximidades dos eletrodos, bem como a atração eletrostática dos íons e/ou compostos presentes e

formados no efluente que está sendo tratado. Essa mudança de direção a cada intervalo de tempo pode ter ocasionado maior interação e conseqüentemente, maior contato entre os contaminantes presentes no efluente e os agentes coagulantes formados neste, e assim provocando aumento da eficiência de remoção quando utilizado o inversor de pólos no experimento ECO.

Outro ponto importante a considerar e que pode ser observado na Figura 18, é a perda de massa dos eletrodos mais pronunciada nos eletrodos centrais 02 e 03 em relação aos eletrodos 01 e 04 que se posicionavam nas extremidades do reator de EC, para ambos os experimentos. Nos eletrodos 02 e 03 ocorre a interação efetiva entre as duas faces destes e o efluente que está sendo tratado, ocorrendo maior perda de massa destes eletrodos.

5.6 Avaliação da eficiência da EC em relação ao processo de cloração alcalina

A Figura 19 apresenta os resultados de remoção para o experimento ECO e para o experimento realizado com o tratamento da cloração alcalina, abreviado para CLO. Observa-se que as porcentagens de remoção para o cianeto total e para os íons zinco foram praticamente iguais em ambos os tratamentos. Verifica-se maiores porcentagens de remoção para os íons níquel e cobre utilizando-se o método da cloração alcalina, em torno de 70% e 40%, respectivamente.

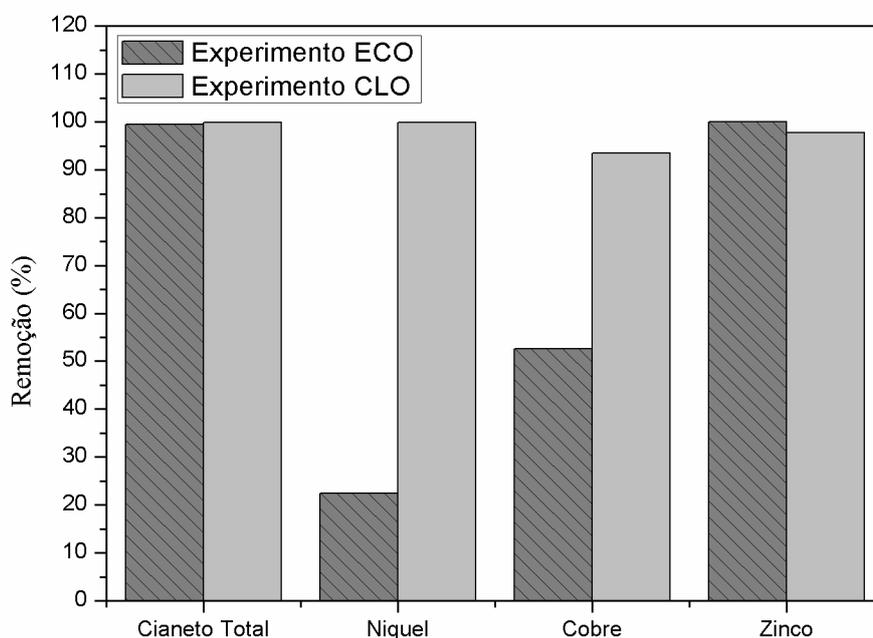


Figura 19. Resultados de remoção (%) para os experimentos ECO e CLO.

Após a realização do tratamento através da cloração alcalina, o efluente tratado apresentou um aspecto leitoso, conforme Figura 20(a), com a presença de lodo depositado no fundo do béquer, conforme Figura 20(b).



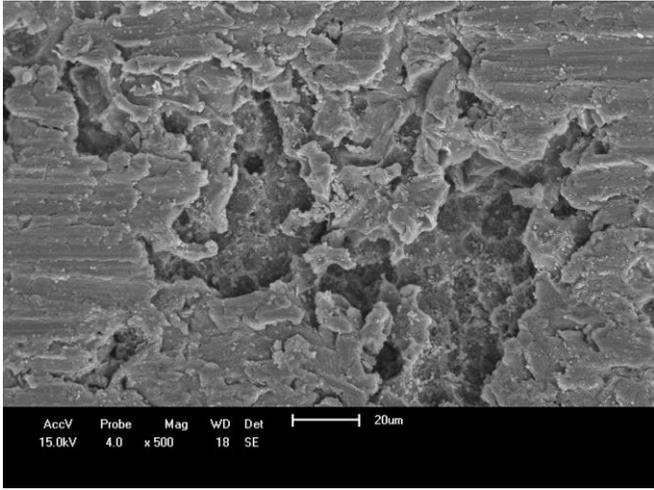
Figura 20. Aspecto da solução sintética (a) após tratamento de cloração alcalina e (b) detalhe do lodo galvânico precipitado no fundo do béquer.

O efluente tratado através do experimento CLO apresentou 20.68 mg/L de ST, enquanto que o tratado através do experimento ECO apresentou apenas 4.73 mg/L de ST, equivalendo a uma redução de aproximadamente 77,12%. Quanto ao lodo galvânico gerado pelos dois tratamentos, o experimento CLO apresentou 44.14 mg/L de ST e o experimento ECO, 10.54 mg/L, representando uma redução de aproximadamente 76,13%.

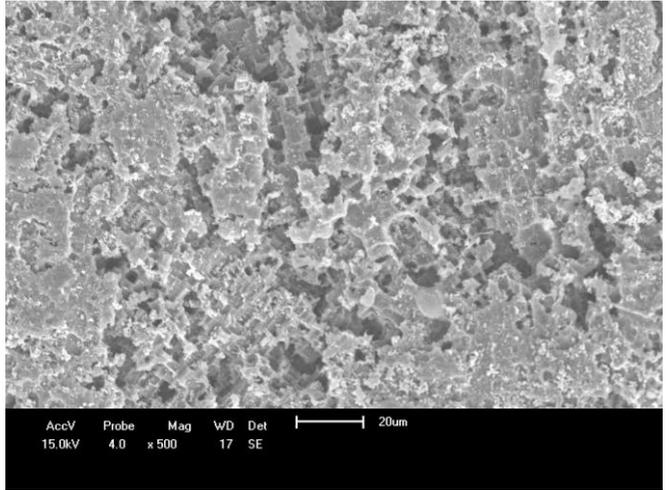
Outro ponto a considerar é o tempo de tratamento. Enquanto que no experimento CLO foram necessárias 02 horas de tratamento, no experimento ECO, utilizando-se o processo de EC, foram necessários apenas 30,0 minutos. Embora o experimento ECO não tenha apresentado a mesma eficiência de remoção obtida no experimento CLO, grande parte dos contaminantes também foi removida no experimento ECO.

5.7 Avaliação microscópica da superfície dos eletrodos de alumínio utilizados no processo de EC

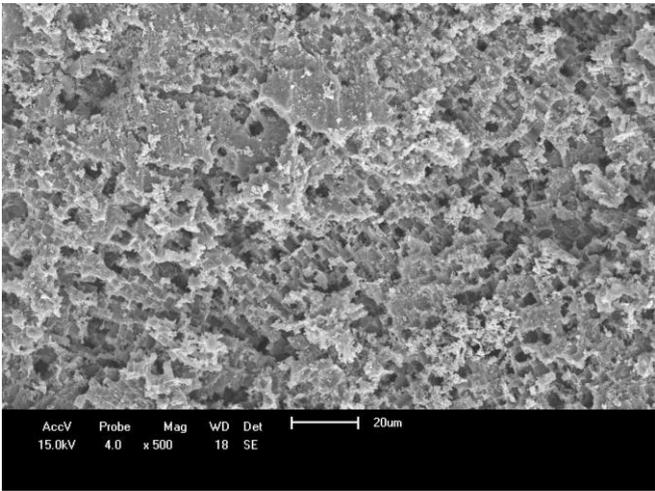
A Figura 21 apresenta as análises de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos 04 eletrodos de alumínio utilizados no experimento ECO, com aumento de 500 vezes.



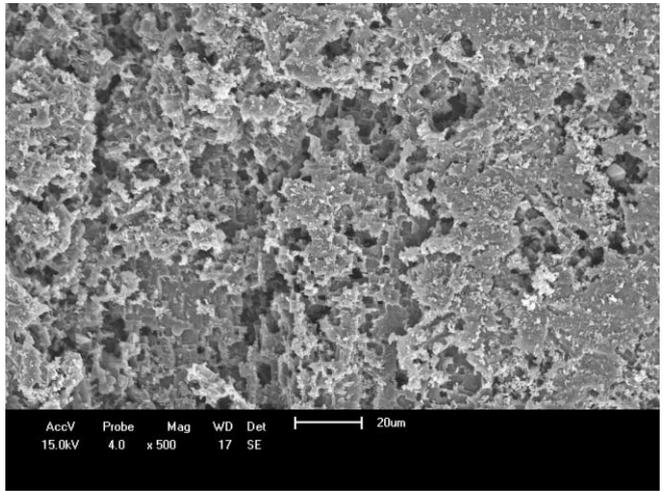
(a)



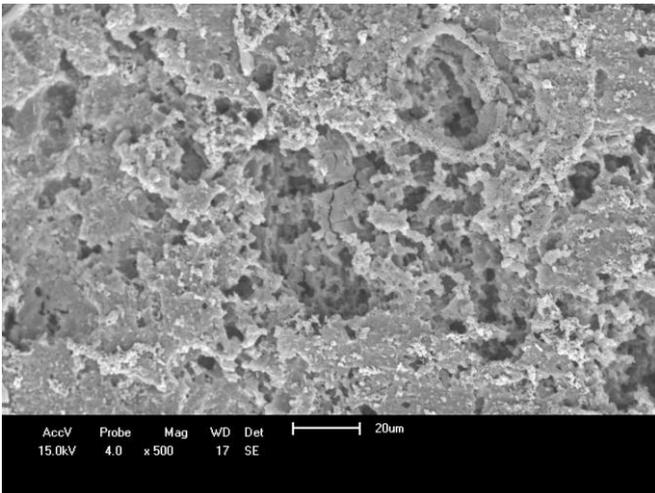
(b)



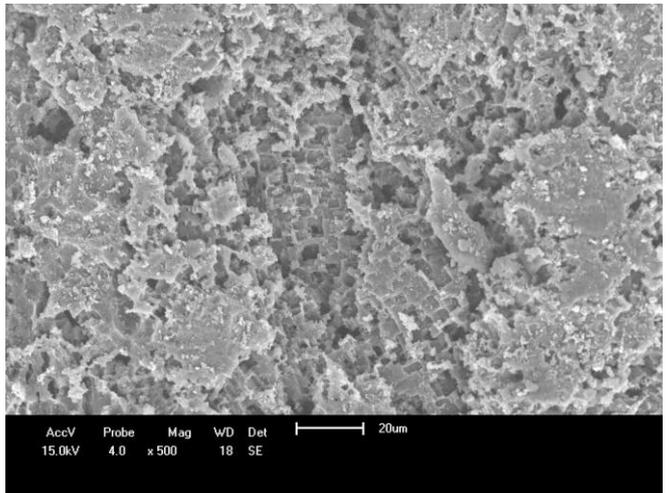
(c)



(d)



(e)



(f)

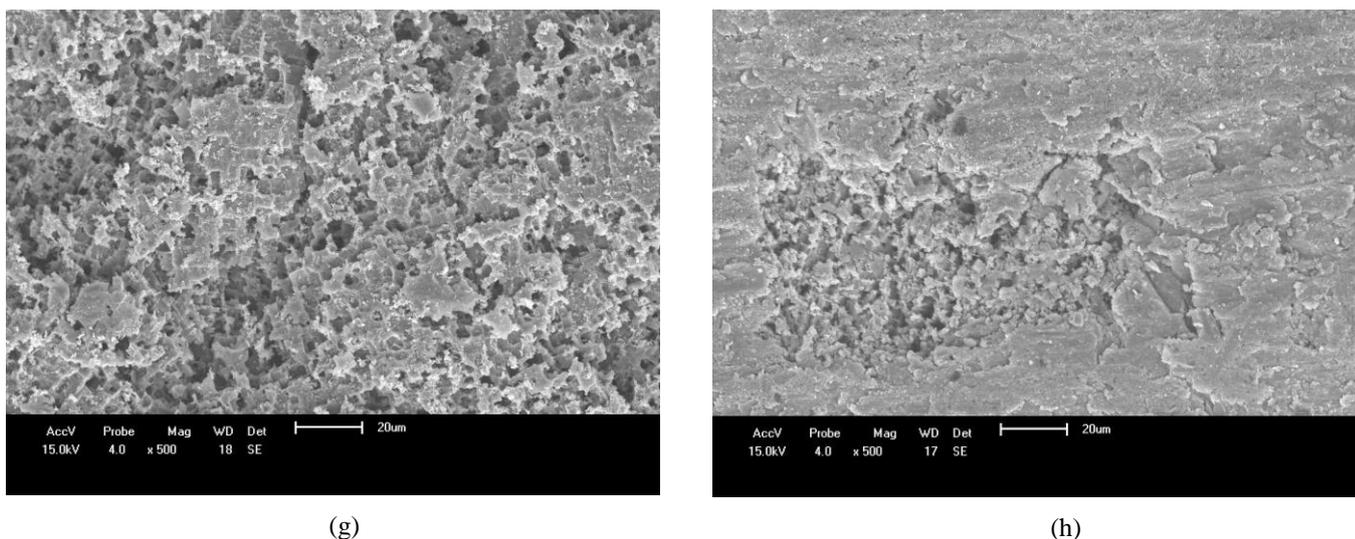


Figura 21. Resultados de MEV da superfície dos 04 eletrodos de alumínio utilizados no experimento ECO, com aumento de 500 vezes: (a) face externa do eletrodo 01, (b) face interna do eletrodo 01, (c) e (d) faces internas do eletrodo 02, (e) e (f) faces internas do eletrodo 03, (g) face interna do eletrodo 04 e (h) face externa do eletrodo 04.

As Figuras 21(a) e 21(h) apresentam as superfícies externas dos eletrodos 01 e 04, respectivamente. Nelas observa-se a presença de corrosão localizada (*pitting*) na superfície dos eletrodos. Já nas Figuras 21(b) a 21(g), que apresentam as superfícies internas dos eletrodos 01, 02, 03 e 04, observa-se corrosão generalizada dos eletrodos de alumínio. Este mesmo resultado de análise foi relatado por Smoczynski, Muncka e Pierozynski (2013) no tratamento de efluentes da indústria de laticínios utilizando eletrodos de alumínio. Esse comportamento corrobora com os resultados de perda de massa obtidos para o experimento ECO, apresentados na Figura 18. Os eletrodos 01 e 04 apresentaram menor perda de massa em relação aos eletrodos 02 e 03. Observa-se que ocorre interação efetiva entre as condições de pH e constituintes do efluente que está sendo tratado e as duas faces dos eletrodos 02 e 03 e as faces internas dos eletrodos 01 e 04, conforme Figuras 21(b) a 21(g), ocorrendo a corrosão generalizada destas faces. Já nas faces das extremidades externas dos eletrodos 01 e 04, conforme Figuras 21(a) e 21(h), ocorre a corrosão localizada.

Para este comportamento ficar mais evidente, a Figura 22 apresenta o eletrodo 01 com aumento de 100 vezes. Na Figura 22(a) observa-se a face externa deste eletrodo, enquanto que na Figura 22(b) é apresentada a face interna deste mesmo eletrodo, para efeitos de comparação.

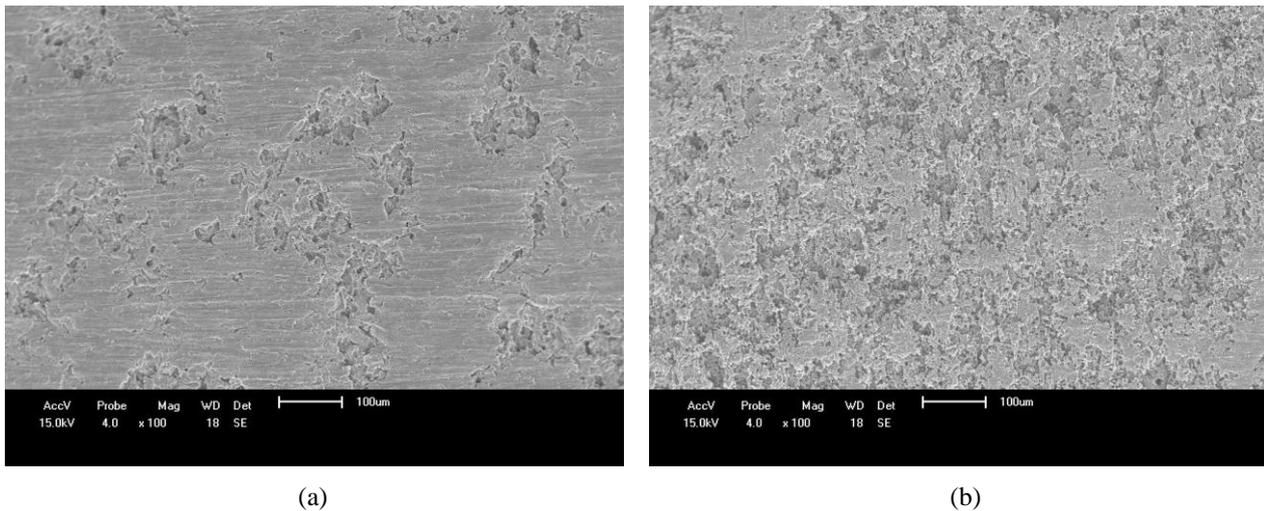


Figura 22. Resultados de MEV da superfície do eletrodo de alumínio 01 utilizado no experimento ECO, com aumento de 100 vezes: (a) face externa do eletrodo 01 e (b) face interna do eletrodo 01.

A Figura 23 apresenta o aspecto da superfície dos eletrodos de alumínio nos locais onde ocorreu dissolução do metal, com aumento de 1.000 vezes e 2.000 vezes, conforme Figura 23(a) e 23(b), respectivamente.

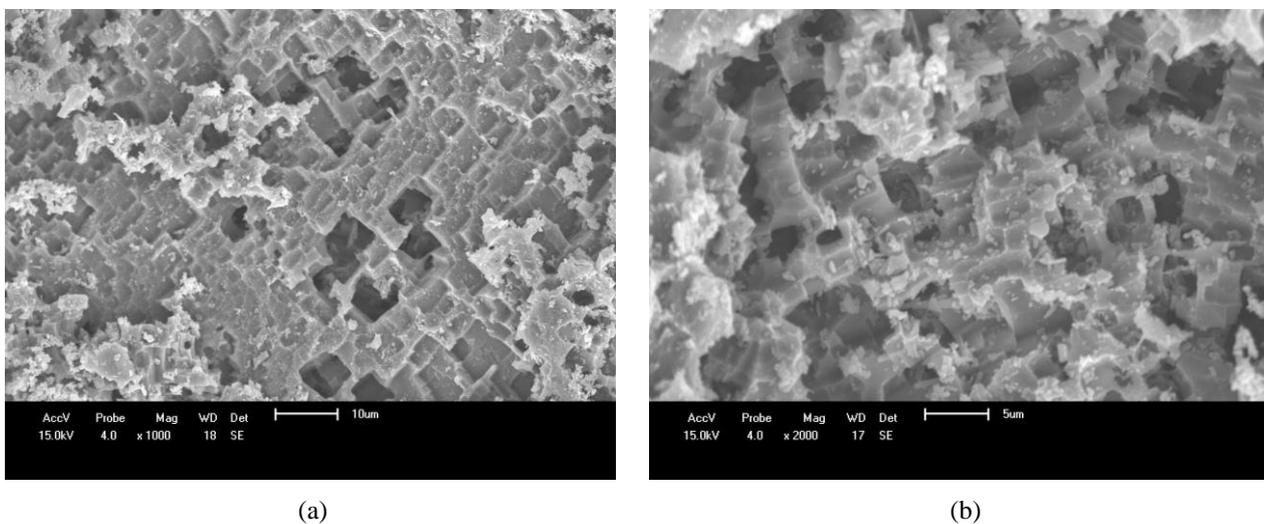


Figura 23. Resultados de MEV da superfície dos eletrodos de alumínio utilizados no experimento ECO, numa região onde ocorreu dissolução do metal: (a) aumento de 1.000 vezes e (b) aumento de 2.000 vezes.

Na Figura 23 visualiza-se o aspecto característico da corrosão por *pitting* do alumínio. Este mesmo aspecto foi relatado por Mouedhen *et al.* (2008), que investigou o comportamento dos eletrodos de alumínio no processo de eletrocoagulação.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para determinar qualitativamente os elementos químicos presentes na superfície dos eletrodos de alumínio

utilizados no experimento ECO. A Figura 24 apresenta o resultado para a superfície do eletrodo 01, em uma região onde não houve dissolução do metal da superfície. Observa-se a presença de alumínio e oxigênio, comprovando a existência de óxido de alumínio sobre a superfície do eletrodo. O elemento ouro é proveniente da deposição deste durante o preparo da amostra.

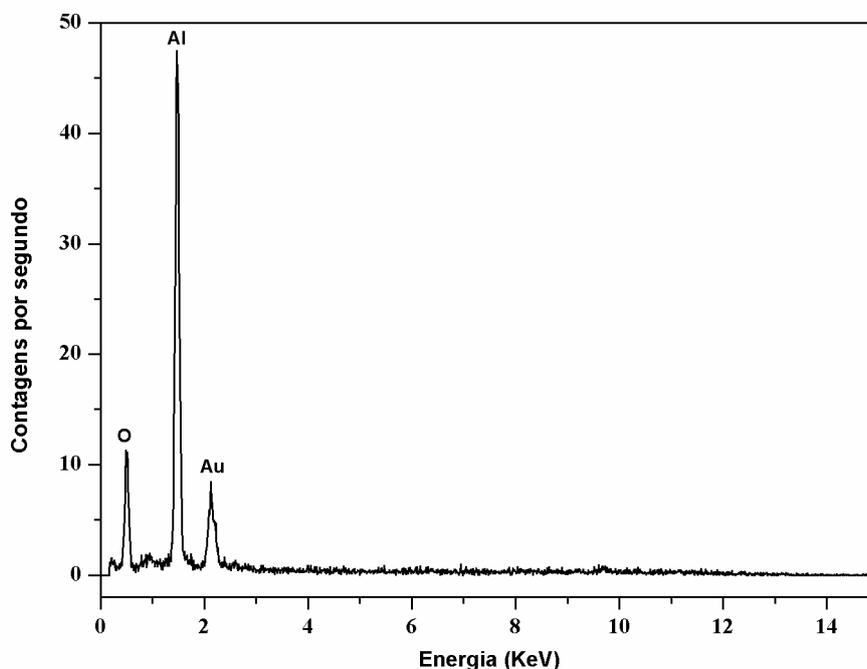


Figura 24. Resultado de EDS para a superfície do eletrodo 01, em uma região onde não houve dissolução do metal da superfície.

A Figura 25 apresenta o resultado de EDS para uma região da superfície do eletrodo 01 onde não houve dissolução desta e onde observou-se a existência de algumas partículas de forma circulares sobre a superfície. Os elementos presentes nessa partícula são alumínio, oxigênio e cobre. O silício detectado é provavelmente proveniente das lixas utilizadas para limpeza dos eletrodos. Desta forma, evidenciou-se a presença de cobre depositado na superfície dos eletrodos de alumínio.

A Figura 26 apresenta o resultado de EDS para uma partícula localizada no interior de uma região do eletrodo 01 onde observou-se dissolução do metal da superfície. Nesta situação observou-se a presença de alumínio, oxigênio e cobre. Da mesma forma que o obtido na Figura 25, constatou-se a presença de cobre depositado nos pites dos eletrodos de alumínio, sob a forma provável de óxidos de cobre (CuO). Este composto também foi observado por Pombo e Dutra (2008) no estudo sobre a eletrorecuperação do cobre a partir de soluções contendo cianeto.

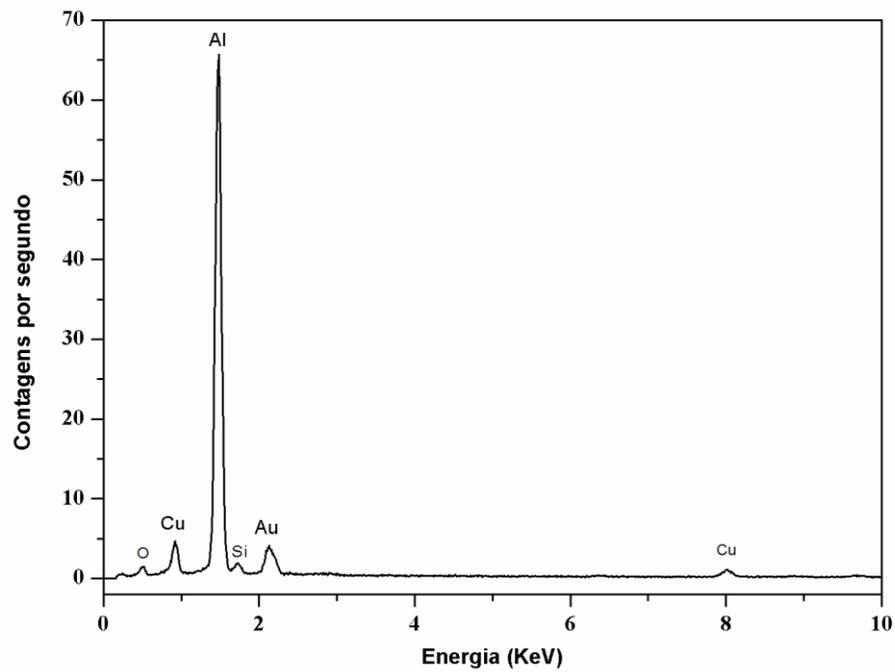


Figura 25. Resultado de EDS para uma região da superfície do eletrodo 01 onde não houve dissolução da superfície e observou-se a existência de algumas partículas de forma circulares sobre esta.

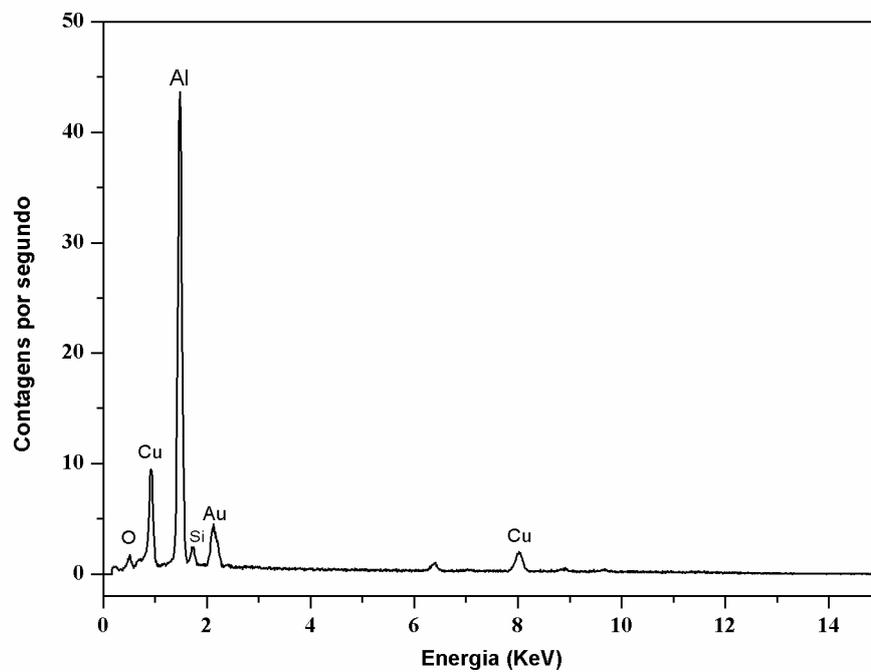


Figura 26. Resultado de EDS para uma partícula localizada no interior de uma região do eletrodo 01 onde observou-se dissolução do metal da superfície.

5.8 Avaliação eletroquímica dos eletrodos de alumínio

A Figura 27 apresenta as curvas de polarização potenciostáticas obtidas nos ensaios eletroquímicos.

As curvas de polarização potenciostáticas nas três situações testadas apresentam regiões catódicas e anódicas bem definidas.

O potencial de corrosão para a curva de polarização sem a adição de NaCl situou-se em torno de $-0,93 V_{(ECS)}$. Já as curvas de polarização potenciostáticas com a adição de $0,1 \text{ g/L}$ e $5,0 \text{ g/L}$ de NaCl apresentaram potencial de corrosão em torno de $-0,88 V_{(ECS)}$.

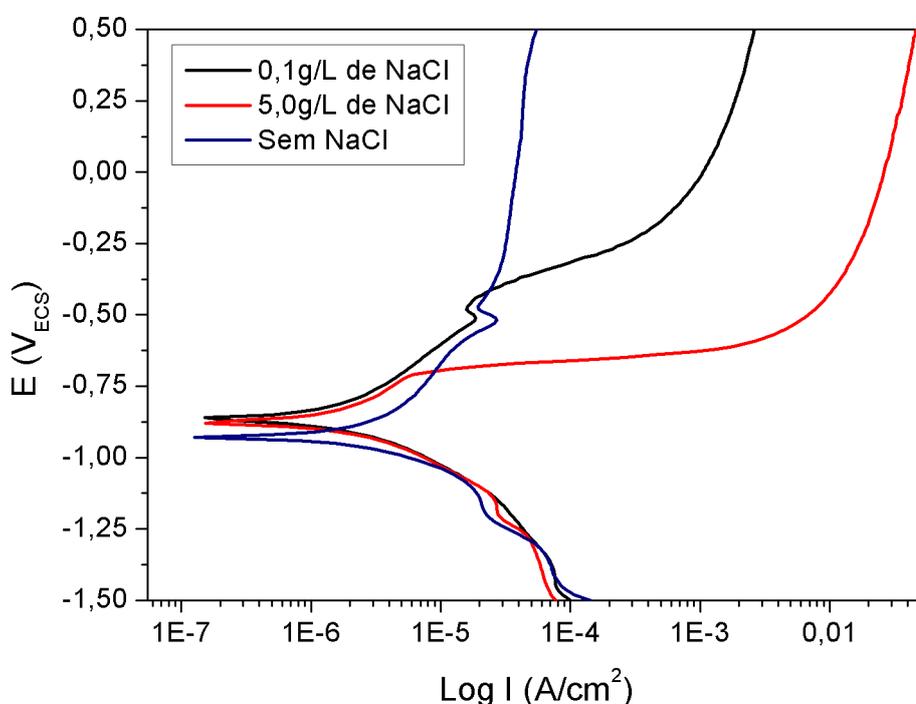


Figura 27. Resultados das curvas de polarização potenciostáticas obtidas para o efluente galvanico cianídrico em estudo nas três condições testadas: sem a adição de NaCl, com a adição de $0,1 \text{ g/L}$ de NaCl e com a adição de $5,0 \text{ g/L}$ de NaCl.

A curva de polarização sem a adição de NaCl apresentou densidade de corrente limite anódica definida em torno de $5,2 \times 10^{-5} A/cm^2$. A curva de polarização com a adição de $0,1 \text{ g/L}$ de NaCl apresentou densidade de corrente limite anódica em torno de $2,5 \times 10^{-3} A/cm^2$. A curva de polarização potenciostática com a adição de $5,0 \text{ g/L}$ NaCl apresentou uma dissolução anódica mais intensa em relação às outras duas, apresentando densidade de corrente limite anódica definida, podendo-se estimar em torno de $4,6 \times 10^{-2} A/cm^2$.

Note-se que os resultados acima estão de acordo com os relatados por Mouedhen *et al.* (2008) relacionados com a resistência à corrosão dos eletrodos de alumínio em diferentes meios, especialmente na presença de halogênios. Sabe-se que a superfície dos eletrodos de alumínio é coberta espontaneamente por uma camada passiva protetora. Esta camada é rapidamente dissociada na presença de soluções contendo íons Cl^- ou quando polarizada anodicamente, provocando a corrosão do alumínio. Desta forma, observou-se que quando adicionado o eletrólito suporte NaCl ao efluente galvânico cianídrico em estudo, houve maior dissolução anódica dos eletrodos de alumínio em relação a situação sem a adição do NaCl. Esta dissolução anódica apresentou-se mais intensa quando adicionada 5,0 g/L de NaCl, em relação à adição de 0,1 g/L de NaCl.

Estes resultados eletroquímicos corroboram com resultados apresentados no item 5.2.2 deste trabalho. Quanto maior a quantidade de NaCl adicionada ao efluente galvânico cianídrico, maior a condutividade deste e maior a dissolução anódica dos eletrodos de alumínio, permitindo uma maior densidade de corrente no circuito e, conseqüentemente, requerendo um menor potencial aplicado para gerar a corrente desejada.

5.9 Caracterização do lodo galvânico gerado no processo de EC pelas técnicas de DRX e FTIR

5.9.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 28 ilustra o difratograma de Raios X da Amostra S e as fases cristalinas identificadas. Salienta-se que a amostra S foi gerada num experimento executado sob as mesmas condições do experimento ECO, porém sem a adição de cianeto e cobre.

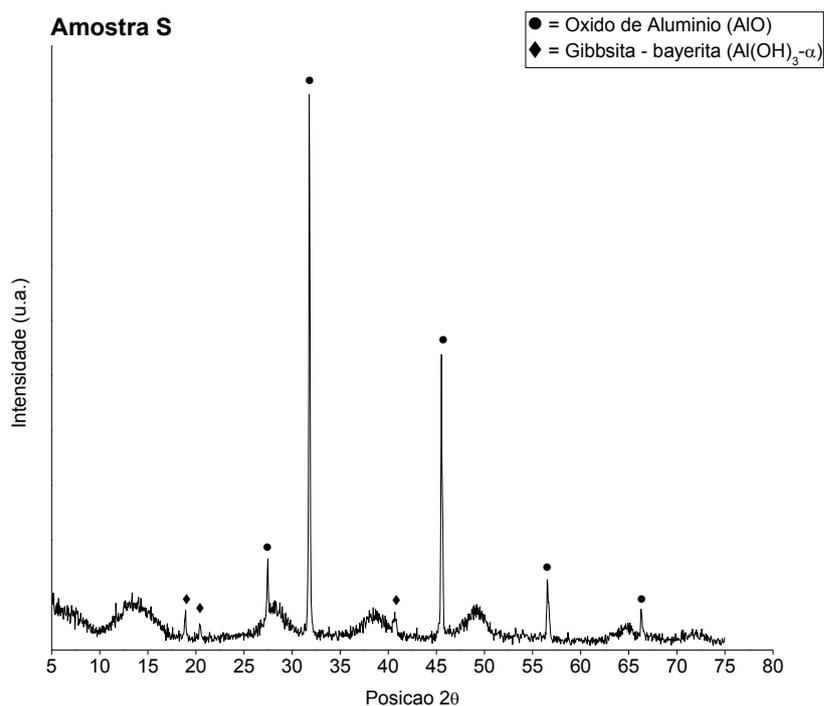


Figura 28. Difratoograma de Raios X da amostra S.

A Figura 29 ilustra o difratograma de Raios X da amostra S, bem como os padrões cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) 01-075-0278 (AlO) e 00-015-0136 (Al(OH)₃) utilizados para a identificação das fases presentes.

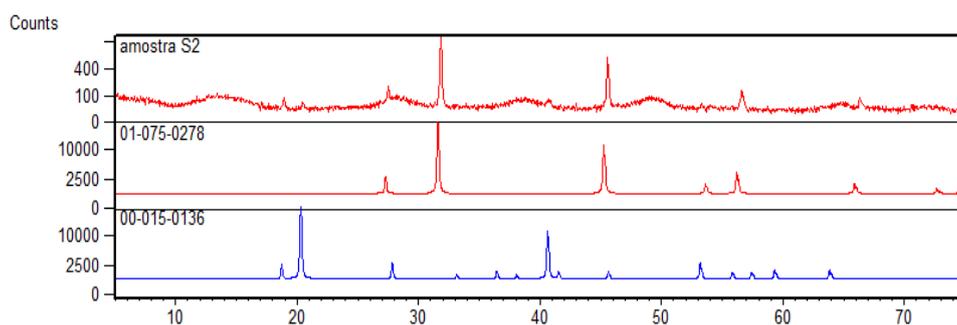


Figura 29. Difratoograma de Raios X da amostra S e dos padrões cristalográficos ICSD 01-075-0278 e 00-015-0136 utilizados para a identificação das fases presentes.

A Figura 30 ilustra o difratograma de Raios X da amostra ECO e as fases cristalinas identificadas.

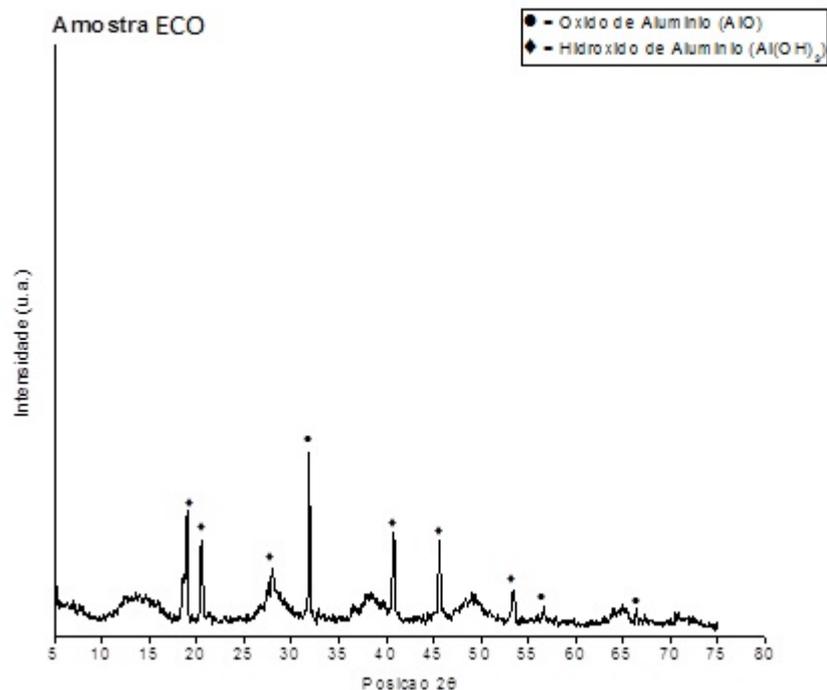


Figura 30. Difratoograma de Raios X da amostra ECO.

A Figura 31 ilustra o difratograma de Raios X da amostra ECO, bem como os padrões cristalográficos ICSD 01-075-0278 (Al₂O₃) e 01-077-0114 (Al(OH)₃) utilizados para a identificação das fases presentes.

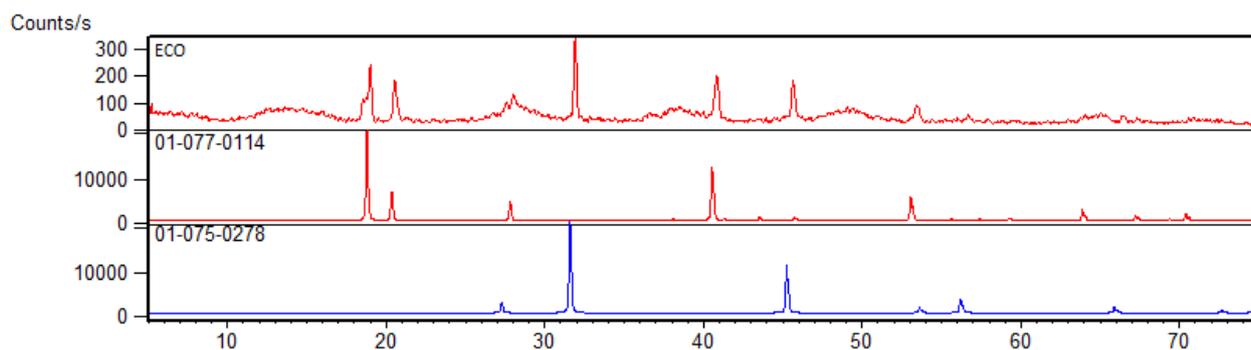


Figura 31. Difratoograma de Raios X da amostra ECO e dos padrões cristalográficos ICSD 01-075-0278 e 01-077-0114 utilizados para a identificação das fases presentes.

Conforme resultados apresentados observou-se picos de difração característicos de óxidos e hidróxidos de alumínio. Na amostra ECO identificou-se como estrutura provável o hidróxido de alumínio (Al(OH)₃). Já na amostra S identificou-se o hidróxido de alumínio como bayerita (α -Al(OH)₃), uma das formas minerais do hidróxido de alumínio. Este mesmo composto foi detectado por Drouiche *et al.* (2009) que aplicou a EC para o tratamento de efluentes da indústria

fotovoltaica. Conforme o esperado, através das análises de DRX foi possível evidenciar a formação de agentes coagulantes na forma de hidróxidos de alumínio no processo de EC em estudo.

5.9.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 32 apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras ECO e S.

Em ambos os espectros observou-se bandas próximas a 3549, 3465 e 3101 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento do grupamento hidroxila (OH^-). Isto comprova e corrobora com os resultados de DRX apresentados, indicando que a forma predominante dos compostos formados durante a EC foram os hidróxidos (AL-ANI E LI, 2012; AOUDJ *et al.*, 2010; MOUSSAVI, MAJIDI E FARZADKIA, 2011).

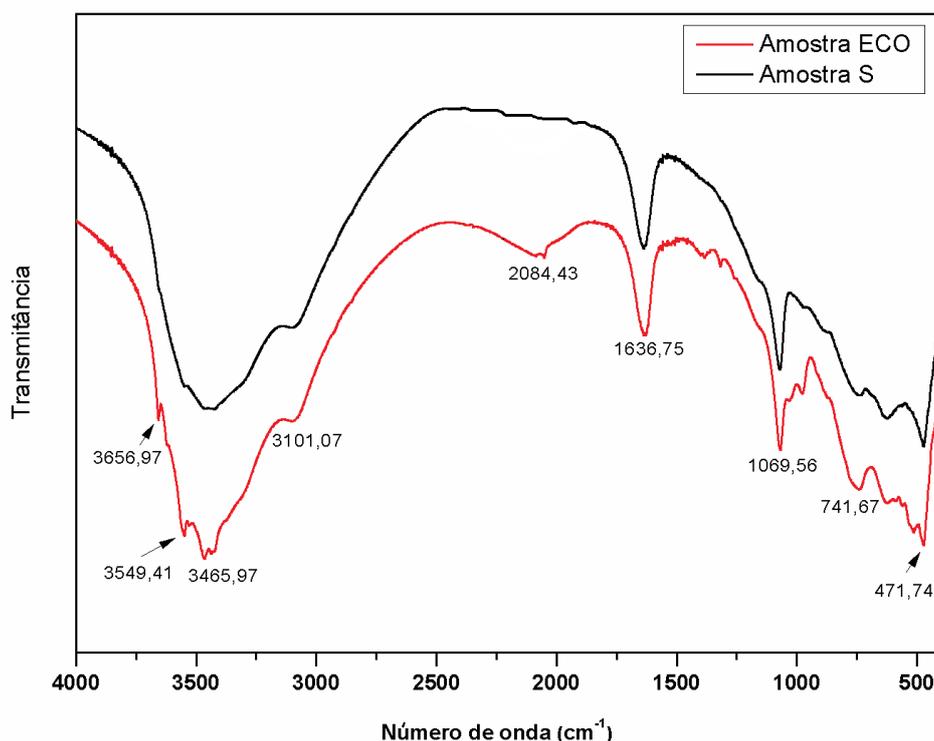


Figura 32. Resultados da análise de FTIR das amostras ECO e S.

A banda localizada em torno de 1.636 cm^{-1} foi atribuída por Agouborde e Navia (2009) à presença de metais pesados, neste estudo relacionada à presença de cobre, níquel e zinco. Drouiche *et al.* (2009) relataram que a banda localizada em torno de 1069 cm^{-1} pode ser relacionada a presença da ligação do tipo Al-O-H. Já a banda em cerca de 741 cm^{-1} pode ser

atribuída para o alongamento do Al-OH. As bandas de absorção características da ligação M-O, onde M representa um íon metálico, foram identificados entre 410 e 610 cm^{-1} por Ardelean, Cora e Rusu (2008), compreendendo a banda localizada em aproximadamente 471 cm^{-1} . Esta banda de 471 cm^{-1} corrobora com os resultados de DRX das duas amostras, onde detectou-se a presença de óxido de alumínio, AlO, no lodo galvânico gerado.

Pode ser observada no espectro da amostra ECO a aparição de uma nova banda em relação ao espectro da amostra S, situada em torno de 2084 cm^{-1} . Esta banda geralmente é atribuída às ligações triplas ($\text{C}\equiv\text{N}$) e duplas ($-\text{C}=\text{N}$), configurando deformações axiais de compostos como cianetos, cianatos, isocianatos, tiocianatos e isotiocianatos (BOUCHET-FABRE *et al.*, 2005; SILVERSTEIN, WEBSTER E KIEMLE, 2006). Nos estudos de eletrocoagulação realizados por Moussavi, Majidi e Farzadkia (2011) a banda observada no espectro de FTIR com número de onda de cerca de 2068 cm^{-1} foi atribuída ao cianeto de ferro, Fe-CN, precipitado.

Conclui-se que as bandas observadas em 2084 e 1636 são decorrentes da adsorção destes compostos, sendo cianetos, cianatos e íons metálicos, respectivamente, nos agentes coagulantes de hidróxido de alumínio formados durante o processo de EC.

5.8.3 Mecanismos de remoção

Atribui-se os resultados de remoção dos contaminantes obtidos neste estudo à sinergia de alguns mecanismos: a formação de agentes coagulantes por oxidação eletrolítica do ânodo, conforme reação química 28; desestabilização dos contaminantes e partículas em suspensão causada pela presença do agente coagulante e, simultaneamente, oxidação eletrolítica dos complexos cianídricos metálicos presentes no efluente em função da diferença de potencial aplicado entre os eletrodos, conforme reação de redução 12. Neste caso, os metais dissociados são reduzidos no cátodo e o cianeto livre liberado fica disponível para oxidar à cianato, que se dá pela formação de Cl_2 no ânodo, em virtude da presença de NaCl no meio reacional, provavelmente também ocorrendo a geração de hipoclorito no ânodo. Posteriormente, tem-se a agregação das fases desestabilizadas e/ou dissociadas e, compostos reduzidos ou oxidados com os compostos de hidróxido de alumínio para formar os flocos.

A análise dos resultados de FTIR apontam a oxidação do cianeto livre à cianato, já que este composto foi encontrado no lodo galvânico gerado no experimento ECO, assim como foi detectada uma banda que caracteriza a presença de metais pesados. Esses resultados corroboram com os autores Dutra, Rocha e Pombo (2008) e Parga *et al.* (2013) que reportam que o mecanismo de remoção do cianeto total ocorreu eletroliticamente, através da oxidação do cianeto à cianato, ocasionada pela geração de hipoclorito no anodo. Os resultados de FTIR também podem indicar a

presença de cianeto livre no lodo galvânico gerado no experimento ECO. Moussavi, Majidi e Farzadkia (2011) mostraram em seu estudo outra interpretação para o mecanismo da remoção total de cianeto livre, no qual a formação de precipitados de hidróxidos de ferro, resultantes da oxidação dos eletrodos de ferro e o enredamento dos íons cianeto nos poros destes hidróxidos formados.

Quanto aos íons cobre liberados dos complexos cianídricos de cobre, sugere-se que uma parte foi reduzida sobre a superfície do cátodo em função do potencial aplicado, conforme resultados de EDS apresentados nas Figuras 25 e 26. Devido à inversão de polaridade dos eletrodos, algumas partículas de cobre depositadas, na forma de cobre metálico, Cu, ou óxido de cobre, CuO, podem ter sido “liberadas” das superfícies dos eletrodos. Algumas destas partículas podem ter sido adsorvidas pelos hidróxidos de alumínio e posteriormente flotadas, conforme detecção no lodo galvânico nas análises de FTIR, correspondentes à banda dos metais pesados. Outra parte destas partículas pode ter permanecido no efluente tratado e assim, aumentado a quantidade final de íons cobre neste.

Também, outra parte deste cobre liberado dos complexos cianídricos pode ter permanecido no efluente final na forma de Cu^{1+} em função da oxidação do complexo cianídrico de cobre com a formação de cianato (CNO^-) conforme reação química 7, na presença de hipoclorito. Segundo Dutra, Rocha e Pombo (2008), quanto mais negativo é o potencial catódico, mais eficiente é o processo de oxidação eletrolítica do complexo cianídrico de cobre, diminuindo, por conseguinte, a oxidação deste por meio do hipoclorito formado devido à presença de NaCl no efluente.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- a) através das análises estatísticas realizadas, obteve-se as maiores porcentagens de remoção dos contaminantes cianeto total e íons metálicos níquel, cobre e zinco em diferentes experimentos de EC, portanto, sob diferentes condições experimentais. Com o intuito de otimizar o processo em estudo e definir os parâmetros de operação de um experimento no qual se obtivesse remoções apreciáveis de todos os contaminantes, utilizou-se a função *desirability*, obtendo-se os seguintes resultados, para o experimento de ECO: tempo de eletrólise de 30 minutos, quantidade de NaCl de 5,0 g/L, distância entre eletrodos de 1,0 cm, área dos eletrodos de 104,0 cm²/L e densidade de corrente aplicada de 8,0 mA/cm². Com estes parâmetros de operação obteve-se os seguintes resultados de remoção: 99,55% de cianeto total, 22,49% de íons níquel, 52,66% de íons cobre e 100% de íons zinco;
- b) no experimento ECO, o processo de eletrocoagulação mostrou-se eficiente em relação aos parâmetros de turbidez (0,10 NTU), SST (<0,10 mg/L), DQO (77,00 mgO₂/L), pH (8,74) e, remoção de zinco (n.d. <0,034 mg/L), obtendo valores passíveis de descarte do efluente tratado. Para os parâmetros de cianeto total (0,30 mg/L) e íons cobre (21,60 mg/L) e níquel (1,33 mg/L), os resultados obtidos não satisfazem os padrões de emissão exigidos para descarte.
- c) para o experimento ECO, sob as condições ótimas de operação do processo em estudo, o pH final do efluente após o tratamento de EC apresentou-se próximo a 9,0;
- d) quanto maior a perda de massa dos eletrodos de alumínio, maior a quantidade de íons alumínio remanescentes no efluente tratado. Para o experimento ECO, obteve-se 8,50 mg/L de íons alumínio, sendo este resultado passível de descarte;
- e) com a utilização do inversor de pólos no experimento ECO obteve-se 20,00% de aumento de eficiência para a remoção de cianeto total e íons níquel e cobre, em relação a execução deste mesmo experimento sem a utilização do inversor de pólos. Para a remoção de íons zinco, obteve-se porcentagens de remoção próximas em ambos os experimentos;
- f) as porcentagens de remoção dos parâmetros de cianeto total e íons zinco foram semelhantes no experimento ECO, utilizando-se o método da EC, e no experimento CLO, utilizando-se o método de cloração alcalina. Os resultados de remoção dos íons níquel e cobre foram superiores no experimento CLO, em torno de 70,00% e 40,00%, respectivamente, em relação ao experimento ECO. Porém, o experimento ECO apresentou redução de aproximadamente 76,13% na quantidade de lodo galvânico gerado, em relação ao experimento CLO.
- g) os resultados de análise de MEV mostraram que as faces externas dos eletrodos de alumínio sofreram corrosão localizada (*pitting*), enquanto que as faces internas sofreram corrosão

generalizada. Os resultados de análise de EDS apontaram a presença de óxido de alumínio sobre a superfície dos eletrodos de alumínio. Também verificou-se depósitos de cobre sobre a superfície dos eletrodos de alumínio, tanto nas regiões com a dissolução do metal quanto nas regiões que não apresentaram dissolução.

h) os resultados eletroquímicos de curvas de polarização potencioestáticas mostraram que quanto maior a quantidade de NaCl adicionada ao efluente galvânico estudado, maior a condutividade deste eletrólito, maior a dissolução anódica dos eletrodos de alumínio, maior a densidade de corrente obtida no circuito e, conseqüentemente, menor o potencial necessário a ser aplicado para gerar a corrente desejada.

i) os resultados das análises de DRX e FT-IR confirmaram a presença de agentes coagulantes na forma de hidróxidos de alumínio no lodo galvânico gerado no processo de EC em estudo. Os resultados de FT-IR apresentaram bandas características da presença de metais pesados (neste caso, íons cobre, níquel e zinco) bem como cianeto e cianato no lodo galvânico. Desta forma, atribui-se os resultados de remoção dos contaminantes obtidos neste estudo à sinergia de alguns mecanismos: a formação de agentes coagulantes por oxidação eletrolítica do ânodo; desestabilização dos contaminantes e partículas em suspensão causada pela presença do agente coagulante e, simultaneamente, oxidação eletrolítica dos complexos cianídricos metálicos presentes no efluente em função da diferença de potencial aplicado entre os eletrodos. Posteriormente, tem-se a agregação das fases desestabilizadas e/ou dissociadas e, compostos reduzidos ou oxidados com os compostos de hidróxido de alumínio para formar os flocos, sendo estes flotados em razão das bolhas de gases formadas durante o processo de EC.

O processo de eletrocoagulação em estudo mostrou-se eficiente para a remoção de contaminantes de efluentes galvânicos cianídricos e obteve alguns parâmetros finais passíveis de descarte. Quanto aos parâmetros específicos de cianeto total e íons níquel e cobre, sugere-se a utilização de métodos de polimento como complemento ao processo estudado, sendo que a eletrocoagulação, nestes casos, pode ser utilizada como um pré-tratamento, já que apresentou remoção de todos os parâmetros avaliados. Desta forma, o processo de EC pode ser utilizado para o tratamento de efluentes galvânicos cianídricos gerados pela indústria, desde que, sejam realizadas adequações nas condições operacionais especificamente para o efluente a ser tratado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a influência da adição de cloreto de sódio na remoção do cianeto total e dos íons metálicos cobre, níquel e zinco, através da realização de um experimento de eletrocoagulação sem a adição deste. Comparar, por exemplo, os resultados de remoção do experimento ECO com os resultados obtidos para um experimento sob as mesmas condições operacionais do experimento ECO, porém sem a adição do NaCl.

REFERÊNCIAS

- AGOUBORDE, L.; NAVIA, R. Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. **Journal of Hazardous Materials**, n. 167, p. 536–544, 2009.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O. Eletrolito Suporte e suas Múltiplas Funções em Processos de Eletrodo. **Química Nova**, v. 57, n. 5, p. 813-817, 2004.
- AKBAL, F.; CAMC, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, n. 269, p. 214-222, 2011.
- AKCIL, A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. **Biotechnology Advances**, n. 21, p. 501– 511, 2003.
- ALCOA. **Boletom Técnico: Chapas**. ALCOA, 2011. 8 p. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/chapas_e_folhas/chapas.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2014.
- AL-ANI, Y.; LI, Y. Degradation of C.I. Reactive Blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel Al(OH)₃-polyacrylamide hybrid polymer. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. 43, p. 942–947, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22.ed. Denver: A. D. Eaton, E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Clesceri, 2012.
- AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containig dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing**, n. 49, p. 1176-1182, 2010.
- ARDELEAN, I.; CORA, S.; RUSU, D. EPR and FT-IR spectroscopic studies of Bi₂O₃-B₂O₃-CuO glasses. **Physica B**, n.403, p. 3682– 3685, 2008.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026p.
- BERNARDES, A. M.; SCHNEIDER, V. E. **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica**. Porto Alegre: SENAI, 2000. 62 p.
- BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; GEROLA, A. P.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. **Journal of Hazardous Materials**, n. 160, p.135-141, 2008.
- BOTZ, M. M.; MUDDER, T. I.; AKCIL, A. U. Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes. In: ADAMS, M. D. (Ed). **Developments in Mineral Processing**. Elsevier B.V., 2005, p. 672-702.

BOUCHET-FABRE, B.; ZELLAMA, K.; GODET, C.; BALLUTAUD, D.; MINÉA, T. Comparative study of the structure of a-CN_x and a-CN_x:H films using NEXAFS, XPS and FT-IR analysis. **Thin Solid Films**, n. 482, p. 156–166, 2005.

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

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 13 Maio 2011.

BUTLER, E.; HUNG, Y.; YEH, R.; AL AHMAD, M.S. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. **Water**, n. 3, p. 495-525, 2011.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003. 260 p.

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

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, n. 57, p. 2449-2455, 2002.

CHENG, H.; XU, W.; LIU, J.; WANG, H.; HE, Y.; CHEN, G. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, n. 146, p.385-392, 2006.

CRISPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2004. 96p.

CRISPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

DE MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos, SP: RiMa, 2005. 1 v.

DROUICHE, N.; AUODJ, S.; HECINI, M.; GHAF FOUR, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. **Journal of Hazardous Materials**, n. 169, p. 65-69, 2009.

DUTRA, A. J. B.; ROCHA, G. P.; POMBO, F.R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, n. 152, p. 648-655, 2008.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, n. 90, p. 1663-1679, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GURBUZ, F.; CIFTCI, H.; AKCIL, A. Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*. **Journal of Hazardous Materials**, n. 162, p. 74-79, 2009.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 803.

HASSANI, G.; NASSERI, S.; GHARIBI, H. Removal of cyanide by electrocoagulation process. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, n. 6, p. 625-634, 2011.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELE, C.A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, n. 59, p. 355-367, 2005.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELE, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces**, n. 211, p. 233-248, 2002.

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

KOTZ, J. C.; TREICHEL JÚNIOR, P. **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Thomson, 2005. v. 1.

KUYUCAK, N.; AKCIL, A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. **Minerals Engineering**, n. 50–51, p.13–29, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Átomo, 2005. 444 p.

MARSDEN, J. O.; HOUSE, C. L. **The Chemistry of Gold Extraction**. 2.ed. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006.

MARTINS, D. F. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 142f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

METCALF AND EDDY; TCHOBANOGLIOUS, George.; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819p.

MILTZAREK, G. L. **Estudo sobre reutilização dos cianetos empregados no tratamento de minério aurífero por meio de soluções sintéticas e efluentes da cianetação**. 2000. 100f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 2005, 697 p.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. P.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, n. 150, p. 124-135, 2008.

MOUSSAVI, G.; MAJIDI, F.; FARZADKIA, M. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. **Desalination**, n. 280, p. 127-133, 2011.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 1974. 3 v.

PARGA, J. R.; MUNIVE G. T.; VALENZUELA, J. L.; VAZQUEZ, V. V.; ZAMARRIPA, G. G. Copper recovery from barren cyanide solution by using electrocoagulation iron process. **Advances in Chemical Engineering and Science**, n. 3, p. 150-156, 2013.

PHALAKORNKULE, C.; SUKKASEM, P.; MUTCHIMSATTHA, C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 35, p. 934-943, 2010.

PERTILE, T. S.; BIRRIEL, E. J. Corrosion resistance of investment casting samples of CF8 stainless steel in different passivation conditions. **Materials and Corrosion**, published online: 12 sep. 2013, DOI: 10.1002/maco.201307161.

POMBO, F. R.; DUTRA, A. J. B. Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos gerados por unidade de galvanoplastia. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 418-428, 2008.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução N° 128 de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul**, 07 dez. 2006.

SILVA, G. P.; FREIRE, N.S.; MATOS, D. E.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, n. 1, v. 29, p. 15-19, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. xiv, 490 p.

SMOCZYNSKI, L.; MUNSKA, K.; PIEROZYNSKI, B. Electrocoagulation of synthetic dairy wastewater. **Water Science & Technology**, n. 67.2, p. 404-409, 2013.

SOLAK, M.; KILIÇ, M.; YAZICI, H.; SENCAN, A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. **Journal of Hazardous Materials**, n. 172, p. 345-352, 2009.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; 1).

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 135f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

VLYSSIDES, A. G.; ISRAILIDES, C. J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p.147-152, 1997.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. **Desalination**, n. 261, p. 186-190, 2010.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge setting characteristics. **Separation and Purification Technology**, n. 69, p. 29-36, 2009.

WIENDL, W. G.; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 1998. 367 p.

APÊNDICE A – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO TOTAL E CIANETO LIVRE

Avaliou-se que uma amostra de água de lavagem proveniente da indústria galvânica possuía em torno de 50 mg/L de cobre (C2).

Para preparar 1 litro da solução concentrada a base da CuCN e KCN, estabeleceu-se que alíquotas de 15 ml (V1) seriam utilizadas para preparar 4 litros (V2) da solução sintética. Desta forma, pode-se calcular a concentração da solução concentrada (C1) através da equação 1:

$$C1.V1 = C2.V2 \quad (1)$$

Sendo:

C1 = concentração de cobre da solução concentrada (mg/L)

V1 = volume da alíquota (L)

C2 = concentração de cobre na solução sintética (mg/L)

V2 = volume da solução sintética (L)

Assim, C1 = 13.333,3 mg/L ou 13,33 g/L.

Como,



Foram necessárias 18,78 g/L de CuCN para gerar 13,33 g/L de cobre.

Para o cálculo da quantidade de KCN para complexar o CuCN utilizou-se o método utilizado na indústria galvânica: 1,45 g de KCN para cada grama de CuCN + 12g/L de KCN para cada 60 gramas de CuCN. Obtivemos como resultado a quantidade de 30,98 g de KCN.

Da reação química 1, obteve-se 5,45 g/L de CN⁻.

Como,



Da reação química 2, obteve-se 12,38 g/L de CN⁻, resultando em 17,83 g/L de CN⁻ na solução concentrada (C3).

Assim, a concentração total de cianeto na solução sintética (C4) foi calculada, conforme equação 2:

$$C3.V1 = C4.V2$$

Sendo:

C3 = concentração de cianeto total na solução concentrada (mg/L)

V1 = volume da alíquota (L)

C_4 = concentração de cianeto total na solução sintética (mg/L)

V_2 = volume da solução sintética (L)

Obteve-se, $C_4 = 66,86$ mg/L de cianeto total.

Acredita-se que a reação química 3 de complexação do cobre tenha ocorrido, em função do pH da solução sintética e do diagrama apresentado na Figura 8:



Para reagir com 18,78 g de CuCN são necessárias 27,28 g de KCN. Conforme descrito anteriormente, foram adicionadas a solução concentrada 30,98 g de KCN. Desta forma, 3,70 g de KCN estariam em solução sem sofrer a complexação com o cobre.

Conforme reação química 2, 1,48 g/L estariam na forma de cianeto livre CN^- na solução concentrada (C_5). Assim, pode-se calcular a concentração de cianeto livre na solução sintética (C_6).

$$C_5.V_1 = C_6.V_2$$

Sendo:

C_5 = concentração de cianeto livre na solução concentrada (mg/L)

V_1 = volume da alíquota (L)

C_6 = concentração de cianeto livre na solução sintética (mg/L)

V_2 = volume da solução sintética (L)

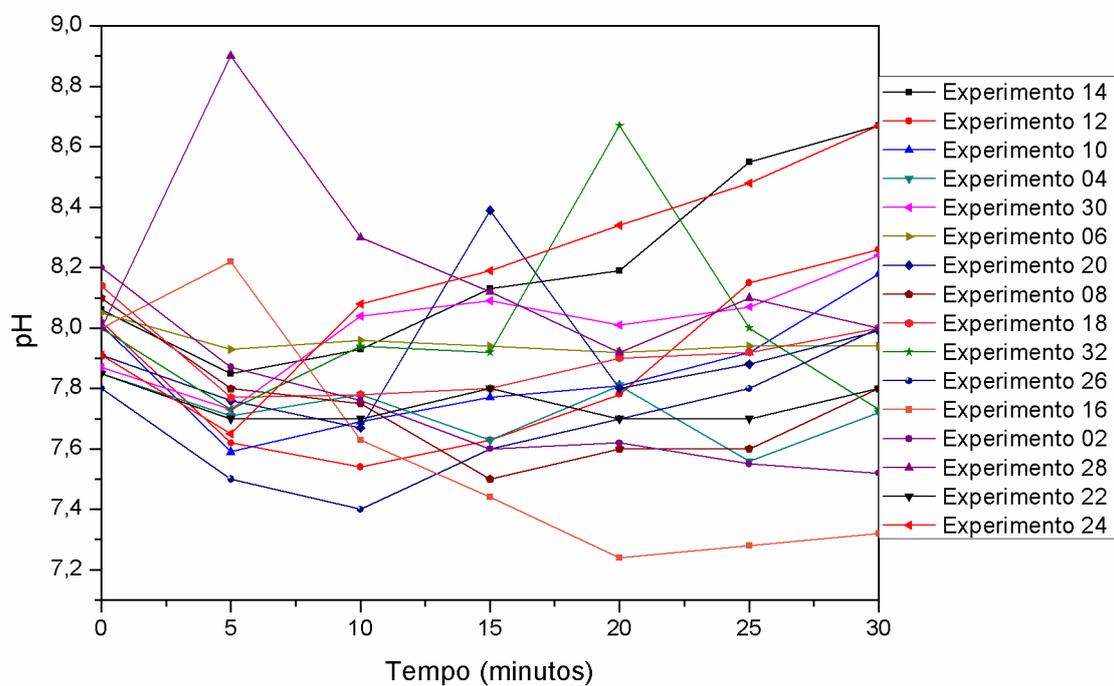
Obteve-se, $C_2 = 5,56$ mg/L de cianeto livre.

Porém, de acordo com as reações química 36 e 37, os íons níquel e zinco em solução podem complexar com o cianeto livre calculado acima.

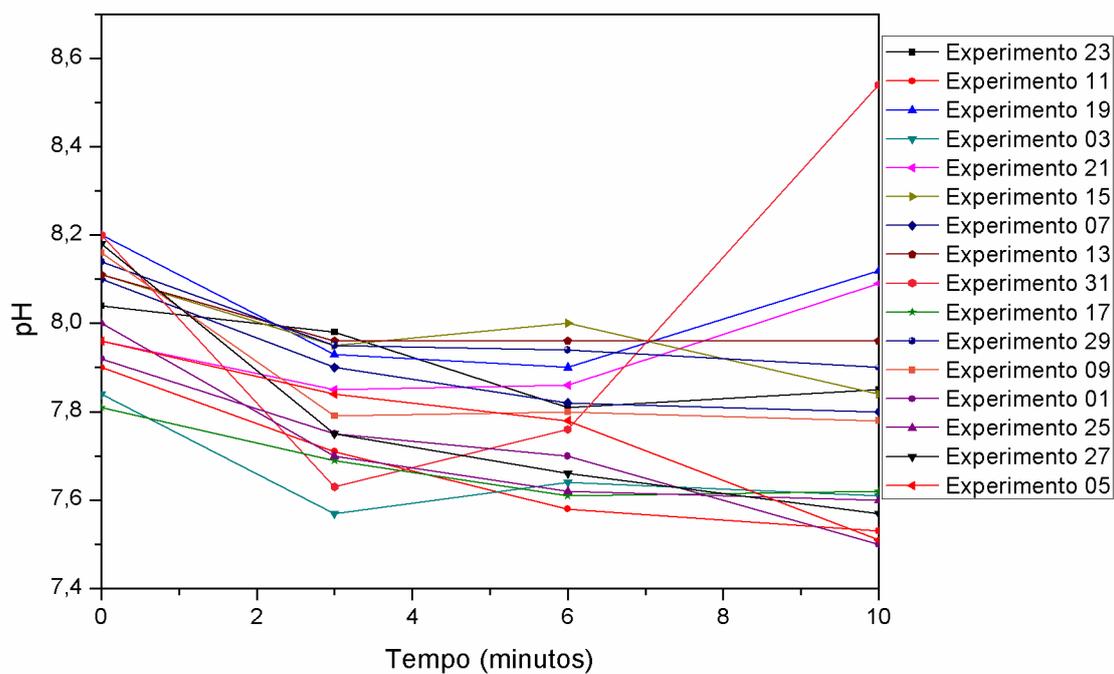
Para reagir com o níquel da solução sintética, na concentração de 2,0 mg/L, são necessários 3,54 mg/L de cianeto livre. Para reagir com o zinco da solução sintética, na concentração de 8,0 mg/L, são necessários 12,72 mg/L de cianeto livre. Como tem-se 2,02 mg/L de cianeto livre remanescente da complexação com o níquel, apenas 1,27 mg/L de zinco estão complexados em solução.

Desta forma, acredita-se que todo o cianeto em solução esteja complexado com os íons metálicos.

APÊNDICE B – MONITORAMENTO DO pH DURANTE OS EXPERIMENTOS DE EC COM DURAÇÃO DE (a) 30 MINUTOS E (b) 10 MINUTOS.



(a)



(b)