



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**



## **Dissertação de Mestrado**

Lucas Prates Fiuza

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA PILOTO PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO METAIS PESADOS  
UTILIZANDO O MÉTODO DA ELETROCOAGULAÇÃO: ANÁLISE DO  
DESEMPENHO DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GERADO**

**Belo Horizonte - MG**

**Mai de 2017**



**Lucas Prates Fiuza**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA PILOTO PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO METAIS PESADOS  
UTILIZANDO O MÉTODO DA ELETROCOAGULAÇÃO: ANÁLISE DO  
DESEMPENHO DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GERADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Reciclagem de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzia Sergina de França Neta

Colaboradora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Cordeiro Silva

**Belo Horizonte**

**Maio de 2017**

Fiuza, Lucas Prates.  
F565d Desenvolvimento e avaliação de uma planta piloto para tratamento de efluentes aquosos contendo metais pesados utilizando o método da eletrocoagulação : análise do desempenho do processo e caracterização do resíduo gerado / Lucas Prates Fiuza. - 2017.  
122 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –

Orientadora: Angela de Mello Ferreira.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.

Bibliografia.

1. Tratamento de efluentes industriais. 2. Resíduos industriais.  
3. Águas residuais. I. Ferreira, Angela de Melo. II. Título.

CDD: 628.5



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

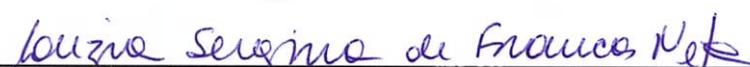
*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA*  
*PILOTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES*  
*AQUOSOS CONTENDO METAIS PESADOS UTILIZANDO*  
*O MÉTODO DA ELETROCOAGULAÇÃO: ANÁLISE DO*  
*DESEMPENHO DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO*  
*DO RESÍDUO GERADO”*

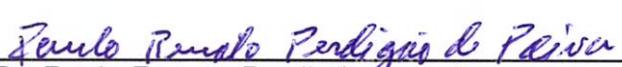
Autor: Lucas Prates Fiuza

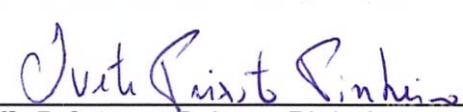
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela de Mello Ferreira (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzia Sêrgina de França Neta (COORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 25 de Maio de 2017.

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha orientadora Angela de Mello Ferreira e à minha coorientadora Luzia Sergina de França Neta pelos trinta meses de pesquisa e ensinamentos.

À Dra. Gabriela Cordeiro Silva por toda a colaboração na reta final do trabalho principalmente no segmento de síntese e caracterização de oxi-hidróxidos de ferro.

À Gabriela Santos Caldeira pelo auxílio nas análises químicas dos resultados.

Ao Departamento de Materiais do CEFET-MG, Departamento de Química da PUC-MG e Centro de Microscopia da UFMG por também colaborarem com as análises químicas e microestruturais das amostras.

À turma do blá e aos amigos Luis Felipe e Bernardo Falcão, companheiros de mestrado nas horas boas e ruins.

À Fapemig pela bolsa de estudos concedida.

## Resumo

Os efluentes contaminados com metais pesados oriundos da agropecuária, mineração e atividades industriais ganham destaque no âmbito do tratamento de efluentes, devido à sua elevada toxicidade. Dentre os vários métodos possíveis para tratar estes efluentes, a eletrocoagulação apresenta-se como uma boa alternativa por ser uma técnica versátil e geradora de menores volumes de resíduos, se comparada a outras técnicas de tratamento. Neste trabalho foi construída uma unidade piloto para tratamento de efluentes contendo metais pesados utilizando a técnica da eletrocoagulação. Parâmetros operacionais foram investigados para avaliação e determinação das condições ideais para o processo, buscando menor COE, menor consumo de eletrodos e melhor floculação do sólido gerado. Os melhores resultados alcançados foram com a utilização de cloreto de sódio como eletrólito e em concentração de 2000mg/L, e utilização de 4 eletrodos. Os ensaios de remoção de metais pesados foram avaliados através da determinação da concentração residual por espectroscopia de absorção atômica. A remoção de zinco e cobre alcançou índices superiores a 93% e 99% respectivamente, suficientes para atingir a concentração permitida para descarte. O sólido obtido nos experimentos foi caracterizado por difratometria de raios X, espectroscopia de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, granulometria à laser e análise de área superficial e de tamanho de cristalito. Observou-se que em todos os ensaios realizados foram obtidos sólidos cristalinos nanoestruturados monofásicos com padrões de difração semelhantes à magnetita, possibilitando estudos futuros para utilização da técnica da eletrocoagulação como rota de síntese deste material. O tamanho médio de partículas encontrado foi entre 18nm e 36nm, o tamanho médio de agregados de partículas obtidas em dispersões foi da ordem de 205nm. O fato do sólido possuir grande área superficial (entre 32,5m<sup>2</sup>/g e 43m<sup>2</sup>/g) e conter íons de metais pesados possibilita ainda o emprego do mesmo em processos de adsorção e catálise, respectivamente.

**Palavras-chave:** tratamento de efluentes, eletrocoagulação, metais pesados, magnetita.

## Abstract

Effluents contaminated with heavy metals from agriculture, mining and industrial activities are highlighted in the waste treatment field due to their high toxicity. Among many possible methods to treat this type of effluent, electrocoagulation is a versatile technique that generates smaller volumes of waste, when compared to other treatment techniques. In this work, a pilot unit for heavy metal effluents treatment using the technique of electrocoagulation was constructed. Operational parameters were investigated for the evaluation and determination of the best conditions for the process, looking for lower operational costs, lower electrodes consumption and better solid flocculation. The best results were with sodium chloride in 2000mg/L concentration, and 4 electrodes (2 pairs). The heavy metal removal tests were evaluated by determining the residual concentration, thus indicating the percentage of removal of these elements by atomic absorption spectroscopy. The zinc and copper removal were higher than 93% and 99%, respectively, sufficient to attain the maximum concentration for discard. The sludge generated by the electrocoagulation process was characterized by X-ray diffractometry, X-ray fluorescence spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, laser granulometry and superficial area analysis. It was noted that all the solids obtained are monophasics and nanostructured, similar to magnetite, allowing future studies about using that procedure for rote synthesis. The average particular size was between 18nm and 36nm, the average particular aggregate size was about 205nm. The large superficial areas of the solids (between 32,5m<sup>2</sup>/g and 43m<sup>2</sup>/g) and the heavy metal presences allow to use them in adsorption and catalysis process, respectively.

**Key words:** waste treatment, electrocoagulation, heavy metals, magnetite.

## Lista de figuras

<b>Figura 1</b> – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o zinco .....	24
<b>Figura 2</b> – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o cobre .....	25
<b>Figura 3</b> – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o níquel .....	26
<b>Figura 4</b> – Fluxo de elétrons na célula eletroquímica .....	30
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática do processo de eletrocoagulação .....	31
<b>Figura 6</b> – Relação entre as três tecnologias fundamentais para tratamento de efluentes .....	33
<b>Figura 7</b> – Reator construído por Souza .....	37
<b>Figura 8</b> – Superfície tridimensional para remoção de $\text{Cr}^{3+}$ utilizando eletrodo de ferro, em função da vazão e corrente .....	38
<b>Figura 9</b> – Reator construído por Ferreira, Marchesiello e Thivel .....	39
<b>Figura 10</b> – Reator construído por Mota et al. ....	40
<b>Figura 11</b> – Reator construído por Gonzales e Torem .....	44
<b>Figura 12</b> – Reator construído por Ribeiro et al. ....	47
<b>Figura 13</b> – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o ferro .....	49
<b>Figura 14</b> – Fluxograma de formação de compostos de ferro-oxigênio .....	51
<b>Figura 15</b> – Representação da estrutura cristalina da magnetita através de sua célula unitária .....	53
<b>Figura 16</b> – Representação da estrutura cristalina da magnetita .....	53
<b>Figura 17</b> – Metodologia utilizada neste trabalho .....	55
<b>Figura 18</b> – Concepção inicial da ideia da unidade piloto de tratamento de efluentes .....	57
<b>Figura 19</b> – Unidade piloto de tratamento de efluentes construída .....	65
<b>Figura 20</b> – Arranjo do reator e reservatório intermediário utilizado para estudos preliminares .....	66
<b>Figura 21</b> – Reator de acrílico construído .....	67
<b>Figura 22</b> – Representação de um eletrodo perfurado (à esquerda) e esquema de arranjo de eletrodos e circulação do efluente no reator (à direita) .....	68
<b>Figura 23</b> – Análise de concentração de ferro (em mg/L) das amostras .....	79
<b>Figura 24</b> – COE (em R\$ por litro de efluente tratado) e consumo total de eletrodos (em gramas) dos ensaios realizados .....	81
<b>Figura 25</b> – Difractogramas das amostras CE-NaCl (NaCl) e CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	83

(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	
<b>Figura 26</b> – Zoom em detalhe dos picos (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) dos difratogramas sobrepostos dos ensaios CE-NaCl e CE-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	83
<b>Figura 27</b> – Difratogramas das amostras E4 (4 eletrodos) e E6 (6 eletrodos) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	84
<b>Figura 28</b> – Difratogramas das amostras V35 (35L/h) e V60 (60L/h) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	85
<b>Figura 29</b> – Difratogramas das amostras CE-500 (NaCl 500mg/L) e CE-2000 (NaCl 2000mg/L) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	85
<b>Figura 30</b> – Difratogramas das amostras i3 (3A) e i5 (5A) (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) (NaCl ICDD 1: 5-0628) .....	86
<b>Figura 31</b> – Sólido obtido no processo de eletrocoagulação .....	91
<b>Figura 32</b> – Interação do sólido obtido com um ímã de neodímio .....	92
<b>Figura 33</b> – Curvas de concentração residual de cobre e níquel (em porcentagem) por tempo de tratamento (em minutos) .....	96
<b>Figura 34</b> – Amostras ensaios de remoção de metais pesados após decantação .....	98
<b>Figura 35</b> – Curvas de concentração residual de zinco (em porcentagem) por tempo de tratamento (em minutos) .....	99
<b>Figura 36</b> – Gráfico de distribuição granulométrica amostra E4V35i5 .....	101
<b>Figura 37</b> – Imagens de MET amostra E4V60i3 .....	103
<b>Figura 38</b> – Análise por MEV amostra E4V35i3, aumento de 1000x .....	104
<b>Figura 39</b> – Análise por EDS amostra E4V35i3 .....	105
<b>Figura 40</b> – Difratogramas das amostras dos ensaios de remoção de metais pesados realizados (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 19-0629) .....	108

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Padrões de lançamento de efluentes pela Resolução CONAMA 430 (2011) .....	22
<b>Tabela 2</b> – Padrões de lançamento de efluentes pela Deliberação Normativa nº 01 (COPAM-CERH, 2008) .....	22
<b>Tabela 3</b> – Compostos de ferro mais comuns.....	50
<b>Tabela 4</b> – Características da unidade piloto construída .....	58
<b>Tabela 5</b> – Ensaio realizados para investigação de influência de parâmetros no processo .....	60
<b>Tabela 6</b> – Análise da qualidade da água da COPASA, em 2016 .....	62
<b>Tabela 7</b> – Ensaio de remoção de metais pesados realizados .....	62
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros fixos dos ensaios CE-NaCl e CE-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	70
<b>Tabela 9</b> – Valores medidos durante os ensaios CE-NaCl e CE-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	70
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros fixos dos ensaios E4 (4 eletrodos) e E6 (6 eletrodos)..	72
<b>Tabela 11</b> – Valores medidos durante os ensaios E4 e E6 .....	73
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros fixos dos ensaios V35 (35L/h) e V60 (60L/h) .....	74
<b>Tabela 13</b> – Valores medidos durante os ensaios V35 e V60 .....	74
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros fixos dos ensaios CE-500 (NaCl 500mg/L) e CE-2000 (NaCl 2000mg/L) .....	76
<b>Tabela 15</b> – Valores medidos durante os ensaios CE-500 e CE-2000 .....	76
<b>Tabela 16</b> – Parâmetros fixos dos ensaios i3 e i5 .....	77
<b>Tabela 17</b> – Valores medidos durante os ensaios i3 e i5 .....	78
<b>Tabela 18</b> – Parâmetro de rede e tamanho do cristalito das amostras .....	90
<b>Tabela 19</b> – Parâmetros fixos do ensaio preliminar de remoção de metais pesados .....	93
<b>Tabela 20</b> – Valores medidos no ensaio preliminar de remoção de metais pesados .....	93
<b>Tabela 21</b> – Parâmetros fixos dos ensaios de remoção de metais pesados .....	97
<b>Tabela 22</b> – Valores medidos nos ensaios de remoção de metais pesados .....	97
<b>Tabela 23</b> – Área superficial e tamanho médio de cristalitos calculado a partir de dados de DRX e BET .....	102
<b>Tabela 24</b> – Resultados de FRX para as amostras dos ensaios de remoção de metais pesados .....	107

## Lista de siglas e abreviaturas

A - Ampères

Å - Ângström

AAS - espectroscopia de absorção atômica

As - Arsênio

Ba - Bário

BET - Brunauer - Emmett - Teller

Cd - Cádmiio

CE-2000 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de cloreto de sódio na concentração de 2000mg/L

CE-500 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de cloreto de sódio na concentração de 500mg/L

CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de sulfato de sódio

CE-NaCl - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de cloreto de sódio

cm<sup>2</sup> - centímetros quadrados

COE - custo operacional elétrico

Cr - Cromo

Cu - Cobre

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DQO - demanda química de oxigênio

DRX - difração de raios X

E4 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de 4 eletrodos

E4V35i3 - ensaio de remoção de metais que utiliza 4 eletrodos, vazão de 35L/h e corrente elétrica de 3A.

E4V35i5 - ensaio de remoção de metais que utiliza 4 eletrodos, vazão de 35L/h e corrente elétrica de 5A.

E4V60i3 - ensaio de remoção de metais que utiliza 4 eletrodos, vazão de 60L/h e corrente elétrica de 3A.

E4V60i5 - ensaio de remoção de metais que utiliza 4 eletrodos, vazão de 60L/h e corrente elétrica de 5A.

E6 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de 6 eletrodos

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

Fe - Ferro

FRX - fluorescência de raios X

g/cm<sup>3</sup> - gramas por centímetro cúbico

HCl - Ácido Clorídrico

Hg - Mercúrio

i3 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de corrente elétrica de 3A

i5 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de corrente elétrica de 5A

kg/m<sup>3</sup> - quilogramas por metro cúbico

KOH - hidróxido de potássio

kWhm<sup>-3</sup> - quilowatt-hora por metro cúbico

L - Litros

L/h - Litros por hora

m<sup>2</sup>/g - metros quadrados por grama

mA/cm<sup>2</sup> - miliampères por centímetro quadrado

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MEV - microscopia eletrônica de varredura

mg/L - miligramas por litro

mm - milímetros

Mn - Manganês

mol/L - mols por Litro

Ni - Níquel

nm - nanômetros

NMP - número mais provável

°C - graus Celsius

Pb - Chumbo

pH - potencial hidrogeniônico

Sr - Estrôncio

UH - unidades Hazen

uT - unidades de turbidez

UV - ultravioleta

V - Volts

V35 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de vazão de 35L/h

V60 - ensaio de investigação de parâmetros, análise da influência de utilização de vazão de 60L/h

Zn - Zinco

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>18</b>
2.1.	Objetivo geral	18
2.2.	Objetivos específicos	18
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>19</b>
3.1.	Legislação ambiental	19
3.2.	Os efluentes contendo metais pesados	20
3.2.1.	<i>Zinco</i>	23
3.2.2.	<i>Cobre</i>	24
3.2.3.	<i>Níquel</i>	25
3.3.	Técnicas de tratamento de efluentes contendo metais pesados	26
3.3.1.	<i>Precipitação química</i>	27
3.3.2.	<i>Adsorção</i>	27
3.3.3.	<i>Processos eletroquímicos - Eletrocoagulação</i>	29
3.4.	Parâmetros importantes na eletrocoagulação	34
3.5.	Tratamento de efluentes pelo método da eletrocoagulação	36
3.6.	Compostos de ferro	48
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>55</b>
4.1.	Desenvolvimento da unidade piloto de tratamento de efluentes	56
4.2.	Análise da influência dos parâmetros operacionais	59
4.2.1.	<i>Procedimento experimental</i>	59
4.3.	Ensaio de remoção de metais pesados	61
4.3.1.	<i>Preparo do efluente sintético</i>	61
4.4.	Caracterização dos sólidos obtidos	62
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>65</b>
5.1.	Desenvolvimento da unidade piloto de tratamento de efluentes	65
5.2.	Análise da influência dos parâmetros do processo na formação de compostos de ferro	68
5.2.1.	<i>Análise da influência dos parâmetros no processo</i>	69
5.2.2.	<i>Análise do teor de ferro dissolvido em todas as amostras</i>	78
5.2.3.	<i>Consumo de eletrodos e custo operacional elétrico (COE)</i>	80
5.2.4.	<i>Caracterização microestrutural dos sólidos obtidos</i>	82

5.2.5.	<i>Análise do aspecto das amostras coletadas e correlação com informações microestruturais</i> .....	87
5.3.	Ensaio de remoção de metais pesados .....	92
5.3.1.	<i>Ensaio preliminar de remoção de metais pesados</i> .....	92
5.3.2.	<i>Ensaio de remoção de metais pesados</i> .....	96
5.3.3.	<i>Análise de remoção de metais pesados</i> .....	99
5.4.	Caracterização dos sólidos obtidos.....	100
5.4.1.	<i>Análise de distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta</i> ....	100
5.4.2.	<i>Análise de área superficial</i> .....	102
5.4.3.	<i>Análise por microscopia eletrônica de transmissão ( MET)</i> .....	103
5.4.4.	<i>Análise por MEV e EDS</i> .....	104
5.4.5.	<i>Análise de estabilidade química</i> .....	106
5.4.6.	<i>Fluorescência de raios X</i> .....	107
5.4.7.	<i>Difração de raios X</i> .....	107
<b>6</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>110</b>
<b>7</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	<b>112</b>
	<b>Apêndice A - Caracterização de efluentes e resíduos</b> .....	<b>118</b>
1	Espectroscopia de absorção atômica .....	118
2	Difração de raios X.....	119
3	Fluorescência de raios X.....	120
4	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão .....	122
5	Análise de área superficial .....	122
6	Análise de distribuição de tamanho de partículas .....	123

## 1 Introdução

Os impactos ambientais causados pela interferência humana vêm crescendo desde os primórdios, e estão sendo agravados ainda mais a cada dia. Paralelo a isso, aumentou também nos últimos anos a preocupação com a preservação ambiental por parte da população, governo e instituições não-governamentais. Instituições governamentais têm atuado no sentido de regulamentar diversas atividades de exploração de recursos naturais, bem como na conscientização da população. No Brasil, por exemplo, existem órgãos fiscalizadores e leis ambientais que regulamentam a disposição final de resíduos sólidos e despejo de efluentes, como a Resolução 430 (CONAMA, 2011). Da mesma forma, existem legislações estaduais e municipais que atribuem seus próprios parâmetros, a fim de complementarem e serem mais rigorosas que as normas federais. A Deliberação normativa nº 01 (COPAM/CERH-MG, 2008) é um bom exemplo de legislação ambiental estadual, instaurada em Minas Gerais. Tais legislações determinam diversos parâmetros de qualidade das águas nos quais as empresas e instituições precisam se enquadrar. A esta preocupação crescente com o ambiente, somada à recente crise hídrica vivida por regiões importantes do Brasil nos últimos anos, surge a necessidade de soluções a médio e curto prazo para contornar a falta de água e promover a preservação dos mananciais. Neste sentido, o tratamento de efluentes e o seu reuso vem se tornando um assunto cada vez mais recorrente. Dentre os vários tipos de efluentes existentes, os que estão contaminados por metais pesados merecem uma atenção especial devido à sua toxicidade e potencial de contaminação ambiental. Este é portanto um tema importante, que merece atenção e motiva a sua abordagem em pesquisas científicas.

Existem várias técnicas físicas e químicas para o tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados. Os tratamentos mais convencionais utilizam uma combinação destes processos físicos e químicos, dependendo da composição inicial da água ou efluente e das características do contaminante que se deseja remover (CAVALCANTI, 2009). A eletrocoagulação é uma técnica eletroquímica que consiste basicamente em reações de oxidação e redução utilizando um anodo de sacrifício. As reações de dissolução anódica do metal juntamente com a hidrólise da água

provocam a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam a suspensão e agregam as partículas, promovendo a remoção dos poluentes. As principais vantagens desta técnica devem-se a uma baixa quantidade ou até mesmo a não utilização de reagentes químicos, além da obtenção de um volume reduzido de rejeito (SILVA et al., 2012; FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013).

Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011), Silva et al. (2013), que formam um grupo de pesquisadores do CEFET-MG e da Universidade de Grenoble – FRA, desenvolveram uma pequena unidade piloto de tratamento de efluentes que utiliza o método da eletrocoagulação, a fim de investigar a influência dos parâmetros do processo e a viabilidade da aplicação deste tratamento a efluentes contendo metais pesados. Os pesquisadores utilizaram efluentes sintéticos, que são soluções preparadas em laboratório com composição e concentrações conhecidas. Uma vez que o foco das pesquisas de Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011) e Silva et al. (2013) foram a investigação da eficiência dos parâmetros de processo e a viabilidade da aplicação da técnica de eletrocoagulação, estudos mais aprofundados sobre a caracterização do sólido obtido e o próprio desenvolvimento de uma unidade piloto funcional ainda eram lacunas a serem investigadas. Visando dar continuidade aos trabalhos do grupo de pesquisa, o objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma unidade piloto para tratamento de efluentes contendo metais pesados utilizando a técnica da eletrocoagulação. Parâmetros operacionais (corrente elétrica, quantidade de eletrodos, vazão de circulação, tipo de eletrólito e concentração de eletrólito) foram investigados para determinação das condições ideais para tratamento de efluentes. Além disso, os efluentes tratados foram avaliados por espectroscopia de absorção atômica com o objetivo de se determinar os percentuais de remoção dos metais pesados.

Além do desenvolvimento da unidade piloto de tratamento de efluentes, o trabalho também deu ênfase à caracterização dos resíduos gerados. Durante o processo de eletrocoagulação as espécies de oxi-hidróxido metálicas formadas atuam na remoção de poluentes do efluente por adsorção, seguida da coagulação. A identificação da composição química e microestrutural, bem como a estabilidade química do resíduo sólido gerado no processo é importante para avaliação da

possibilidade de reuso como matéria-prima ou material final para algum processo, ou para sua destinação final adequada.

A relevância deste trabalho se dá pelo fato do mesmo propor o desenvolvimento de uma unidade portátil de baixo custo para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Por se tratar de uma técnica bastante versátil, esta unidade construída poderá possibilitar a investigação da viabilidade de descontaminação de outros tipos de efluentes, como os que contêm compostos orgânicos, corantes e ânions. Assim, este trabalho poderá contribuir de forma significativa para resolver a problemática de gestão de resíduos e efluentes enfrentada pela indústria e também pelas instituições de ensino que ofertam diversas aulas práticas e geram uma ampla variedade de contaminantes presentes em pequenos volumes, dificultando o seu tratamento e disposição final.

O desenvolvimento da pesquisa proposta se justifica ainda pela possibilidade de uso futuro da unidade piloto construída para dar continuidade às pesquisas nesta área, bem como para fins didáticos, contribuindo para a conscientização ambiental. Além disso, esta unidade de tratamento poderá possibilitar o estudo de tratamento de efluentes em pesquisas acadêmicas a nível técnico, graduação e pós-graduação. Vale destacar ainda que o projeto em questão possui forte caráter multidisciplinar, envolvendo conhecimentos de química, engenharia elétrica, mecânica, química, de materiais e de meio-ambiente.

## **2 Objetivos**

### **2.1. *Objetivo geral***

Desenvolver, avaliar e otimizar a eficiência de uma unidade piloto de tratamento de efluentes que utiliza o método da eletrocoagulação para tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados.

### **2.2. *Objetivos específicos***

- Desenvolver e construir uma unidade piloto de tratamento de efluentes que opere utilizando a técnica da eletrocoagulação;
- verificar a eficiência de remoção de metais pesados pela unidade piloto de tratamento de efluentes desenvolvida;
- investigar a influência das variáveis operacionais (corrente elétrica, concentração e tipo de eletrólito, vazão de circulação e quantidade de eletrodos) na eficiência do processo;
- determinar o consumo médio de eletrodo por volume de efluente tratado;
- caracterizar os efluentes antes e após o tratamento;
- caracterizar o resíduo sólido gerado quanto sua composição química e fases cristalinas presentes;
- realizar um estudo de estabilidade química do sólido obtido no processo, através da norma NBR 10006 (ABNT, 2004) visando disposição final ou uso como material para processos industriais;
- propor uma destinação final ambientalmente adequada aos resíduos gerados.

### 3 Revisão Bibliográfica

Nesta seção são apresentados os aspectos mais relevantes referentes ao tratamento de efluentes contendo metais pesados, bem como parâmetros e fatores importantes que interferem no desempenho da atividade.

#### 3.1. *Legislação ambiental*

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da norma NBR 10004 define assim os resíduos sólidos:

Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Já efluente é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (CONAMA, 2011). Este é o caso de despejos urbanos e despejos industriais, sejam eles químico, têxtil, alimentício, petroquímico, farmacêutico ou outros (DEZOTTI, 2008).

No Brasil existem resoluções federais que dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, visando minimizar os impactos causados no meio-ambiente, como é o caso da resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011). Em Minas Gerais existe ainda a Deliberação normativa nº 01 (COPAM/CERH-MG, 2008), que limita ainda mais em âmbito estadual os padrões de lançamento de efluentes. Também existe uma classificação nacional dos resíduos sólidos regulamentada pela norma ABNT NBR 10004 (2004), que separa os mesmos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

### **3.2. Os efluentes contendo metais pesados**

O termo metais pesados é comumente usado para referir-se a metais ou metaloides com alto poder toxicológico, apresentados não apenas em sua forma elementar mas também na forma de qualquer composto. Porém, esta definição não é sistemática, pois não possui base em características químicas ou toxicológicas. Há algumas divergências na definição do termo, mas em geral os metais pesados são considerados os elementos com densidade maior que  $5\text{g/cm}^3$  e número atômico maior que 20 (DUFFUS, 2002).

A grande preocupação acerca dos metais pesados (entenda a expressão “metais pesados” como referindo-se a qualquer composto contendo íons de metais pesados) se dá pelo fato dos mesmos serem absolutamente não-degradáveis, podendo acumular nos organismos vivos onde manifestarão sua toxicidade (ELICKER; SANCHES FILHO; CASTAGNO, 2014). Alguns destes elementos são biogênicos, isto é, sua presença no organismo é essencial para permitir o funcionamento normal do metabolismo. Porém, uma elevada concentração de seus compostos pode apresentar sérios riscos à saúde (AGUIAR, 2002). Estas substâncias provocam um efeito chamado amplificação biológica. Ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados. Este fato causa o aumento de sua concentração nos tecidos dos seres vivos, alastrando por toda a cadeia alimentar do ecossistema em questão. A intoxicação por metais pesados ocorre principalmente pela formação de complexos com os grupos sulfidrilas, que prejudicam o funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares que dificultam o transporte de outros elementos essenciais (AGUIAR, 2002). O tratamento de efluentes proposto busca remover os metais pesados da água, segregando-os em uma porção sólida de menor volume comumente chamada de lodo. O destino mais comum deste lodo contendo metais pesados são os aterros sanitários, porém este destino pode representar riscos a corpos de água, além do alto custo operacional, sendo assim uma solução problemática. Uma alternativa é a utilização como fertilizante, desde que as concentrações de metais pesados estejam abaixo do limite imposto pela Resolução

normativa nº 27 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006) (ELICKER; SANCHES FILHO; CASTAGNO, 2014).

Os metais estão naturalmente presentes no meio ambiente e nas bacias hidrográficas, sendo transportados pela atmosfera ou pelas chuvas. Entretanto a atividade humana pode intensificar a concentração destes metais no ecossistema, seja por despejo de esgotos, efluentes industriais, mineração e agropecuária. (LIMA, 2013). Lima (2013) observa que a mineração, que é intensamente explorada também no estado de Minas Gerais, é uma atividade que pode provocar uma grande liberação de metais. Nos processos de garimpo do ouro e cobre, dentre outros, diversos outros metais presentes nos minérios (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) são solubilizados ou desprendidos na forma de partículas, podendo ser liberados junto aos rejeitos representando risco de contaminação dos corpos de água. A agropecuária também contribui de forma significativa para a liberação de metais nos solos, seja por meio de fertilizantes (Cd, Cr, Pb, Zn), pesticidas (Cu, Pb, Mn, Zn), preservativos de madeira (Cu, Cr) e dejetos de produção intensiva de bovinos, suínos e aves (Cu, As, e Zn). Uma vez nos solos, estes elementos podem ser transportados para as bacias hidrográficas através da lixiviação e assoreamento das mesmas, onde permanecem por tempo indeterminado por estar em sua forma iônica. Desta forma, os metais podem ser incorporados pela biota com grande facilidade, representando um grande risco de contaminação de plantas, animais e do homem (LIMA, 2013).

Diversos metais pesados são bem conhecidos por serem largamente utilizados principalmente em processos industriais. A Tabela 1 apresenta os valores máximos permitidos de alguns elementos em descartes de efluentes deliberados pela Resolução 430 (CONAMA, 2011). Já a Tabela 2 mostra os valores máximos permitidos pela legislação estadual de Minas Gerais, determinados pela Deliberação normativa nº 01 (COPAM-CERH, 2008). É importante ressaltar que a Deliberação normativa nº 01 é mais antiga que a Resolução 430, desta forma eventuais incoerências nos valores máximos permitidos para descarte nesta deliberação estadual requerem revisão e atualização.

**Tabela 1** – Padrões de lançamento de efluentes pela Resolução 430 (CONAMA, 2011)

<b>Elemento</b>	<b>Valores máximos permitidos</b>
Arsênio (As)	0,5mg/L
Cádmio (Cd)	0,2mg/L
Chumbo (Pb)	0,5mg/L
Cobre (Cu)	1,0mg/L
Cromo (Cr)	0,1mg/L Cr <sup>6+</sup>
	1,0mg/L Cr <sup>3+</sup>
Ferro (Fe)	15,0mg/L Fe
Mercúrio (Hg)	0,01mg/L
Níquel (Ni)	2,0mg/L
Zinco (Zn)	5,0mg/L

Fonte: CONAMA (2011), adaptada pelo autor

**Tabela 2** – Padrões de lançamento de efluentes pela Deliberação normativa nº 01 (COPAM-CERH, 2008)

<b>Elemento</b>	<b>Valores máximos permitidos</b>
Arsênio (As)	0,2mg/L
Cádmio (Cd)	0,1mg/L
Chumbo (Pb)	0,1mg/L
Cobre (Cu)	1,0mg/L
Cromo (Cr)	0,5mg/L Cr <sup>6+</sup> *
	1,0mg/L Cr <sup>3+</sup>
Ferro (Fe)	15,0mg/L
Mercúrio (Hg)	0,01mg/L
Níquel (Ni)	1,0mg/L
Zinco (Zn)	5,0mg/L

Fonte: COPAM-CERH (2008), adaptada pelo autor

\* Valor definido tendo como base a Resolução CONAMA 357 (2005). A Resolução CONAMA 430 (2011) apresenta um valor menor, demandando revisão na norma estadual.

Os valores apresentados na Tabela 1 e na Tabela 2 têm relação direta com a toxicidade destes compostos, sendo que quanto menor o valor permitido, maior sua toxicidade e potencial de contaminação ao ambiente. Percebe-se por exemplo que a presença de qualquer espécie de mercúrio não pode ser superior a 0,01mg/L, sendo este elemento o mais tóxico de todos da tabela periódica. Observa-se também uma menor tolerância ao cromo hexavalente, mais perigoso que o cromo trivalente devido ao seu poder de oxidação. A legislação permite a presença de alguns elementos em maiores concentrações, como ferro e zinco, mas ainda assim a concentração permitida é muito baixa, exigindo algum método de tratamento de seus efluentes antes do descarte na natureza. Comparando as duas tabelas, observa-se também um maior rigor na legislação estadual em alguns casos, como os compostos de arsênio que estão limitados a 40% do valor permitido pela legislação federal.

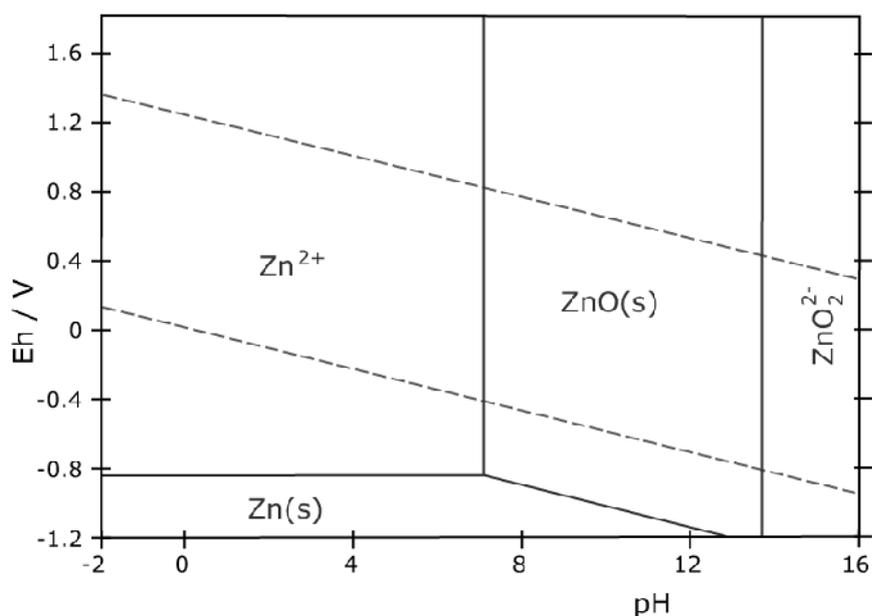
Neste trabalho optou-se por priorizar a remoção dos metais zinco, cobre e níquel, por se tratar de elementos amplamente empregados na produção de ligas metálicas e na indústria de galvanização, que produzem grandes volumes de efluentes contendo íons destes metais. Suas características e aplicações principais estão detalhadas nas subseções a seguir.

### 3.2.1. Zinco

O zinco em sua forma elementar tem a aparência fosca, de cor azul pálido. Trata-se de um elemento essencial em diversos processos corporais, como crescimento celular, regulação de processos bioquímicos e imunidade, e até mesmo para os sentidos do paladar e do olfato. A deficiência deste metal no organismo pode causar acne, letargia, apatia, dificuldade de concentração, queda de cabelos, diminuição do olfato, paladar e audição, dentre outros distúrbios. Porém, em altas doses, o zinco é tóxico pois acumula-se no fígado, pâncreas e próstata, podendo causar dores no estômago, irritação na pele, vômitos, náuseas e anemia. A exposição excessiva ao zinco é relativamente incomum pelo fato deste metal não ser cumulativo no organismo (OYARO et al. apud FU; WANG, 2011; VITABRASILNET apud

FURTADO, 2007; HOUSSAY apud FURTADO, 2007). Na indústria, o zinco é amplamente usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Também pode ser utilizado como eletrodo em pilhas secas. O elemento ainda é utilizado como aditivo de borrachas e tintas na sua forma de óxido. A Figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico para o zinco elementar e alguns outros compostos naturais mais comuns deste elemento. Observa-se que em pH ácido e neutro, há a possibilidade de ocorrência de íons de zinco em águas. A partir de pH ligeiramente básico (exceto em meios altamente redutores) predomina a forma de óxido de zinco, que é insolúvel.

**Figura 1** – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o zinco



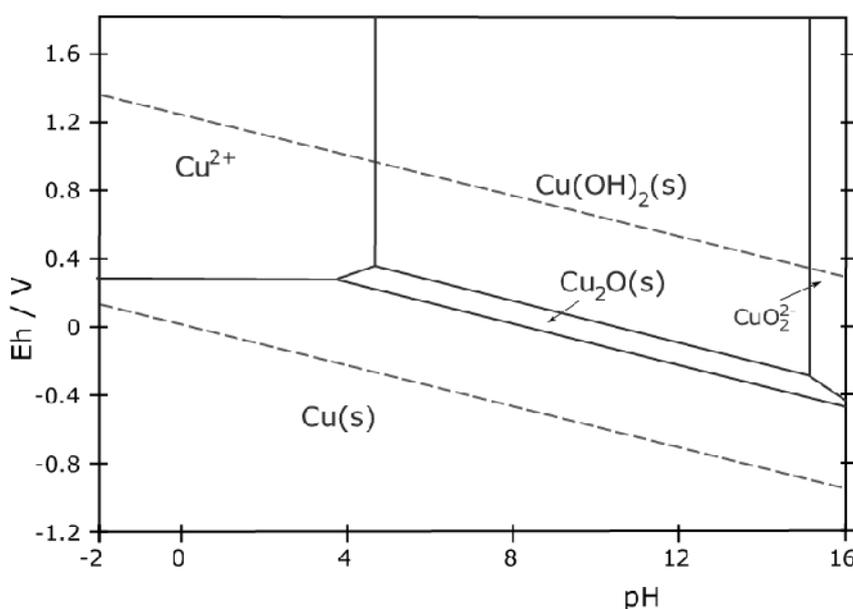
Fonte: POURBAIX (2012)

### 3.2.2. Cobre

O cobre metálico tem aparência metálica vermelho-alaranjada. Seus compostos em pequenas quantidades são benéficos ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, e dessa forma combatendo anemias. Contaminações por cobre principalmente através do contato com seus vapores podem causar desde dores musculares e náuseas até vômitos e diarreia. Uma concentração de apenas 20mg/L

pode causar intoxicações humanas com lesões no fígado. Porém, a água com teor de cobre a partir de 5mg/L já torna-se absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido (GUYTON apud FURTADO, 2007). O cobre está presente em condutores elétricos e na fabricação de veículos, onde também é empregado em freios, rolamentos, radiadores e até mesmo no motor. O cobre é misturado ao zinco para produzir ligas de latão, e ao estanho para produzir ligas de bronze. A Figura 2 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico para o cobre elementar e alguns outros compostos. O hidróxido e os óxidos de cobre (compostos insolúveis) são estáveis em pH acima de 4,5. Pode-se verificar que os oxi-hidróxidos de cobre são formados ainda em pH ácido, diferentemente dos outros metais que normalmente necessitam de um pH mais alcalino para formar compostos insolúveis.

**Figura 2** – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o cobre



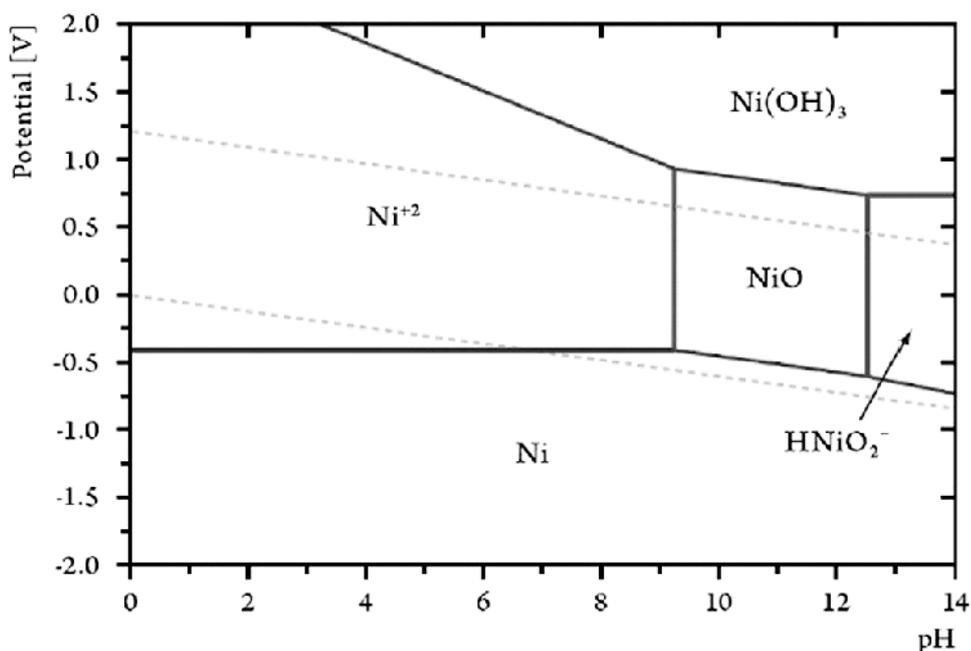
Fonte: POURBAIX (2012)

### 3.2.3. Níquel

Sua forma elementar apresenta aparência metálica prateada-dourada. É um elemento de interesse ambiental por ser cancerígeno e apresentar potencial para causar no ser humano diversos problemas de saúde, mesmo em quantidades bem pequenas. Pode afetar o sistema respiratório, rins e coração, além de causar

problemas gastrintestinais. O níquel é utilizado em metais sanitários, indústria moveleira, bijuterias, cordas de guitarra, e baterias recarregáveis. Outro emprego do níquel é na produção de ligas metálicas, tais como as ligas níquel-cobre que apresentam resistência à corrosão e são empregadas em motores marítimos e na indústria química (BORBA et al. apud FU; WANG, 2011; ROEKENS apud FURTADO, 2007; MARQUES apud FURTADO, 2007). A Figura 3 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico para o níquel elementar e alguns outros compostos deste elemento. Para meios altamente oxidantes, basta um pH acima de 4 para a formação de hidróxido de níquel (III), um composto insolúvel. Para outros meios, é necessário um pH muito superior (acima de 9) para se obter outros compostos insolúveis deste elemento.

**Figura 3** – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o níquel



Fonte: POURBAIX (2012)

### 3.3. Técnicas de tratamento de efluentes contendo metais pesados

O tratamento de efluentes geralmente se dá pela aplicação de apenas um método ou associação de alguns, de acordo com a natureza do efluente e do objetivo final do tratamento. Para o objetivo de se remover metais pesados de efluentes podem

ser empregados processos físicos, químicos ou eletroquímicos. O processo de filtração por membranas, por exemplo, atualmente apresenta um crescimento considerável de utilização frente a outros processos físicos convencionais. As técnicas de precipitação e adsorção compreendem aos processos químicos mais utilizados atualmente, e a eletrocoagulação e eletroflotação são os processos eletroquímicos mais difundidos (FU; WANG, 2011).

### *3.3.1. Precipitação química*

A precipitação química é um método efetivo, e o mais usado na indústria devido ao seu baixo custo e facilidade de operação. Neste processo, produtos químicos reagem com os metais pesados formando compostos insolúveis, que podem ser separados da água por sedimentação ou filtração (KU; JUNG apud FU; WANG, 2011). A precipitação por hidróxidos é a mais utilizada, devido ao baixo custo e facilidade de controle de pH. (HUISMAN et al. apud FU; WANG, 2011). Apesar disso, apresenta algumas desvantagens, como geração de grandes volumes de lodo de baixa densidade e a possibilidade de formação de complexos, que podem inibir a precipitação. Já a precipitação por sulfetos apresenta a vantagem de a solubilidade dos compostos formados ser bem mais baixa que os correspondentes hidróxidos, facilitando a separação. O processo pode ainda ser empregado em uma faixa maior de pH apresentando alto grau de remoção dos metais. Porém, a manipulação de sulfetos apresenta riscos ao operador, pois em condições ácidas pode se formar o gás sulfídrico que é altamente tóxico. A precipitação química pode também apresentar ótimos resultados em combinação com outros métodos, como nanofiltração e tratamento por troca iônica (FU; WANG, 2011).

### *3.3.2. Adsorção*

Adsorção é um processo que envolve o acúmulo ou a concentração de uma substância em uma superfície sólida denominada adsorvente, sendo um eficiente método de separação (CERVELIN, 2010). O mecanismo de segregação se deve a uma rápida formação de uma concentração interfacial de equilíbrio, seguida de uma

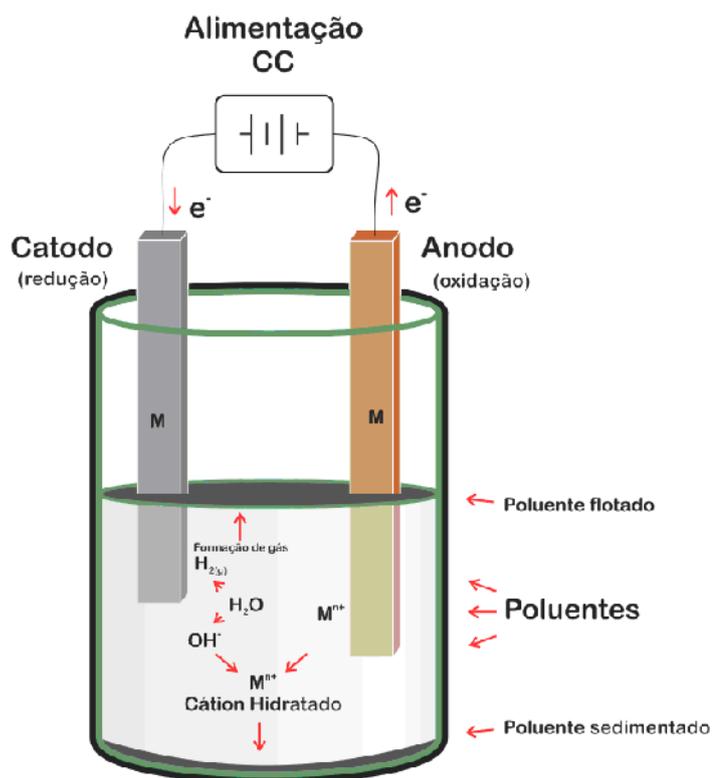
lenta difusão das moléculas de soluto para dentro dos poros do adsorvente. A difusão na superfície interna se torna ainda mais lenta se o adsorvente apresentar baixa microporosidade (BARROS, 2001 apud RODRIGUES, 2014). Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas de estrutura cristalina ou amorfa, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (ORTIZ, 2000 apud RODRIGUES, 2014). O carvão ativado é um exemplo de material amplamente utilizado como adsorvente. Outros exemplos de adsorventes são os nanotubos de carbono, e também as opções de baixo custo, como caulinita e montmorilolita naturais ou modificadas (FERREIRA; SILVA; DUARTE, 2014; FU; WANG, 2011). Segundo Rodrigues (2014), o processo de adsorção afeta as cargas de superfície das partículas suspensas e colóides, influenciando a sua agregação e transporte. Além disso, as taxas de processos tais como a dissolução de fases minerais, precipitação, troca iônica, catálise e fotocatalise dependem da reatividade da superfície e as suas estruturas físicas, que por sua vez são influenciados por processos adsorptivos. (STUMM, 1992; STUMM; MORGAN, 1996 apud RODRIGUES, 2014). Em linhas gerais, adsorção é um fenômeno em que a substância adsorvida adere-se à superfície da substância adsorvente por interações físicas ou químicas. Quanto mais particulado for o adsorvente, melhor a sua ação, e quanto menor a partícula, maior é sua superfície específica (VIANNA; VIANNA NETO, 2012 apud RODRIGUES 2014).

O tipo de interação entre os íons e a superfície do adsorvente determina a força da ligação entre as moléculas e o adsorvente. Normalmente, os íons podem ser adsorvidos por meio de ligações químicas covalentes (adsorção específica) ou por meio de ligações físicas de natureza eletrostática ou *Van der Waals* (adsorção não específica) (RODRIGUES, 2014). O processo por adsorção é reconhecidamente um efetivo método para o tratamento de águas residuais e efluentes contaminados com metais pesados. Segundo Fu e Wang (2011), suas principais características são a facilidade na operação e a produção de um efluente tratado de alta qualidade. Além disso o processo de adsorção em alguns casos pode ser reversível, facilitando a recuperação de substâncias de interesse e a regeneração do adsorvente (FU; WANG, 2011).

### 3.3.3. Processos eletroquímicos - Eletrocoagulação

As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes apresentam-se inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações (em torno de 20mg/L), principalmente devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de tratamento. Diante disso, a eletrocoagulação pode ser considerada uma alternativa interessante e eficiente, pois constitui um processo simples que pode ser usado em pequena, média ou grande escala (MOTA et al., 2016). A eletrocoagulação é um processo eletroquímico, que envolve o estudo das interfaces carregadas eletricamente e dos fenômenos relacionados a elas. Estas interfaces são consideradas superfícies de separação entre um condutor eletrônico (um metal ou semicondutor) e um condutor iônico (uma solução eletrolítica, podendo ser soluções líquidas ou um sal fundido). Este sistema formado, quando interconectado é chamado de eletrodo (BARD et. al apud SOUZA, 2012). A passagem de corrente no sistema gera um circuito elétrico na célula eletroquímica, que por sua vez pode ser dividido em duas partes: uma parte externa, onde a corrente elétrica flui a partir do anodo para o catodo, e dentro da célula, na qual a corrente flui dentro da estrutura dos eletrodos, os quais por estarem imersos em uma solução eletrolítica, promovem a passagem de corrente por migração de íons. Nesta segunda parte, os ânions migram em direção ao anodo e os cátions em direção ao catodo (SCHULTZ, 2003). Os processos físicos de separação por membranas são indicados para segregar o sólido gerado no processo de eletrocoagulação do efluente tratado. A Figura 4 apresenta a direção de fluxo de elétrons na célula eletroquímica.

**Figura 4** – Fluxo de elétrons na célula eletroquímica

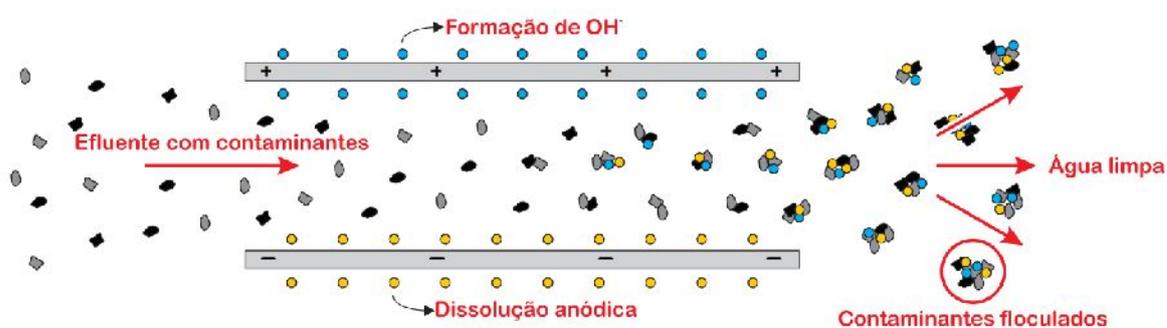


Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Souza (2012) avalia a eletroquímica como sendo o estudo de fenômenos químicos associados a fenômenos elétricos. Esta passagem de corrente elétrica através do sistema provoca um desequilíbrio, que é associado aos fenômenos de transferência de carga, condução iônica e polarização eletródica. Já Meneses et al. (2012) definem o processo como sendo a produção de íons *in situ* e em três estágios sucessivos: (1) formação de coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício; (2) desestabilização da suspensão e quebra de emulsões; (3) agregação das substâncias desestabilizadas formando flocos. Paralelamente, a água também sofre eletrólise, produzindo microbolhas de hidrogênio e de oxigênio. Essas bolhas acabam por atrair as partículas floculadas, provocando a flotação dos contaminantes (MOLLAH et. al, apud MENESES et al., 2012). De acordo com Ferreira, Marchesiello e Thivel (2013), a eletrocoagulação pode ser resumida como um processo que consiste basicamente em reações de oxidação e redução utilizando um anodo de sacrifício. Ou seja, a eletrocoagulação é produzida pela dissolução anódica de um eletrodo metálico e pela produção de hidróxido promovida pela hidrólise da água no catodo. Para que ocorra a reação de oxidação e redução através dos eletrodos

metálicos é necessária a aplicação de uma corrente elétrica. As reações de dissolução anódica do metal juntamente com a hidrólise da água provocam a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam a suspensão e agregam as partículas, promovendo a remoção dos poluentes (FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013). A Figura 5 mostra uma representação esquemática deste processo.

**Figura 5** – Representação esquemática do processo de eletrocoagulação



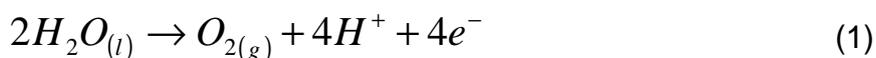
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

As principais vantagens deste método são a reduzida ou até mesmo a não necessidade de se adicionar reagentes ao processo (somente reagentes para controle de condutividade), e a obtenção de um volume reduzido de rejeito. Outras vantagens apresentadas são o baixo risco de reações violentas ou emissões de gases tóxicos em grandes volumes, a possibilidade de recuperação dos metais presentes na solução e a não restrição para o tratamento de substâncias orgânicas ou inorgânicas. Devido a estes fatores, o processo mostra-se promissor no tratamento de águas e efluentes (ELICKER; SANCHES FILHO; CASTAGNO, 2014; FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013).

O processo de eletrocoagulação em efluentes contendo metais pesados produz basicamente dois fenômenos responsáveis pela remoção dos contaminantes de um efluente (THEODORO, 2010; FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013). O

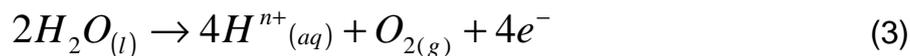
primeiro é a adsorção dos metais pesados na superfície das partículas de óxi-hidróxido metálico produzidas pela dissolução anódica, sendo que neste processo podem ser utilizados por exemplo anodos de ferro ou alumínio, que produzem compostos de grande poder coagulante. O segundo é a precipitação dos íons dos metais na forma de seus correspondentes hidróxidos, sendo que no catodo o pH é mais alto e há uma constante formação de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). As espécies iônicas geradas na dissolução anódica do eletrodo podem adsorver na superfície destes hidróxidos e neutralizar sua carga superficial, favorecendo a coagulação e sua incorporação no precipitado, formando flocos maiores de fácil decantação. Estes flocos são então compostos pelos hidróxidos do anodo e dos metais presentes no efluente (FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013).

As semi-reações eletroquímicas que ocorrem em cada eletrodo variam de acordo com o pH de operação e as espécies presentes no sistema (MERMA, 2008), tratando-se portanto de um processo bastante complexo, com a formação simultânea de vários compostos. Souza (2012) complementa dizendo que as reações que podem ocorrer nas células eletroquímicas vão desde simples reações monofásicas do tipo redox e suas fases de transição (deposição de metal, evolução de gás, precipitação e outras) a reações de múltiplos estágios, combinando processos químicos e eletroquímicos. Ribeiro et al. (2014) mostram que quando o potencial anódico é suficientemente alto, reações secundárias podem ocorrer, especialmente a evolução do oxigênio mostrado na Equação 1:



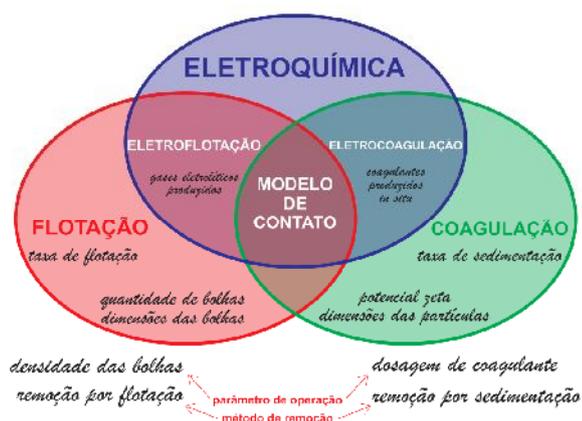
Em geral, quando é aplicada uma diferença de potencial sobre os eletrodos através de uma fonte de corrente contínua, o anodo sofre oxidação, enquanto no catodo ocorre a redução do metal (MOLLAH et al. apud SOUZA, 2012). As reações apresentadas nas Equações 2 e 3 (no anodo), 4 e 5 (no catodo) mostram uma generalização das reações que podem ocorrer em cada eletrodo, onde “n” é o **nox** (valência) do elemento químico.





A formação de bolhas de hidrogênio no catodo pode também contribuir com a remoção dos contaminantes, pois interagem com os flocos formados promovendo a flotação dos mesmos. Assim, a eletrocoagulação mostra-se uma tecnologia intrigante, pois apesar de estar sendo usada por mais de um século, ainda não se tem um domínio dos princípios envolvidos. Percebe-se que tamanha complexidade se deve provavelmente ao fato de a eletrocoagulação ser uma técnica que repousa sob a interseção de três tecnologias fundamentais, eletroquímica, coagulação e flotação, como mostra o diagrama da Figura 6. Para se compreender melhor o processo da eletrocoagulação, deve-se quantificar e explicar as interações-chave entre estas três tecnologias (GONZALES; TOREM, 2010).

**Figura 6** – Relação entre as três tecnologias fundamentais para tratamento de efluentes



Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se na Figura 6 que a complexidade da eletrocoagulação pode ser esquematizada em um diagrama que define muito bem cada processo envolvido, bem como os fenômenos relevantes. Como já abordado nesta Seção, verifica-se que através da eletroquímica é possível obter processos semelhantes a alguns dos

processos químicos amplamente utilizados atualmente. A principal vantagem é o uso mínimo de produtos químicos, resultando em uma quantidade menor de lodo gerado no tratamento.

### **3.4. Parâmetros importantes na eletrocoagulação**

A base de um processo de eletrocoagulação precisa ser estabelecida em três características principais: operação (batelada ou contínuo), método de remoção (coagulação ou coagulação juntamente com flotação) e processo de separação empregado. Outros parâmetros importantes são circulação do efluente, relação área-volume do eletrodo e densidade de corrente. As leis de Faraday permitem calcular teoricamente a quantidade de eletrodo consumido na reação. A primeira lei diz que a massa de uma substância hidrolisada é diretamente proporcional à corrente elétrica que atravessa a solução. Isto significa que o consumo de eletrodo será diretamente proporcional ao tempo de tratamento (para uma mesma corrente), ou diretamente proporcional à corrente elétrica que passa na célula eletrolítica (para um mesmo tempo de tratamento). A segunda lei diz que a massa de uma substância eletrolisada é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento (para uma mesma corrente). A Equação 6 relaciona as duas leis:

$$C = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F \cdot V} \quad (6)$$

Onde C é o consumo do eletrodo (em gramas por litro de solução tratada), I é a intensidade de corrente, t é o tempo de tratamento (em segundos), M é a massa molecular do eletrodo, Z é a valência do elemento do eletrodo na reação, F é a constante de Faraday (96500 C/mol) e V é o volume de efluente tratado.

Também é possível calcular o custo operacional elétrico (COE) através da Equação 7, onde U é a tensão elétrica aplicada (Volts), I é a intensidade de corrente

(Ampères),  $t$  é o tempo de tratamento (em horas),  $V$  é o volume de efluente tratado (Litros) e  $x$  é o preço da energia elétrica (R\$/KWh) (Souza, 2012).

$$COE = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \cdot x \quad (7)$$

Segundo Souza (2012), para tratamentos por batelada é importante promover algum tipo de circulação ou movimento do efluente dentro do reator. Este aumento da turbulência causa o aumento da transferência de massa, redução da camada de passivação dos eletrodos e aumento da liberação de bolhas geradas na geração de gases. A transferência de massa está diretamente ligada à distância entre os eletrodos, sendo que uma maior distância dificulta a transferência de massa, diminuindo a geração de íons e o rendimento do sistema. Além da circulação, o formato dos eletrodos e sua relação área-volume também influem na liberação de coagulante e na eficiência do processo, de modo que quanto maior a área de contato maior a velocidade de liberação de coagulante (SOUZA, 2012).

A densidade de corrente é calculada dividindo a corrente aplicada pela área superficial total dos anodos. A seleção da densidade de corrente deve ser feita junto com outros parâmetros de operação, como pH, temperatura e vazão. Segundo Souza (2012), altas correntes provocam aquecimento do efluente, sendo assim parte da energia empregada não estará sendo utilizada diretamente no processo de remoção dos contaminantes, resultando no desperdício de energia. Além disso, o aumento excessivo da corrente pode diminuir a eficiência à medida que passa a haver competição entre a dissolução do metal e a evolução de oxigênio. O consumo de energia é maior em meios neutros devido a variação de condutividade. Se a condutividade for alta, o pH não tem tanta influência. Souza (2012) observa ainda que o pH tende a aumentar se for inicialmente ácido, ou diminuir se for inicialmente muito básico (SOUZA, 2012).

Chen (2004) observou que a influência da temperatura no processo, mostrando que em temperaturas muito altas os flocos formados são mais compactos, promovendo a deposição na superfície do eletrodo (passivação) e dificultando a dissolução anódica. Um pequeno aumento da temperatura aumenta a mobilidade dos íons presentes, acelerando as reações e a adsorção pelo coagulante formado. Porém um excesso de aumento de temperatura aumenta a solubilidade dos compostos, diminuindo a precipitação.

### **3.5. Tratamento de efluentes pelo método da eletrocoagulação**

Efluentes com metais pesados são comumente gerados em indústrias de galvanoplastia. A utilização de efluentes sintéticos em pesquisas científicas com concentrações em torno de 20mg/L simula com grande proximidade os efluentes reais da indústria. Os banhos de galvanização podem conter até 100g/L de algum íon de metal, mas durante as lavagens das peças é utilizado um grande volume de água, tornando a solução cada vez mais diluída, até chegar ao descarte com concentrações próximas de 20mg/L (PONTE, 2016). Nesta seção são apresentados alguns estudos de tratamento de efluentes relacionados ao escopo deste trabalho, seja pelo modo de remoção ou pela natureza de contaminantes, ou ainda pelas características metodológicas ou de caracterização de substâncias. Desta forma, é interessante analisar não apenas as pesquisas acerca de metais pesados, mas também outros estudos que envolvem a eletrocoagulação.

O trabalho de Elicker, Sanches Filho e Castagno (2014) utilizou as técnicas eletroquímicas para a remoção de metais pesados do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes de Pelotas-RS. As análises foram replicadas e foram avaliados aspectos físico-químicos do efluente. O reator contínuo foi construído em acrílico, nas dimensões de 100mm x 255mm x 55mm, anodo de grafite e catodo de aço inoxidável. Os níveis de remoção de contaminantes atingiram 55% para cobre e cromo, chumbo 72% e zinco 68% (ELICKER; SANCHES FILHO; CASTAGNO, 2014).

Souza (2012) estudou a remoção através da eletrocoagulação das espécies químicas Cd, Cr, Cu, Zn, Ba, Ni, Sr presentes em efluentes oriundos da produção de petróleo, bem como a viabilidade técnica do método e o consumo de energia no tratamento. Neste trabalho foram utilizados eletrodos de ferro e de alumínio. O autor concluiu que a eficiência de remoção de contaminantes é maior em tratamentos por batelada com circulação de baixa vazão (7,92L/h), utilizando eletrodos de ferro, alcançando aproximadamente 100% de remoção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . A Figura 7 mostra o reator construído em seu trabalho.

**Figura 7 – Reator construído por Souza**

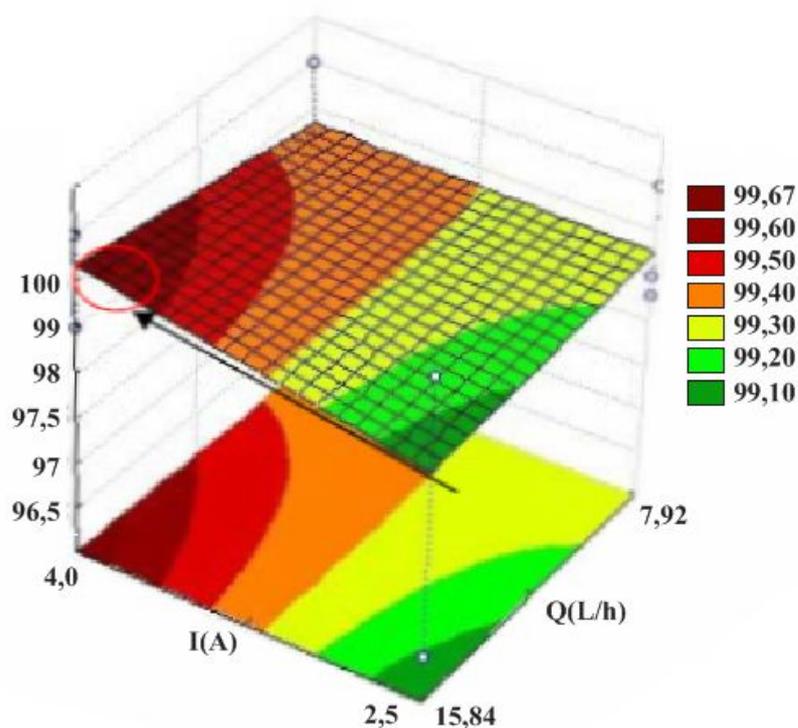


Fonte: SOUZA (2012).

A autora concluiu em seu trabalho que sob o ponto de vista industrial, o uso do eletrodo de ferro foi mais eficiente, pois promoveu maior porcentagem de remoção dos contaminantes com um custo operacional menor. Já sob o ponto de vista ambiental apresentou a desvantagem de gerar maior volume de resíduos. Para os ensaios com eletrodos de ferro, os com baixa vazão promoveram maior remoção

dos íons de cádmio, cobre e zinco, independente da corrente utilizada. Já a remoção de estrôncio foi mais eficiente quando foi utilizada maior corrente elétrica e menor vazão combinadas. Por fim, os íons de cromo foram melhor removidos no ensaio que utilizou maior vazão e maior corrente elétrica, como pode ser visto na Figura 8.

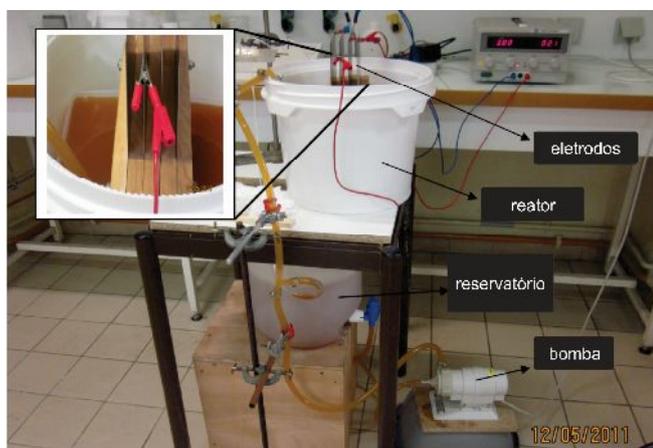
**Figura 8** – Superfície tridimensional para remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  utilizando eletrodo de ferro, em função da vazão e corrente



Fonte: SOUZA (2012), adaptada pelo autor.

Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011) também investigaram alternativas de remoção de metais pesados de efluentes usando eletrocoagulação. Os autores construíram um reator contínuo com 5L de capacidade máxima conectado a outro recipiente reservatório, totalizando um volume máximo de utilização de cerca de 15L. A circulação foi promovida por uma bomba e foram usados conjuntos de dois pares de eletrodos nas dimensões 150mm x 150mm x 3mm. Foram feitos ensaios para eletrodos de ferro e de alumínio, e os mesmos foram fixados em intervalos de aproximadamente 15mm e conectados em uma fonte de corrente contínua. A Figura 9 apresenta o reator utilizado para realização dos ensaios experimentais.

**Figura 9** – Reator construído por Ferreira, Marchesiello e Thivel



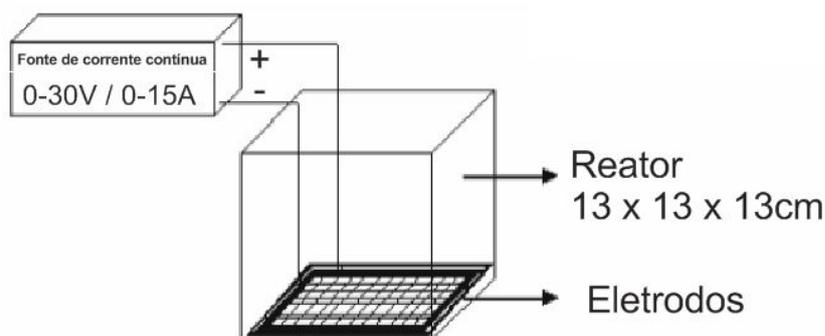
Fonte: FERREIRA, MARCHESIELLO e THIVEL (2011), adaptada pelo autor.

Os objetivos principais de seu estudo foram avaliar a eficiência da remoção de metais através da eletrocoagulação, considerando as características do efluente e variáveis operacionais. Para tanto, foram mantidas constantes a corrente elétrica e o pH do meio. Foi utilizado um efluente sintético nos experimentos, contendo as espécies Cu, Zn e Ni. Os autores verificaram que na configuração estabelecida, uma hora de tratamento é suficiente para eliminar quase que a totalidade dos metais presentes na solução. Os resultados obtidos com cada um eletrodos foram comparados, e verificou-se que os eletrodos de ferro necessitam de mais tempo de tratamento para alcançar o mesmo resultado, o que mostra a capacidade superior de adsorção dos hidróxidos de alumínio em relação aos de ferro. Os resultados também mostraram uma ordem de prioridade de remoção dos cátions por eletrocoagulação, tendo o cobre maior facilidade e o níquel menor facilidade para remoção. O custo de tratamento também foi avaliado, e segue a ordem inversa da facilidade de remoção dos íons (FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2011).

Mota et al. (2016) investigaram a remoção por eletrocoagulação de zinco, cádmio e manganês de soluções sintéticas que simulam efluentes provenientes da lixiviação de solos contaminados. Os pesquisadores desenvolveram um reator de batelada nas dimensões 130mm x 130mm x 130mm com dois eletrodos de aço inoxidável em malha posicionados no fundo do reator, com distância de 10mm entre eles. Esta geometria e arranjo foram escolhidos para facilitar a remoção dos contaminantes por

flotação. As influências da densidade de corrente, tempo de tratamento e pH na eficiência de remoção foram exploradas. A Figura 10 mostra o reator construído pelos autores.

**Figura 10** – Reator construído por Mota et al.



Fonte: MOTA et al. (2016), adaptada pelo autor.

Neste trabalho, os eletrodos foram construídos com fios de aço inoxidável de 0,4mm de diâmetro em uma armação quadrangular de acrílico com várias perfurações. Diferentes áreas anódicas foram obtidas passando-se os fios de aço inoxidável em diferentes arranjos, como uma, duas, ou três vezes em cada furo da armação. Este arranjo foi escolhido para otimizar o processo de flotação dos contaminantes, uma vez que posicionados ao fundo do reator, as bolhas geradas carregarão os contaminantes por adsorção até a superfície do reator. Para seus experimentos, os pesquisadores prepararam um efluente sintético com 15mg/L de Cd, Mn e Zn, utilizando os sulfatos de cada elemento na preparação. Também foi utilizado sulfato de sódio para aumentar a condutividade do meio, dodecil sulfato de sódio para atuar como coletor na flotação, e corretores de pH e agentes borbulhantes, haja vista o objetivo da pesquisa de priorizar a flotação como meio de remoção dos contaminantes. Para cada ensaio foi utilizado um volume de um litro de efluente. Segundo os autores, o estudo mostrou que para a situação trabalhada, a maior densidade de corrente e menor tempo de tratamento mostraram-se mais eficientes para a remoção dos contaminantes. Este cálculo pode ser feito através da Equação 8, onde E é a energia consumida ( $\text{kWhm}^{-3}$ ), U é a tensão elétrica aplicada (Volts), i é

a corrente elétrica aplicada (Ampères),  $t$  é o tempo de tratamento (horas) e  $V$  é o volume do efluente tratado (Litros).

$$E = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (8)$$

O melhor resultado foi observado a  $\text{pH}=10$ , resultando em cerca de 90% de remoção dos metais pesados, com um consumo de energia de  $9\text{kWhm}^{-3}$ . Segundo os autores, este estudo abordando utilização de eletrodos de aço inoxidável indicou que o método proposto é eficiente para remoção simultânea de metais pesados comuns encontrados em águas residuárias.

Ilou et al. (2016) também investigaram a influência de parâmetros na eletrocoagulação para remoção de metais pesados. Os pesquisadores utilizaram efluente sintético contendo separadamente os elementos Ni, Cu, Zn, Fe e Pb (obtidos por sulfatos ou nitratos de cada um) para analisar diferentes níveis de condutividade, pH, tempo de tratamento, densidade de corrente e concentração inicial dos elementos, observando a porcentagem de remoção dos mesmos. As dimensões do reator construído foram 110mm de diâmetro e 230mm de altura. Foi utilizado um par de eletrodos de alumínio com área total de  $104\text{cm}^2$ , distantes 15mm. Foi adicionado 2000mg/L de cloreto de sódio em cada ensaio para assegurar uma alta condutividade do efluente. Os autores trabalharam com três valores iniciais de pH (4, 7 e 10), e observaram que este parâmetro influenciou na velocidade de remoção dos contaminantes, uma vez que a remoção depende da estabilidade e afinidade de cada elemento com os íons hidroxila. O cobre, por exemplo, reage imediatamente com os íons  $\text{OH}^-$  em meios neutros ou básicos. Em meio neutro, o tempo ótimo de precipitação do cobre é em torno de 10 minutos, enquanto que para chumbo e níquel o tempo é em torno de 15 minutos, para zinco o tempo ótimo é em torno de 45 minutos enquanto que o ferro demanda mais tempo, cerca de 120 minutos. Já com pH elevado (em torno de 10), todos os íons dos metais pesados precipitam imediatamente, exceto o níquel que é eliminado da solução após 15 minutos de tratamento em pH elevado. Por fim, foi verificado nos ensaios a  $\text{pH}=4$

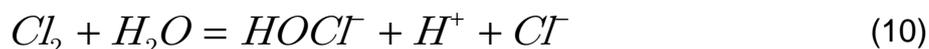
que em meio ácido ocorre uma ressolubilização dos metais durante o tratamento, dificultando o processo de remoção.

Para a análise da influência da concentração inicial, Ilou et al. (2016) realizaram vários ensaios utilizando solução com íons de cobre em diferentes concentrações. Os autores observaram que maiores concentrações iniciais acarretam em uma remoção mais lenta do metal, e que a velocidade de remoção dos metais está diretamente ligada ao potencial de cada elemento, sendo o cobre o elemento removido mais rapidamente, e o ferro o mais lento. Os resultados mostraram que de uma forma geral a remoção pode chegar a 99,9% para pH entre 6 e 8 e densidade de corrente entre 10 e 15mA/cm<sup>2</sup>, valor típico adotado por outros autores, como Souza (2012) (19mA/cm<sup>2</sup> - 44mA/cm<sup>2</sup>) e Mota et al. (2016) (10mA/cm<sup>2</sup> - 40mA/cm<sup>2</sup>).

Mamelkina et al. (2016) utilizaram a eletrocoagulação com o objetivo de remoção de sulfato de águas de minas. Um reator de batelada com dois pares de eletrodos de ferro foi desenvolvido, e efluentes sintéticos com alta concentração de sulfato (1000-3000mg/L) foram utilizados em seus experimentos. Este estudo investigou os efeitos da variação do pH, corrente aplicada e concentração inicial de sulfato, para um tempo total de 5 horas de tratamento. Bons resultados foram obtidos para pH inicial alto, concentração inicial baixa e corrente alta. Os experimentos apontaram para uma convergência do valor final do pH para aproximadamente 11,5, tanto para os experimentos de pH inicial fixo e corrente variável, quanto para experimentos de corrente fixa e pH inicial variável, confirmando as constatações de Souza (2012). Os autores utilizaram a técnica da regressão linear para confirmar a relação matemática entre estes dois parâmetros, e verificaram que o aumento da geração de íons de ferro é diretamente proporcional ao aumento da corrente aplicada no processo, reafirmando também as observações de Souza (2012).

Merma (2008) analisou a remoção de óleo de uma emulsão sintética pelo processo de eletrocoagulação-flotação. Em seu trabalho foram utilizados eletrodos de alumínio, e avaliou-se a influência dos seguintes parâmetros de operação na eficiência da remoção de poluentes: concentração inicial do contaminante,

densidade de corrente, distância entre eletrodos, pH da solução e concentração de eletrólito. Segundo o autor, quando a condutividade elétrica do efluente é baixa, pode-se adicionar um eletrólito (substância que é dissolvida gerando íons livres positivos e negativos) a fim de aumentar a condutividade da solução. Um bom eletrólito é o cloreto de sódio, pois além de ser encontrado com facilidade, os íons cloreto liberados também sofrem oxidação com a aplicação da corrente elétrica, formando gás cloro e íons hipoclorito. O íon hipoclorito é um forte oxidante, capaz de oxidar moléculas orgânicas que possam estar presentes no efluente (MORENO-CASILLAS apud MERMA, 2008). As Equações 9, 10 e 11 explicam o processo de formação de hipoclorito.



Além do poder desinfetante, a presença de íons cloreto reduz o efeito provocado pela presença de outros íons, como carbonatos e sulfatos, que podem provocar a formação de camadas passivadoras nos eletrodos, diminuindo a eficiência do processo. Merma (2008) observou que a evolução da remoção de poluentes forma uma curva do tipo S e três fases distintas características. A primeira é a fase de latência, onde a concentração de íons gerados pela dissolução anódica aumenta. A segunda é a fase reativa, onde é removido o poluente. A última é a fase estável, onde cessam as reações. O autor observou em seu trabalho que valores de pH próximos a 10 obtiveram maior eficiência no tratamento de efluentes, e que conforme a densidade de corrente diminui, aumenta a quantidade de alumínio liberado no eletrodo, uma vez que para atingir um valor constante de densidade de carga, o tempo de eletrólise só será maior quando forem empregadas menores densidades de corrente. Conseqüentemente, o tempo de contato do catodo com o meio alcalino, produzido na superfície durante a evolução do H<sub>2</sub> é maior. Assim, aumenta a quantidade de alumínio solubilizado quimicamente e a neutralização de carga das espécies iônicas presentes no efluente pelos íons produzidos na dissolução anódica. Estes reduzem a repulsão eletrostática até o momento em que as forças de atração de *Van Der Waals* predominam, causando a coagulação. Os

flocos gerados na coagulação capturam e juntam partículas coloidais que ainda permaneciam em meio aquoso (MERMA, 2008).

Gonzales e Torem (2010) compararam a utilização de anodos de ferro e alumínio, mantendo o catodo de aço inoxidável no tratamento de um efluente oleoso sintético. Os pesquisadores observaram redução de 99% da demanda química de oxigênio (DQO) e 98% da turbidez para utilização de anodo de alumínio, enquanto que o anodo de ferro ofereceu redução de 94,8% e 98,5% respectivamente, para os mesmos parâmetros. Este estudo apresentou resultados que apontaram uma menor quantidade de lodo produzido pelo anodo de alumínio, de  $2,2\text{kg/m}^3$  contra  $2,76\text{kg/m}^3$  de ferro. Os autores construíram o reator de batelada apresentado na Figura 11, construído em acrílico, e com dimensões: altura 170mm, comprimento 150mm, largura 190mm e espessura de parede 10mm, perfazendo uma capacidade máxima de 5,1 litros.

**Figura 11** – Reator construído por Gonzales e Torem



Fonte: GONZALES; TOREM (2010).

Segundo Gonzales e Torem (2010), uma maior densidade de corrente ou um maior número de eletrodos contribuem para um menor tempo de tratamento. A geometria dos eletrodos também influencia no processo, uma vez que uma maior área superficial possibilita uma maior velocidade de reação, reduzindo o tempo de tratamento. Os testes dos autores indicam que cada conjunto de parâmetros utilizados resulta em um tempo ótimo de tratamento, que dependerá dos próprios parâmetros escolhidos. Os autores também observam a evolução da remoção dos contaminantes caracterizando uma curva do tipo S, assim como observou Merma (2008). Desta forma, após o tempo ótimo de tratamento é alcançada a terceira e última fase do tratamento, que evidencia a cessão das reações e uma taxa pequena de remoção de poluentes.

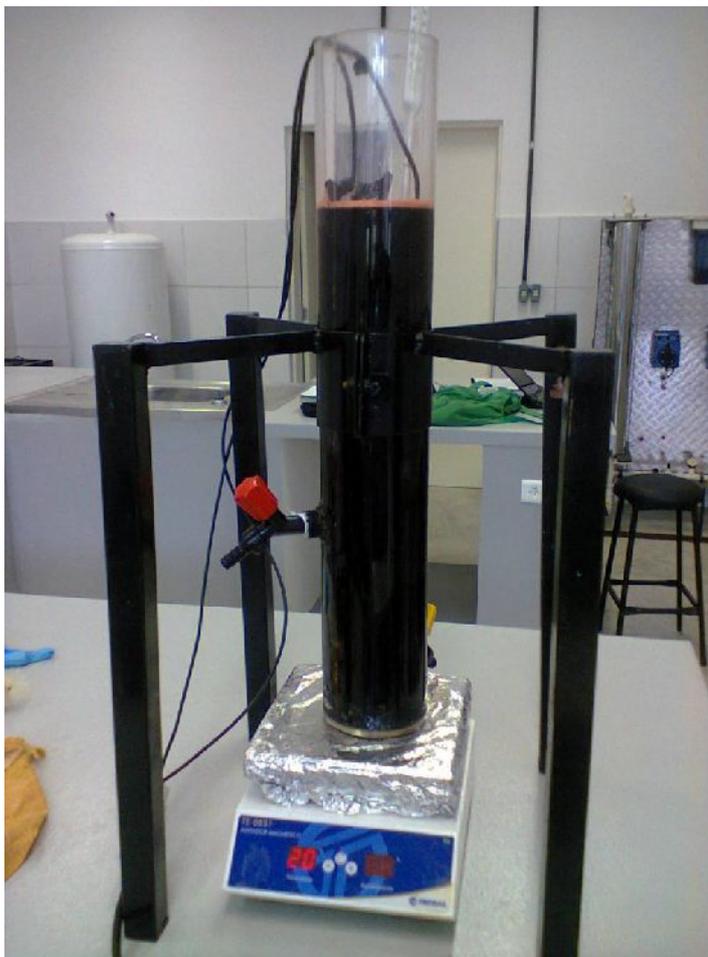
A pesquisa de Gonzales e Torem (2010) utilizou eletrodos retangulares perfurados de dimensões 120mm x 130mm, e segundo os autores, os melhores resultados obtidos foram para 20 minutos de tratamento. Os parâmetros mais relevantes foram a densidade de corrente aplicada, a relação área-volume dos eletrodos e a geometria dos eletrodos. O aumento da densidade de corrente e o aumento da relação área-volume dos eletrodos permitem tempos de tratamento mais curtos. Os autores concluíram que o eletrodo de alumínio foi no geral ligeiramente mais eficiente que o de ferro, pois reduziu a turbidez em 92,15% e a DQO em 96,8% para os primeiros 20 minutos, com um aumento de pH de 8,25 para 8,43. O eletrodo de ferro apesar de apresentar maior redução de turbidez (98,4%), elevou consideravelmente o pH do efluente (de 9,5 para 11,5) e reduziu a DQO em 94,8% durante 30 minutos de operação. Além disso, o efluente do tratamento com eletrodo de alumínio não apresentou cor residual, como ocorreu com o outro.

Meneses et al. (2012) também investigaram os parâmetros operacionais da eletrocoagulação, desta vez aplicando ao tratamento de efluente de biodiesel. O trabalho dos autores foi desenvolvido fixando o material dos eletrodos (alumínio), as dimensões dos mesmos (10mm x 5mm x 1mm), o volume do efluente a ser tratado (0,5L) e a temperatura do efluente bruto (temperatura ambiente, 28°C). O efluente em questão tem origem na lavagem do biodiesel produzido, e possui alto valor de pH devido aos níveis significativos residuais de catalisador alcalino. Além disso contém

um alto teor de óleo e de sólidos e baixa concentração de nitrogênio. Juntos, estes componentes inibem o crescimento da maioria dos microorganismos, conferindo a este efluente dificuldade de degradação natural (JARUWAT apud MENESES et al., 2012). Os autores concluíram que o pH final do efluente após o tratamento está relacionado ao pH inicial e ao tempo de tratamento. O pH influencia ainda na eficiência do tratamento, pois a formação do hidróxido  $\text{Al(OH)}_3$  (maior responsável pela remoção de poluentes) ocorre numa faixa de pH entre 5 e 9. Além disso, o uso de pH alcalino induz o ataque químico no catodo devido à evolução do hidrogênio gasoso (que acaba colaborando para o aumento de pH observado devido à saída de íons  $\text{H}^+$  da solução), refletindo diretamente na quantidade total de alumínio liberado dos anodos. Verificou-se também que um menor espaçamento entre os eletrodos é mais indicado para se ter um menor consumo energético. O processo de eletrocoagulação realizado pelos autores foi capaz de reduzir 99% da quantidade inicial do teor de óleos e graxas. Por fim, os autores sugerem que um planejamento fatorial pode ser aplicado para avaliar estatisticamente a influência do tempo de tratamento e do valor do pH inicial do efluente, mantendo-se fixos o espaçamento entre os eletrodos e tensão elétrica utilizados em seus experimentos.

Ribeiro et al. (2014) avaliaram a eficiência do processo de eletrocoagulação e eletroflotação no tratamento de efluente de uma indústria de redes de dormir, com o objetivo principal de reutilizar os resíduos de tingimento no processo produtivo. Foram monitorados turbidez, temperatura, pH, condutividade, redução de DQO e absorvância no UV-visível. O processo eletrolítico foi promovido por corrente alternada, e os eletrodos empregados foram elaborados com dezenove chapas de alumínio, de dimensões 400mm x 9mm x 3mm. Foram realizados ensaios para dois diferentes espaçamentos entre os eletrodos: 1mm e 10mm. O reator de batelada foi construído em acrílico com dimensões 600mm de altura e 100mm de diâmetro, como mostra a Figura 12. Apesar de totalizar um volume total de 4,7L, o volume útil adotado foi de apenas 2,8L.

**Figura 12** – Reator construído por Ribeiro et al.



Fonte: RIBEIRO et al. (2014).

Neste estudo a remoção de contaminantes ocorreu por dois processos. Um deles é a flotação, devido à formação de microbolhas dos gases oxigênio e de hidrogênio resultantes da eletrólise da água (SILVA et al. apud RIBEIRO et al., 2014), responsáveis pela adsorção dos flocos mais leves deslocando-os para a superfície, mecanismo também adotado por Souza (2012), que construiu adicionalmente um sistema de calhas no reator para facilitar a separação do contaminante flotado. O segundo processo é a sedimentação dos contaminantes, que ocorre devido aos flocos formados que adquirirem peso suficiente para sua sedimentação. Os resultados obtidos para 70 minutos de tratamento mostraram reduções médias acima de 70% para DQO e 80% para remoção de cor, mostrando que a tecnologia proposta tem grande potencial para o tratamento de efluentes têxteis.

Em todos os trabalhos pesquisados observou-se um bom detalhamento das plantas construídas e uma boa análise da eficiência do tratamento dos efluentes, sejam os resultados referentes ao percentual de remoção de espécies ou ainda à redução de DBO, DQO e turbidez. Também foi possível constatar que as variáveis de processo são importantes e influenciam no resultado final obtido, dentre elas a corrente elétrica aplicada (consequentemente a densidade de corrente), quantidade e geometria de eletrodos (consequentemente a relação área-volume), espaçamento entre eletrodos, vazão de circulação (no caso de unidades de tratamento com circulação) e condutividade do meio. Por outro lado, nota-se que os autores não deram ênfase à caracterização do sólido obtido nem à sua destinação final adequada, ou ainda a possibilidades de uso em outros processos. Esta é portanto uma lacuna a ser investigada e que poderá possibilitar no futuro outros estudos como por exemplo aplicações práticas deste sólido em outras pesquisas.

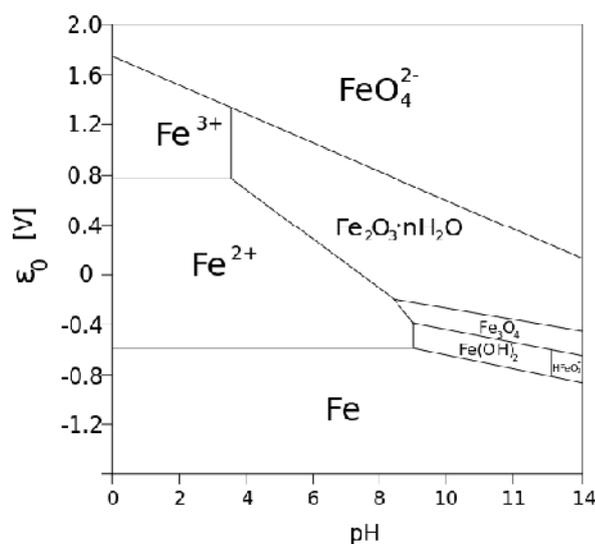
### **3.6. Compostos de ferro**

Neste trabalho foram utilizados eletrodos de ferro na eletrocoagulação. Como foi dada uma ênfase na análise química e microestrutural dos resíduos gerados (que têm predominantemente ferro em sua composição), bem como o estudo da estabilidade química do mesmo para possibilitar um descarte seguro, é de suma importância conhecer as principais características das fases cristalinas dos oxihidróxidos de ferro. O ferro é um material atóxico abundante na crosta terrestre, que pode ser encontrado em diversas formas nos meios aquáticos dependo das condições do pH e do potencial redox. Pode também ser encontrado em solos e sedimentos, revestindo outros minerais ou mesmo intercalado em argilas orgânicas, neste caso podendo alterar significativamente a química das águas superficiais, subterrâneas e o solo devido a processos de adsorção. Os óxidos e/ou hidróxidos de ferro formam ao todo dezesseis compostos químicos conhecidos, sendo economicamente utilizados, por exemplo, como minérios de ferro para a produção de ligas metálicas, pigmentos, catalisadores, em pirotecnia dentre outras aplicações. (SALVIANO, 2014).

Os estados de oxidação mais comuns do ferro são 2+ e 3+, correspondendo ao óxido de ferro (II) (FeO) e óxido de ferro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectivamente. Já outros óxidos mistos contendo Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> também são encontrados na natureza, como por exemplo a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), um material cerâmico com propriedades magnéticas que possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso contendo íons Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e O<sup>2-</sup> em um arranjo cúbico denso de face centrada (SALVIANO, 2014).

Neste trabalho optou-se por utilizar anodos de sacrifício de ferro devido à possibilidade de se obter um precipitado com propriedades magnéticas ao final do processo. Desta forma, o sólido obtido poderá ter aplicações futuras, ou mesmo possibilitará a adoção de métodos de separação magnética para a separação sólido-líquido. Para se obter um composto de ferro desejado, é necessário que algumas variáveis do processo sejam manipuladas, pois determinadas condições do meio (temperatura, pressão, pH e potencial) são determinantes para a formação de cada tipo de composto. A Figura 13 apresenta um diagrama de equilíbrio termodinâmico para o ferro elementar e alguns outros compostos. A análise do diagrama permite perceber que o Fe<sup>3+</sup> pode existir em águas se o ambiente for oxidante e apresentar pH abaixo de 4. À medida que o pH aumenta, são formados óxidos de ferro insolúveis (exceto em meios fortemente redutores).

**Figura 13** – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o ferro



Fonte: POURBAIX (2012)

O estudo dos compostos de ferro é de suma importância neste trabalho, haja vista o objetivo proposto de analisar a estabilidade química dos sólidos gerados no processo buscando propor reuso ou um destino final adequado. Espera-se que os sólidos gerados no processo contenham predominantemente o elemento ferro em sua composição. A quantidade de ferro presente no sólido gerado pode ser prevista através da lei de Faraday (Equação 6).

Os óxidos de ferro são materiais cerâmicos com variadas composições químicas e diferentes propriedades, resultantes da combinação entre o ferro, o oxigênio e grupos hidroxilas. Os compostos mais comuns estão listados na Tabela 3 (SALVIANO, 2014).

**Tabela 3 – Compostos de ferro mais comuns**

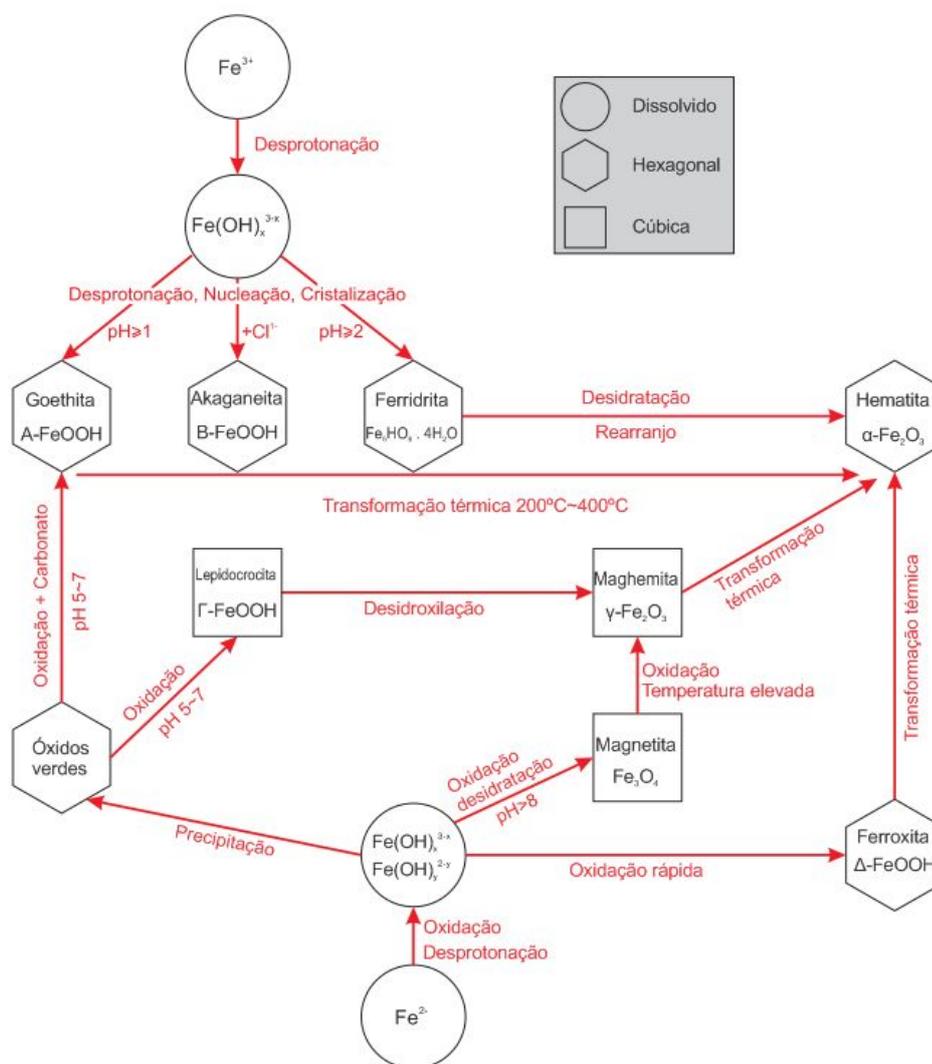
Óxidos		Óxidos hidróxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ferridrita	-FeOOH	Goethita
$-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	-FeOOH	Akaganeita
$-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	-FeOOH	Lepidocrocita
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita	-FeOOH	Ferroxita

**Fonte:** SALVIANO (2014), adaptada pelo autor

A Tabela 3 apresenta minerais com propriedades físicas, químicas e estruturas cristalinas características. A grande maioria dos compostos resultantes das combinações entre os elementos ferro e oxigênio apresenta uma ocorrência maior da valência 3+ em detrimento da valência 2+. A unidade estrutural básica dos óxidos de Fe(III) é um octaedro em que íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  encontram-se rodeados por seis átomos de oxigênio (ou por átomos de oxigênio e íons hidroxila). A disposição dos átomos de oxigênio e íons hidroxila forma estruturas hexagonais compactas (goethita e hematita) ou cúbicas (lepidocrocita e maghemita) (SALVIANO, 2014). A transição entre as diferentes fases ocorre em uma temperatura característica para uma dada pressão, e pode depender ainda das condições de pH e potencial do meio. A Figura 14 mostra um fluxograma das formações de compostos de ferro e

oxigênio. Durante o processo de eletrocoagulação as espécies de hidróxido de ferro formadas ficam em suspensão gelatinosa. Desta forma, atua na remoção de poluentes por complexação ou por atração eletrostática (adsorção não específica), seguida de coagulação. Ao final da reação da eletrocoagulação, os flocos compostos por hidróxido de ferro e contaminantes adsorvidos são facilmente separados por sedimentação ou filtração (SILVA et al., 2013).

**Figura 14** – Fluxograma de formação de compostos de ferro-oxigênio



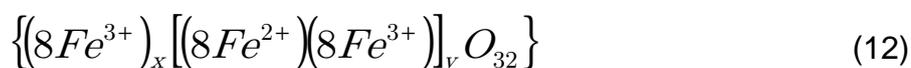
Fonte: SCHWERTMAM, CORNELL apud SALVIANO (2014), adaptado pelo autor.

Dentre os vários compostos de ferro, a eficiência comprovada de atuação da magnetita nos processos de sorção de íons apresenta-se como uma alternativa valiosa para o tratamento de efluentes devido à possibilidade de aplicação de métodos de separação magnética relativamente simples se comparados aos

processos de sedimentação e filtração (SALAZAR-CAMACHO et al., 2013 apud SALVIANO, 2014).

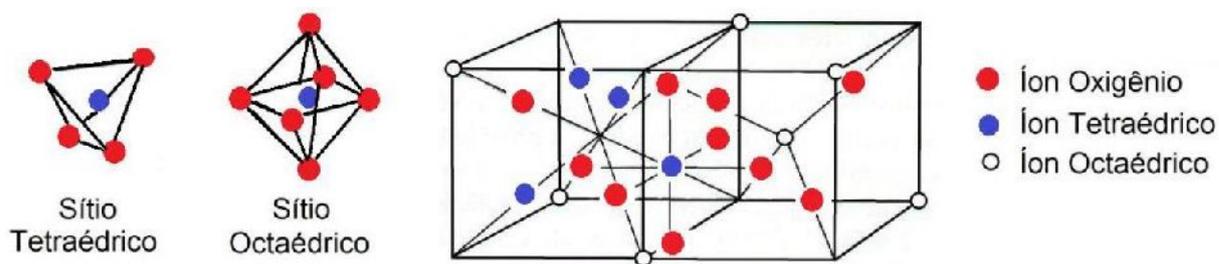
A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um dos principais óxidos de ferro de ocorrência natural, e está presente em areias de praias e em grandes depósitos minerais em várias partes do mundo. Algumas características como o tamanho reduzido de suas partículas, a capacidade de se dispersar no meio com facilidade, a morfologia uniforme, o comportamento magnético e a eficiência comprovada em processo de sorção de íons fazem da magnetita um assunto de grande interesse em pesquisas. (SALVIANO, 2014).

Segundo Salviano (2014), este mineral possui estrutura do tipo espinélio inverso e uma estrutura cristalina cúbica de face centrada contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  do tipo  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ . Em sua estrutura cristalina os íons  $\text{O}^{2-}$  estão dispostos no arranjo cúbico gerando dois tipos de sítios de coordenação: os tetraédricos, compostos por quatro íons oxigênio, e os octaédricos, compostos por seis íons oxigênio. Nesta estrutura os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão dispostos nos interstícios tetraédricos, e nos interstícios octaédricos posicionam-se em quantidades exatamente iguais os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O arranjo completo contém 24 cátions, sendo 16 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e 8 íons  $\text{Fe}^{2+}$ . A fórmula molecular da magnetita pode ser representada pela Equação 12, e organizando-se oito fórmulas moleculares obtêm-se a sua célula unitária (SALVIANO, 2014).



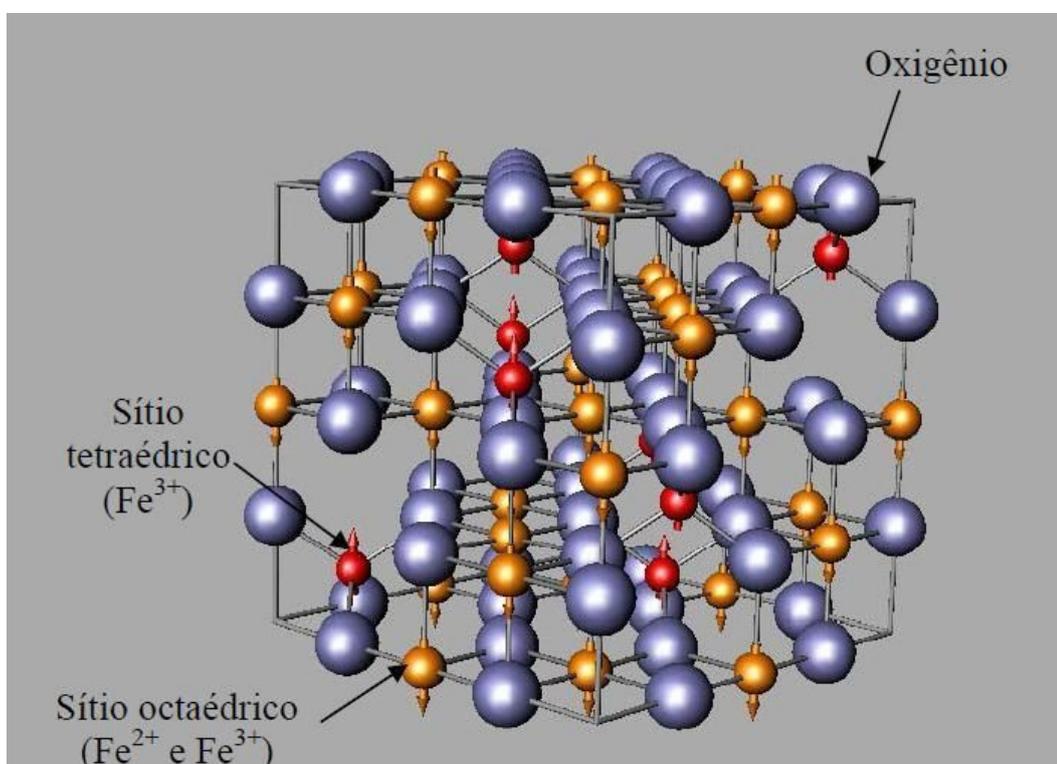
A Figura 15 e a Figura 16 apresentam respectivamente a representação da célula unitária e a representação da estrutura cristalina da magnetita (SALVIANO, 2014).

**Figura 15** – Representação da estrutura cristalina da magnetita através de sua célula unitária



Fonte: SALVIANO (2014)

**Figura 16** – Representação da estrutura cristalina da magnetita



Fonte: SALVIANO (2014)

A superfície das partículas de magnetita possui átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio, devido a isso, podem se comportar como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons, as conhecidas bases de Lewis. Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila, favorecendo assim, a sua reação com ácidos ou bases devido seu caráter anfótero. Dependendo do pH da solução, a superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas. O pH no qual a

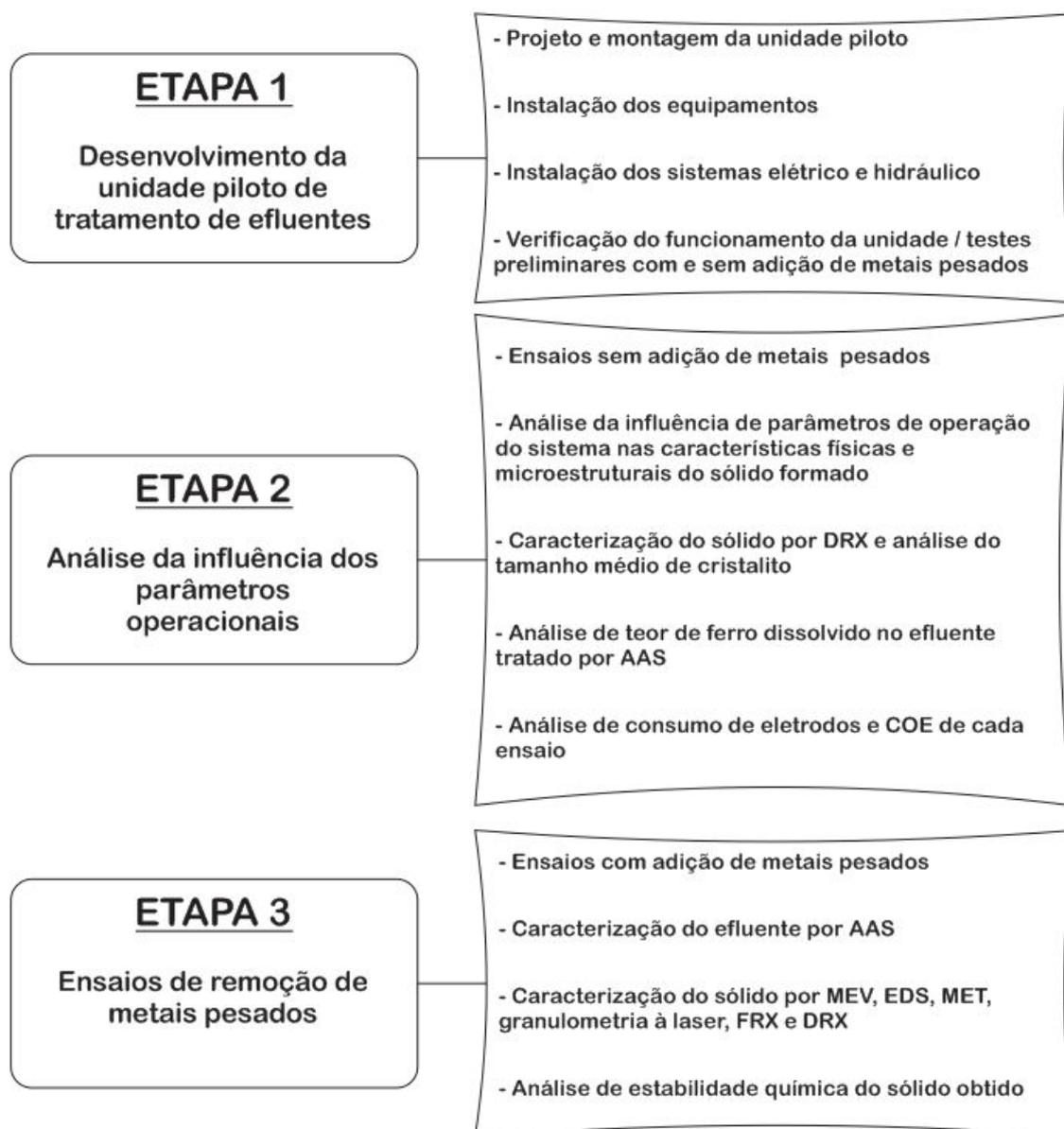
superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas é denominado como ponto isoelétrico ou ponto de carga zero, que para a magnetita, é igual a 6,8 (FERREIRA, 2009 apud SALVIANO, 2014).

Silva et al. (2013) analisaram por difração de raios X e fluorescência de raios X amostras dos sólidos obtidos no tratamento de efluentes contendo metais pesados por eletrocoagulação, e verificaram a ocorrência de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nos compostos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , resultado da co-precipitação dos metais cobre e níquel com os compostos de ferro formados no processo. Maghemita e magnetita compartilham a mesma composição microestrutural, diferindo-se no aspecto (a primeira forma tem coloração castanha e a segunda é preta). A maghemita é o equivalente oxidado da magnetita, e a letra  $\gamma$  é usada para diferenciá-la da hematita, a qual apresenta a mesma fórmula química. Durante o processo de oxidação um íon de  $\text{Fe}^{2+}$  sai do sítio B deixando uma vacância na rede cristalina, e outro íon de  $\text{Fe}^{2+}$  se transforma em  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, pode-se representar a maghemita pela fórmula estrutural  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{X}^{1/3}]\text{O}^{2-}_4$  (DUNLOP; ÖZDEMİR, 1997).

## 4 Metodologia

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho foram divididos em três etapas distintas (como pode ser visto na Figura 17), visando maior clareza na exposição da metodologia.

**Figura 17 – Metodologia utilizada neste trabalho**



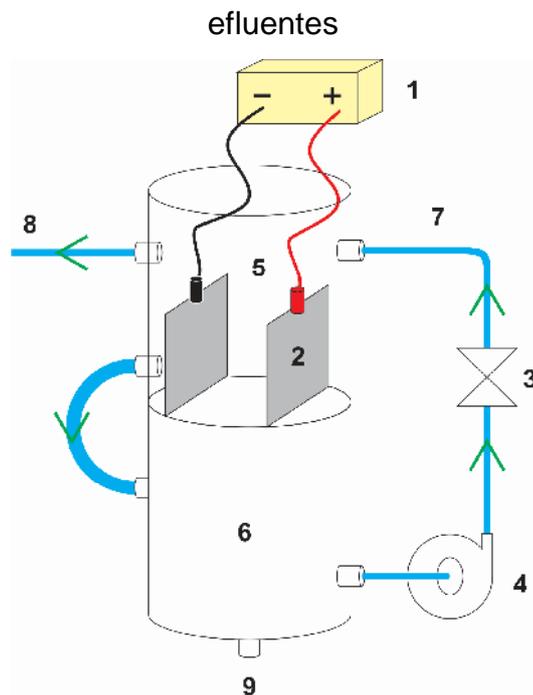
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

#### **4.1. *Desenvolvimento da unidade piloto de tratamento de efluentes***

As atividades da etapa inicial tiveram como foco principal a construção da unidade piloto de tratamento de efluentes, desde a concepção do projeto até a instalação de todos os equipamentos, além da verificação do funcionamento da unidade por meio da realização de alguns testes preliminares. A intenção principal do trabalho proposto foi a aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados. Para isso, foi construída uma unidade piloto de tratamento de efluentes com capacidade total de 20 litros para tratamento em batelada com circulação. O conceito da unidade piloto foi desenvolvido baseado em características de plantas construídas por outros autores em suas pesquisas científicas, com destaque para Souza (2012) (Figura 7) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011) (Figura 9).

A revisão de literatura sugere que um sistema com circulação de efluente favorece o tratamento do mesmo, pois melhora o uso da superfície dos eletrodos (ao assegurar um maior contato entre a solução e os eletrodos), a hidrodinâmica do sistema e a transferência de massa (SOUZA, 2012; FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2011). Por este motivo optou-se por construir uma unidade piloto equipada com uma bomba de vazão controlada para promover a circulação do efluente entre o reator e o reservatório. O reator é o recipiente que abriga o conjunto de eletrodos e o local onde as reações químicas do tratamento ocorrem. A Figura 18 mostra a concepção inicial da ideia da unidade piloto a ser construída, cujos elementos principais são uma fonte de alimentação de corrente contínua (1), conjunto de eletrodos (2), registro de controle de vazão (3) e bomba (4), um recipiente reator (5) e um reservatório (6), além da circulação de realimentação do efluente (7), saída do efluente tratado (8) e coleta do lodo sedimentado (9).

**Figura 18** – Concepção inicial da ideia da unidade piloto de tratamento de



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Com base nesta concepção inicial a unidade piloto foi desenvolvida, e sua estrutura física foi construída de acordo com os materiais disponíveis para construção e adaptações estudadas para a otimização da unidade. Os equipamentos utilizados na unidade piloto de tratamento de efluentes construída foram uma moto bomba submersa Sarlobetter SB 2000 220V vazão máxima 1950L/h; uma fonte regulável de corrente contínua Minipa MPL-3305M de tensão máxima 30V e corrente máxima 5A; um reservatório barrilhete de PVC com capacidade total 20L; um reator de acrílico, capacidade máxima 1,5L; mangueiras de silicone, um registro de PVC, conexões hidráulicas de latão e um registro de pressão borboleta também de latão.

A Tabela 4 mostra, de forma simplificada, as principais características da unidade piloto construída e dos equipamentos utilizados. Todas as especificações de dimensões, materiais e equipamentos, bem como os valores dos parâmetros de operação foram determinadas de acordo com a literatura pesquisada.

**Tabela 4** – Características da unidade piloto construída

<b>Item</b>	<b>Descrição</b>
Estrutura	Gabinete de aço, dimensões totais 1000mm x 40mm x 80mm. Rodízios para facilitar a portabilidade da unidade.
Reservatório	PVC, 20 litros.
Eletrodos	Ferro (2 pares ou 3 pares). Dimensões 150mm x 115mm x 1mm.
Reator	Acrílico, 120mm x 120mm x 120mm, volume útil total aproximadamente 1,35L
Fonte CC	Fonte regulável de corrente contínua Minipa MPL-3305M tensão máxima 30V corrente máxima 5A.
Bomba	Moto bomba submersa Sarlobetter SB 2000 220V vazão máxima 1950L/h.
Registros	Registro de pressão borboleta de latão, 1/2 polegada, para controle de vazão de circulação.  Registro de PVC 3/4 polegada para retirada das amostras e do efluente tratado.
Conexões hidráulicas	Latão, 1/2 polegada.
Mangueiras	Silicone, 1/2 polegada.

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Para verificar o funcionamento da unidade construída foram realizados alguns testes simples sem adição de metais pesados, visando unicamente testar as instalações elétricas e hidráulicas e observar o ajuste de parâmetros como vazão de circulação, tensão elétrica e corrente elétrica. Depois, foi realizado um ensaio completo de remoção de cobre, utilizando parâmetros de operação baseados nos trabalhos de Souza (2012) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011), cujos resultados foram analisados por espectroscopia de absorção atômica a fim de comprovar a eficiência da remoção de metais pesados no tratamento promovido pela unidade construída.

## **4.2. Análise da influência dos parâmetros operacionais**

Esta etapa teve como foco principal avaliar os parâmetros de operação de tratamento de efluentes, utilizando em cada ensaio solução de água potável apenas com adição de eletrólito. Os valores de cada parâmetro utilizados, bem como as principais características dos ensaios realizados foram estabelecidos com base na literatura pesquisada. Foram observadas as variações de parâmetros como pH, tensão elétrica e condutividade, o consumo total de eletrodos, e ainda a eficiência da decantação na separação sólido-líquido, com o objetivo de compreender melhor o funcionamento do sistema e o processo de coagulação dos compostos de ferro formados. O teor de ferro dissolvido no efluente tratado foi avaliado com o intuito de certificar-se que os efluentes a serem lançados em esgoto comum não estariam contaminados com ferro, apresentando concentrações sempre abaixo do máximo permitido pela legislação ambiental para que o descarte seja possível. Os sólidos obtidos foram submetidos a análises por DRX para verificação das fases formadas e cálculo do tamanho médio de cristalito.

### *4.2.1. Procedimento experimental*

Foram utilizados pares de eletrodos de ferro (dois pares e três pares) de dimensões 115mm de comprimento x 150mm de altura (altura útil de 93mm, correspondente à parte do eletrodo imersa no banho) x 1mm de espessura. Os eletrodos foram montados com distância fixa de 10mm entre eles, intercalando anodos e catodos. A utilização de mais pares de eletrodos promove uma maior área anódica e maior dissolução de ferro no sistema durante o tratamento. Antes de cada experimento os eletrodos foram lixados com lixa fina e decapados com solução de ácido clorídrico 1:2 para retirar a camada de óxido de ferro formada. Durante o experimento, alíquotas do efluente foram retiradas (em intervalos regulares de tempo de dez minutos) do reservatório para análise. Foi utilizada água potável nestes experimentos com acréscimo de um eletrólito, com a finalidade de aumentar a condutividade da solução e prevenir a passivação dos eletrodos de ferro. Os

eletrólitos utilizados foram cloreto de sódio (NaCl) PA Vetec 99% e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anidro PA Quimex 99%.

Ao final de cada experimento o efluente foi deixado em repouso para decantação, e após a retirada do sobrenadante, o efluente restante foi submetido à filtração à vácuo para obtenção do sólido, que então foi seco em estufa a 60°C por 24 horas para posterior caracterização. O sobrenadante e o filtrado foram descartados em esgoto comum depois de confirmada a ausência de contaminantes através de análise química.

Para cada experimento foram anotados os valores de pH inicial, tensão elétrica inicial e condutividade inicial (parâmetros livres durante o experimento), e também massa inicial e final dos eletrodos para análise de consumo de eletrodos. A Tabela 5 mostra os ensaios realizados nesta etapa do trabalho e a variável analisada em cada um deles.

**Tabela 5** – Ensaios realizados para investigação de influência de parâmetros no processo

CÓDIGO DO ENSAIO	PARÂMETRO INVESTIGADO	VALOR
CE-NaCl	Tipo de eletrólito	Cloreto de Sódio
CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$		Sulfato de Sódio
E4	Quantidade de eletrodos	4 eletrodos
E6		6 eletrodos
V35	Vazão de circulação	35L/h
V60		60L/h
CE500	Concentração de eletrólito	500mg/L
CE2000		2000mg/L
i3	Corrente elétrica	3A
i5		5A

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

### **4.3. Ensaio de remoção de metais pesados**

Esta etapa do trabalho foi dedicada aos experimentos completos de remoção de metais pesados, utilizando efluente sintético contendo íons de cobre, níquel e zinco de forma simultânea, além da adição de eletrólito para aumentar a condutividade do sistema. Vários ensaios foram realizados com o objetivo de analisar a influência das variáveis corrente elétrica e vazão de circulação na porcentagem de remoção de metais pesados. Também foi analisado ao final de cada experimento a eficiência de remoção dos contaminantes através da espectroscopia de absorção atômica das amostras retiradas a cada 10 minutos em cada ensaio.

#### *4.3.1. Preparo do efluente sintético*

O efluente sintético contendo íons  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  foi preparado utilizando os reagentes cloreto de níquel ( $NiCl_2$ ) hexahidratado PA Vetec 97%, sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ) heptahidratado PA Proquímios 99%, sulfato de cobre II ( $CuSO_4$ ) pentahidratado PA Cromoline 98%. O cloreto de sódio ( $NaCl$ ) PA Vetec 99% foi utilizado como eletrólito. No processo de preparo do efluente sintético foi projetada a concentração de 20mg/L de cada um dos íons Cu (II), Zn (II) e Ni (II), e foi utilizada água potável (água de torneira), com o intuito de simular situações mais próximas das encontradas nas indústrias de galvanoplastia.

A Tabela 6 mostra a análise da qualidade e uma relação da média dos principais parâmetros da água potável distribuída pela COPASA, companhia de saneamento de Minas Gerais que atende a cidade de Belo Horizonte, no ano de 2016.

**Tabela 6** – Análise da qualidade da água da COPASA, em 2016.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor médio</b>	<b>Limites</b>
Cloro	mg/L	1,19	0,2 ~ 2
Coliformes totais	NMP/100mL	98,43	Não se aplica
Cor	UH	0,74	15
Escherichia coli	NMP/100mL	-	Não se aplica
Fluoreto	mg/L	0,74	0,6 ~ 0,85
pH	-	7,98	6 ~ 9,5
Turbidez	uT	0,48	5

**Fonte:** COPASA, 2016 – adaptada pelo autor

Foram retiradas amostras a cada dez minutos de todos os ensaios, e a caracterização destas amostras e dos efluentes tratados foi realizada por espectroscopia de absorção atômica para avaliação da concentração dos íons de zinco. A Tabela 7 mostra os ensaios realizados nesta etapa e as variáveis analisada em cada um deles.

**Tabela 7** – Ensaios de remoção de metais pesados realizados

<b>CÓDIGO DO ENSAIO</b>	<b>VALOR DE VAZÃO DE CIRCULAÇÃO</b>	<b>VALOR DE CORRENTE ELÉTRICA</b>
E4V35i3	35L/h	3A
E4V35i5	35L/h	5A
E4V60i5	60L/h	5A
E4V60i3	60L/h	3A

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

#### **4.4. Caracterização dos sólidos obtidos**

Por fim foi realizada a caracterização dos sólidos obtidos, por meio das técnicas de DRX, FRX, granulometria à laser, análise de área superficial, MET, MEV e EDS, a fim de se obter informações a respeito de características físicas, químicas e microestruturais dos compostos obtidos.

A análise por espectrometria de absorção atômica foi realizada no equipamento VARIAN SpectrAA 55B para determinar a concentração remanescente dos íons metálicos no efluente tratado e a eficiência do experimento de eletrocoagulação.

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) pelo método do pó no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro  $0,02^\circ$  por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundo por passo e coletados no intervalo de  $2^\circ$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2003). Estas análises foram realizadas para se verificar as fases cristalinas presentes nos sólidos obtidos.

A análise de fluorescência de raios X foi realizada por equipamento Shimadzu EDX-7000 para se obter dados semi-quantitativos acerca da composição química elementar do sólido obtido. As análises foram realizadas sem vácuo.

O sólido também foi submetido à análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento Shimadzu SSX-550, para obtenção das imagens da morfologia das partículas e também para a obtenção de mapas de composição química por análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada por equipamento Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV a fim de se analisar a morfologia e dimensão das nanopartículas dos sólidos obtidos em cada ensaio.

Ensaio de granulometria à laser foram realizados por equipamento Anton Paar Litesizer 500, com dispersão do sólido em água potável e agitação prévia de um minuto por ultrassom, com o objetivo de verificar a distribuição granulométrica das amostras.

A análise de área superficial das amostras foi determinada por fisissorção de Nitrogênio - Método de BET, a fim de se avaliar a área superficial e capacidade de adsorção do sólido.

O tamanho médio de cristalito do sólido obtido foi avaliado através de dados obtidos nas análises de DRX e BET, a fim de se obter o tamanho real aproximado das partículas, e comparar estes valores com os obtidos por granulometria à laser.

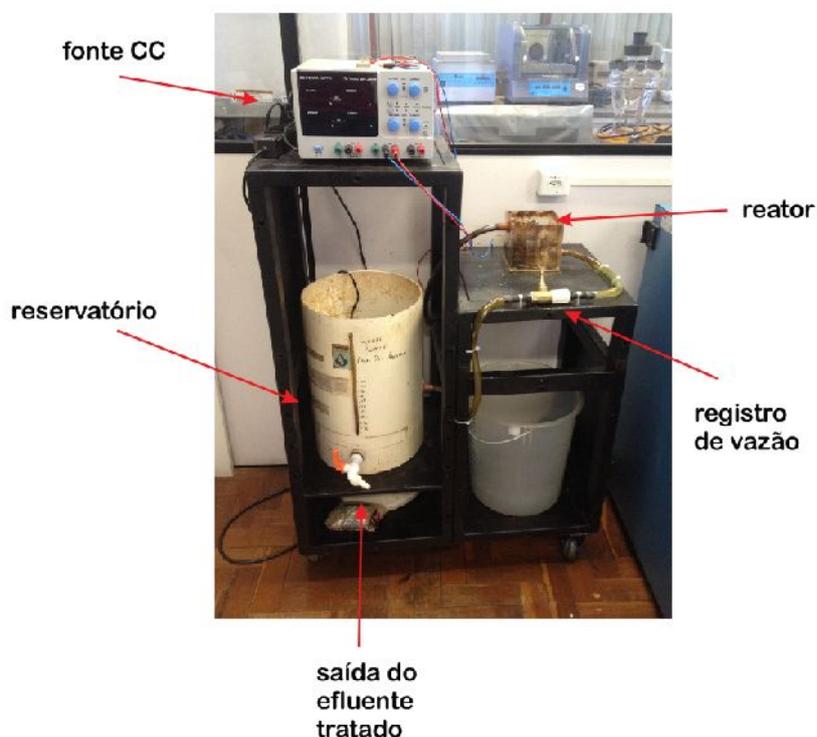
Foi realizado ainda um teste de estabilidade química com os sólidos obtidos, a fim de classificar os mesmos de acordo com a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004) para destinação final adequada. O teste foi realizado seguindo as normas ABNT NBR 10006 (ABNT, 2004) adaptadas para uma menor quantidade de sólido utilizado (2,0 gramas em cada amostra em vez de 250,0 gramas, e 50,0mL de água deionizada em vez de 1000mL). Desta forma, uma alíquota de 2,0g de cada amostra foi seca em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 42°C, em seguida foi adicionada água deionizada na quantidade de 50,0mL, o pH foi ajustado em 7 utilizando soluções de KOH (1mol/L) e HCl (1mol/L). A mistura foi agitada por 5 minutos em baixa velocidade, em seguida os frascos foram cobertos com filme de PVC e deixados em repouso por sete dias em temperatura ambiente. Após este procedimento, cada amostra foi filtrada e os filtrados foram analisados por espectroscopia de absorção atômica. O procedimento foi realizado em duplicata para cada amostra.

## 5 Resultados

### 5.1. *Desenvolvimento da unidade piloto de tratamento de efluentes*

A construção da unidade piloto de tratamento de efluentes foi realizada a partir da concepção inicial apresentada na Metodologia. A Figura 19 mostra uma imagem da versão final da unidade piloto construída. A moto bomba utilizada é de modelo submerso e está instalada dentro do reservatório. Na imagem é possível ver um registro de vazão posicionado entre a saída da bomba e a entrada inferior do reator, necessário para o controle da vazão de circulação do efluente na planta. A retirada das amostras e do efluente tratado é realizada pelo registro instalado na parte frontal inferior do reservatório. A decantação do efluente tratado é realizada fora do sistema, após retirada de todo o efluente tratado.

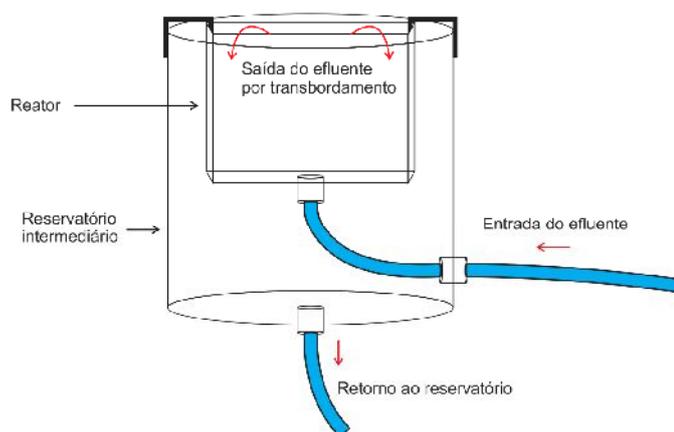
**Figura 19** – Unidade piloto de tratamento de efluentes construída



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

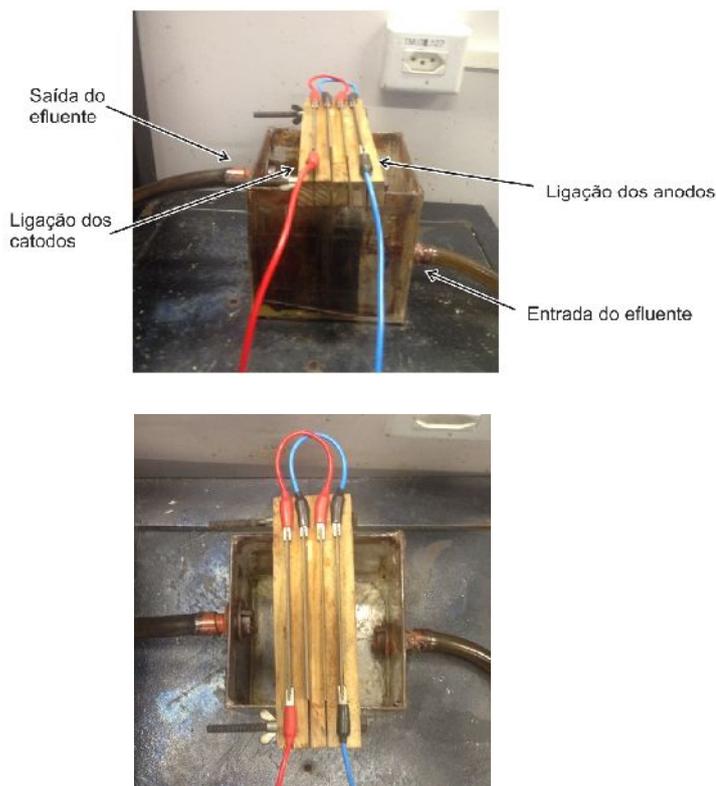
Durante a fase de construção da unidade piloto, estudos foram feitos visando a otimização do sistema. O reator de acrílico utilizado foi construído em substituição a uma versão preliminar de um arranjo utilizado para estudos, que consistia em um reator de polímero polipropileno (PP) posicionado internamente a um reservatório intermediário também de PP. Esta configuração foi avaliada com o objetivo de promover a saída do efluente do reator por transbordamento, assegurando um melhor contato entre a superfície dos eletrodos e a solução, como relatado por Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011). A Figura 20 mostra uma representação esquemática da configuração estudada.

**Figura 20** – Arranjo de reator e reservatório intermediário utilizado para estudos preliminares



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

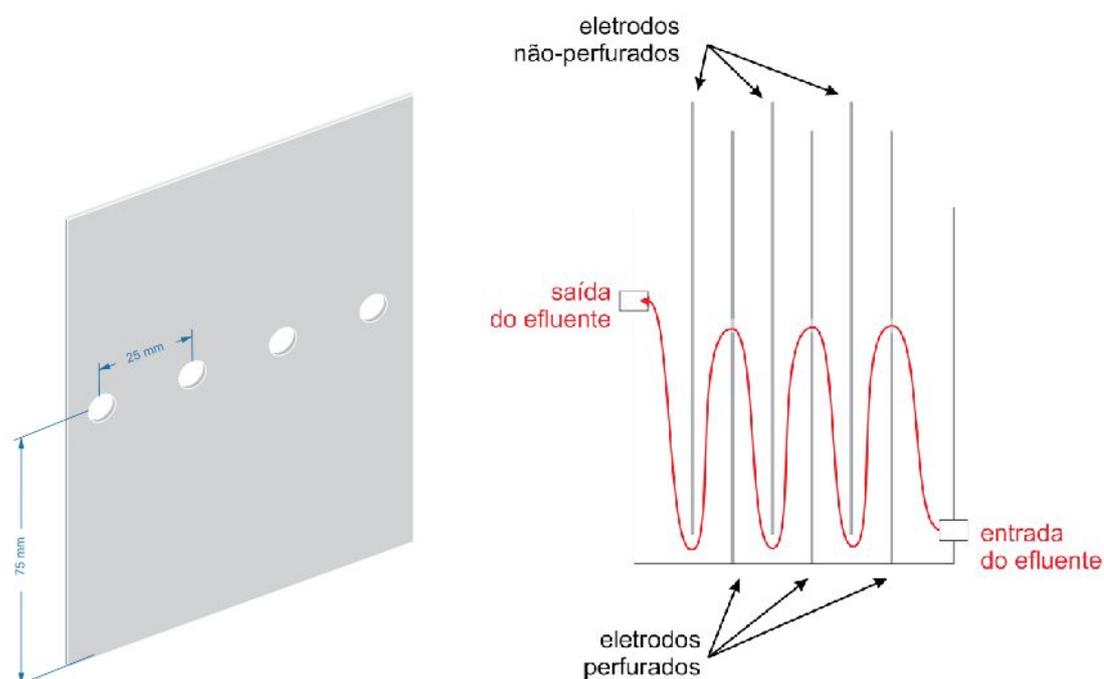
O reator de acrílico construído, exibido na Figura 21, manteve a característica de entrada de efluente pela parte inferior e saída pela parte superior. A colocação da entrada e saída em lados opostos proporcionou uma melhor circulação do efluente dentro do reator com eliminação de pontos de estagnação, conseqüentemente, esta nova configuração melhorou transferência de massa no sistema. Conforme abordado por Souza (2012), é importante a existência de algum tipo de circulação ou movimento do efluente dentro do reator, visando além do aumento da transferência de massa, a redução da camada de passivação dos eletrodos e aumento da liberação de bolhas geradas na geração de gases.

**Figura 21 – Reator em acrílico construído**

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Nos experimentos foram utilizados eletrodos de ferro nas dimensões 150mm x 115mm x 1mm, com área útil de 93mm x 115mm x 1mm, dispostos em paralelo em pares, intercalando anodos e catodos, com distância de 10mm entre eles. Com esta configuração foi observado nos primeiros testes realizados a ocorrência de alguns pontos de estagnação de efluente dentro do reator. Para promover uma melhor circulação visando eliminar estes pontos, alguns eletrodos foram perfurados com quatro furos igualmente espaçados, de 5mm cada um, conforme mostra a imagem à esquerda na Figura 22. Os eletrodos perfurados foram intercalados com eletrodos não-perfurados, sendo que os perfurados foram posicionados junto à base do reator e os não-perfurados foram posicionados um pouco acima da base do reator, forçando a passagem do efluente de forma alternada pelos furos e por baixo dos eletrodos, como pode ser observado no esquema da Figura 22. Este novo arranjo resultou em uma melhoria da circulação da solução contribuindo para a eliminação de pontos de estagnação.

**Figura 22** – Representação de um eletrodo perfurado (à esquerda) e esquema de arranjo de eletrodos e circulação do efluente no reator (à direita).



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Nesta fase do trabalho foram realizados alguns testes simples de simulação de tratamento de efluentes, utilizando solução de cloreto de sódio em água potável. O objetivo destes testes foi unicamente verificar características do processo, como circulação do efluente no reator, desprendimento de gases, mudanças no aspecto do efluente e dos flocos formados durante o tratamento. A evolução de alguns parâmetros durante os ensaios, como temperatura, pH, corrente elétrica e tensão aplicada também foram observados. Estes testes foram fundamentais na escolha da decantação como método de separação sólido-líquido, portanto, avaliou-se os parâmetros de operação de forma a propiciar condições adequadas para uma decantação rápida e eficiente.

## **5.2. Análise da influência dos parâmetros do processo na formação de compostos de ferro**

Os experimentos analisados a seguir foram executados sem adição dos sais de metais pesados. A solução preparada com água potável continha apenas o eletrólito (cloreto de sódio ou sulfato de sódio), e o objetivo principal destes ensaios foi observar o comportamento do sistema através da evolução do pH, tensão e corrente durante o tratamento, além da verificação do aspecto do efluente tratado, dos flocos formados, caracterização do sólido obtido e quantificação do consumo dos eletrodos. Cada conjunto de ensaios foi realizado para avaliar a influência isolada de algum dos parâmetros do processo. Os valores adotados foram escolhidos baseados na literatura (SOUZA, 2012; GONZALES; TOREM, 2010; FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2011; MAMELKINA ET AL., 2016; MOTA ET AL., 2016; ILOU ET AL., 2016).

Estas análises foram importantes principalmente para determinar o custo do tratamento e observar características como evolução de pH e facilidade de decantação do efluente tratado. O trabalho proposto buscou uma forma eficiente de tratar os efluentes com metais pesados, e para isso foram priorizados modos de operação com menor consumo de eletrodos e menor consumo energético. Em todos os experimentos foram verificadas a tensão elétrica e a corrente elétrica aplicadas (indicadas no visor da fonte de corrente contínua) e o pH de cada amostra coletada da unidade piloto de tratamento de efluentes construída.

#### 5.2.1. *Análise da influência dos parâmetros no processo*

A partir da execução destes experimentos, foi realizada uma análise detalhada do comportamento do sistema e da variação de seus parâmetros principais, e então investigadas quais seriam as influências de tais variações no processo. Os ensaios realizados nesta fase do trabalho estão listados na Tabela 5 da Metodologia.

### 5.2.1.1. Análise da influência do tipo de eletrólito

Foram realizados dois experimentos (CE-NaCl e CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para comparar o efeito do tipo de eletrólito (sais cloreto de sódio e sulfato de sódio) no processo. A Tabela 8 apresenta os parâmetros fixos utilizados nestes experimentos, enquanto que a Tabela 9 relaciona os valores medidos durante o experimento.

**Tabela 8** – Parâmetros fixos dos ensaios CE-NaCl e CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Corrente elétrica	5A
Densidade de corrente	11,52mA/cm <sup>2</sup>
Concentração de eletrólito	2000mg/L
Vazão	35L/h
Velocidade do fluido	1,32m/s
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm

Fonte: elaborada pelo próprio autor

**Tabela 9** – Valores medidos durante os ensaios CE-NaCl e CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

PARÂMETRO	ENSAIO CS	ENSAIO SS
Eletrólito (2000mg/L)	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tensão elétrica inicial	3,8V	5,5V
Tensão elétrica final	3,8V	5,6V
pH inicial	6,0	6,0
pH final	8,8	7,5
Consumo dos eletrodos	5,189g	5,827g

Fonte: elaborada pelo próprio autor

A Tabela 9 mostra que o consumo de eletrodos foi menor no ensaio CE-NaCl. A tensão elétrica manteve-se praticamente constante nos dois ensaios para uma corrente fixa, mas o ensaio CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou um valor maior de tensão, indicando que há menor condutividade no meio e maior consumo de energia. Como a massa de eletrólito utilizada em cada experimento foi igual (2000mg/L), o número de mols de cloreto de sódio adicionados por litro de solução foi maior, conforme mostram as Equações 13 e 14, onde M é o número de mols por litro de solução.

$$M_{NaCl} = \frac{2}{35,5 + 23} \cong 0,034 \quad (13)$$

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{2}{23 \times 2 + 32 + 64} \cong 0,014 \quad (14)$$

Como para cada um mol de sal é liberado um mol de cada um dos íons constituintes, observa-se que o cloreto de sódio produz 0,068 (2x0,034) mols por litro de solução, enquanto que o sulfato de sódio produz 0,042 (3x0,014) mols por litro de solução. A maior presença de íons no ensaio CE-NaCl proporcionará uma maior condutividade para o sistema se comparado ao ensaio CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que utilizou a mesma massa de eletrólito.

O pH final medido no ensaio CE-NaCl foi superior ao pH final de CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, devido ao fato da utilização de cloreto de sódio propiciar a evolução de gás hidrogênio no processo, diminuindo a concentração de íons H<sup>+</sup> no meio, e conseqüentemente aumentando o pH da solução. Já quando é utilizado sulfato de sódio, nem o íon Na<sup>+</sup> nem o íon SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> participam das reações nos eletrodos. Isto acontece porque a água oxida mais facilmente que o SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e ao mesmo tempo reduz mais facilmente que o Na<sup>+</sup>. Assim sendo, o sulfato de sódio atua apenas no aumento da condutividade do sistema.

O fato do maior pH alcançado, aliado ao menor consumo de eletrodos, e considerando ainda o fato do cloreto de sódio ser um reagente mais fácil de ser

obtido, a escolha deste eletrólito parece ser a mais adequada. Além disso, a utilização de NaCl em meio aquoso em processos de eletrólise induz a geração do íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>), forte agente oxidante que contribuirá para a oxidação de matéria orgânica presente no efluente a ser tratado, abrindo a possibilidade de estudos de tratamento de efluentes com carga orgânica.

#### 5.2.1.2. *Análise da influência da quantidade de pares de eletrodos*

Os experimentos E4 e E6 executados trataram de comparar os resultados obtidos com a utilização de 4 eletrodos (2 pares) e 6 eletrodos (3 pares), respectivamente, no processo. A Tabela 10 apresenta os parâmetros fixos utilizados nestes experimentos, enquanto que a Tabela 11 relaciona os parâmetros medidos durante os ensaios.

**Tabela 10** – Parâmetros fixos dos ensaios E4 (4 eletrodos) e E6 (6 eletrodos)

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Vazão	35L/h
Velocidade do fluido	0,768m/s
Corrente elétrica	5A
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm
Concentração NaCl	2000mg/L

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

**Tabela 11** – Valores medidos durante os ensaios E4 e E6

PARÂMETRO	ENSAIO 4E	ENSAIO 6E
Quantidade de eletrodos	4	6
Tensão inicial	3,8V	4,0V
Tensão final	3,8V	4,2V
Área anódica total	433,82cm <sup>2</sup>	650,73cm <sup>2</sup>
Densidade de corrente	11,52mA/cm <sup>2</sup>	7,68mA/cm <sup>2</sup>
pH inicial	6,0	6,0
pH final	8,8	8,2
Consumo total de eletrodos	5,189g	10,456g

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Através da Tabela 11 apresentada verifica-se que o consumo de eletrodos foi menor no ensaio E4 (4 eletrodos), como era de se esperar, uma vez que foram utilizados menos eletrodos. A tensão em E6 (6 eletrodos) sofreu um leve aumento ao fim do ensaio, enquanto que em E4 manteve-se praticamente constante durante todo o tratamento. O aumento de tensão em E6 apesar de não ser significativo, indica que a condutividade do sistema diminuiu durante o ensaio, estudos mais aprofundados sobre condutividade de sistemas e concentração de espécies em solução são necessários para explicar esta ocorrência. O pH final de E4 (4 eletrodos) foi maior, em razão de uma maior densidade de corrente aplicada, resultando em uma maior formação de íons hidroxila. Com mais íons hidroxila sendo gerados pelas reações descritas nas Equações 2, 3, 4 e 5, o pH atinge valores mais altos no fim do tratamento.

De posse destes dados, o fato de no ensaio E4 o pH final ter sido maior aliado ao fato do consumo de eletrodos ter sido menor, a adoção de quatro eletrodos nos tratamentos de efluentes torna-se preferencial. Um pH mais alto favorece o crescimento dos flocos e conseqüentemente sua decantação, e o menor consumo de eletrodos torna este processo mais barato.

### 5.2.1.3. Análise da influência da vazão

O conjunto de experimentos V35 e V60 tratou de comparar os resultados obtidos com a utilização de diferentes vazões de circulação de efluente. A Tabela 12 lista os parâmetros fixos utilizados nestes experimentos, enquanto que a Tabela 13 relaciona os valores medidos durante os experimentos.

**Tabela 12** – Parâmetros fixos dos ensaios V35 (35L/h) e V60 (60L/h)

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Corrente elétrica	3A
Densidade de corrente	6,91mA/cm <sup>2</sup>
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm
Concentração NaCl	2000mg/L

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

**Tabela 13** – Valores medidos durante os ensaios V35 e V60

PARÂMETRO	ENSAIO 35LH	ENSAIO 60LH
Vazão	35L/h	60L/h
Tensão inicial	3,8V	3,1V
Tensão final	4,0V	3,1V
Velocidade do fluido	0,768m/s	1,32m/s
pH inicial	6,0	6,0
pH final	8,5	8,0
Consumo dos eletrodos	5,793g	6,209g

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Através da análise da Tabela 13 verifica-se que o consumo de eletrodos foi menor no ensaio V35 (35L/h). A tensão no ensaio V35 apresentou um pequeno acréscimo durante o tratamento, indicando que neste ensaio houve diminuição da condutividade elétrica no reator. A Lei de Ohm apresentada na Equação 15 explica essa relação entre corrente elétrica (Ampères), tensão elétrica (Volts) e resistência elétrica (Ohms), sendo que a resistência elétrica é o inverso da condutividade elétrica (Siemens).

$$V = R \cdot i \quad (15)$$

Onde V é a tensão elétrica, R é a resistência elétrica e i é a corrente elétrica.

Na Tabela 13 também é possível observar que o pH final no ensaio V60 foi levemente inferior, provavelmente em razão de um menor tempo de contato do efluente com os eletrodos provocado pela adoção de uma maior vazão de circulação.

Considerando as constatações de Souza (2012) apresentadas, a respeito de uma maior eficiência de remoção de metais (exceto cromo) ao se utilizar eletrodos de ferro e vazões mais baixas, a opção pela vazão de V35 como o parâmetro mais adequado a ser utilizado nos ensaios posteriores de remoção de metais seria a melhor escolha. Porém a dificuldade de decantação dos flocos em ambos os ensaios sugerem que o tamanho dos flocos formados foram muito próximos nos dois casos. Para os ensaios de remoção de metais realizados posteriormente foram adotados ambos os valores, e os resultados foram comparados a fim de analisar qual deles de fato seria mais eficiente.

#### 5.2.1.4. *Análise do efeito da concentração de eletrólito*

Este conjunto de experimentos (CE-500 e CE-2000) foi realizado com o intuito de comparar os resultados obtidos com a utilização de diferentes concentrações de eletrólito, a fim de comparar sua influência na eficiência do processo. A Tabela 14

lista os parâmetros fixos utilizados nestes experimentos, enquanto que a Tabela 15 relaciona os valores medidos durante os experimentos.

**Tabela 14** – Parâmetros fixos dos ensaios CE-500 (NaCl 500mg/L) e CE-2000 (NaCl 2000mg/L)

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Corrente elétrica	3A
Densidade de corrente	6,91mA/cm <sup>2</sup>
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm
Vazão	35L/h
Velocidade do fluido	0,768m/s

Fonte: elaborada pelo próprio autor

**Tabela 15** – Valores medidos durante os ensaios CE-500 e CE-2000

PARÂMETRO	ENSAIO 500MGL	ENSAIO 2000MGL
Concentração NaCl	500mg/L	2000mg/L
Tensão inicial	9,7V	3,8V
Tensão final	10,4V	4,0V
pH inicial	6,0	6,0
pH final	8,5	8,8
Consumo dos eletrodos	12,706g	5,793g

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Analisando a Tabela 15, a tensão elétrica aplicada no ensaio CE-500 é muito maior, evidenciando um maior consumo de energia elétrica (uma vez que a corrente elétrica aplicada foi a mesma nos dois ensaios). Quando é utilizada uma concentração menor de eletrólito, há uma menor condutividade no meio, resultando em uma maior tensão aplicada para uma mesma corrente elétrica. Segundo Souza (2012), uma

maior condutividade melhora o fluxo de elétrons no efluente reduzindo o consumo de energia, o que conseqüentemente faz aumentar o desempenho da carga elétrica. Por isso conclui-se que o ensaio CE-500 consumiu mais energia elétrica se comparado ao ensaio CE-2000.

O aumento de tensão observado nos ensaios CE-500 e CE-2000 aponta também para uma diminuição da condutividade do meio durante ambos os processos. O consumo de eletrodos em CE-500 também foi maior, cerca de duas vezes mais, também provavelmente devido à menor condutividade do meio. Foi feita a adoção do valor utilizado no ensaio CE-2000 nos ensaios de remoção de metais devido ao menor consumo de eletrodos e maior pH final observado neste ensaio.

#### 5.2.1.5. *Análise da influência da corrente elétrica*

O último conjunto de experimentos executado (i3 e i5) nesta etapa do trabalho tratou de comparar os resultados obtidos com a utilização de dois valores diferentes de corrente elétrica. A Tabela 16 lista os parâmetros fixos utilizados nestes experimentos, enquanto que a Tabela 17 relaciona os valores medidos durante os experimentos.

**Tabela 16 – Parâmetros fixos dos ensaios i3 e i5**

<b>PARÂMETRO</b>	<b>VALOR</b>
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Vazão	35L/h
Velocidade do fluido	0,768m/s
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm
Concentração NaCl	2000mg/L

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

**Tabela 17** – Valores medidos durante os ensaios i3 e i5

PARÂMETRO	ENSAIO 3A	ENSAIO 5A
Corrente elétrica	3A	5A
Densidade de corrente	6,91mA/cm <sup>2</sup>	11,52mA/cm <sup>2</sup>
Tensão inicial	3,8V	3,8V
Tensão final	4,0V	3,8V
pH inicial	6,0	6,0
pH final	8,5	8,8
Consumo dos eletrodos	5,793g	5,189g

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Observa-se pelos dados da Tabela 17 que a variável tensão foi ligeiramente mais sensível a uma corrente menor. O consumo de eletrodos foi um pouco menor no ensaio i5 que utilizou um valor maior de corrente (5A), resultado oposto ao esperado uma vez que a Equação de Faraday mostra que o consumo teórico de eletrodos depende apenas da corrente elétrica aplicada. Neste caso, acredita-se que outras variáveis não investigadas possam ter influenciado no consumo de eletrodos conforme discutido adiante na subseção 5.2.3.

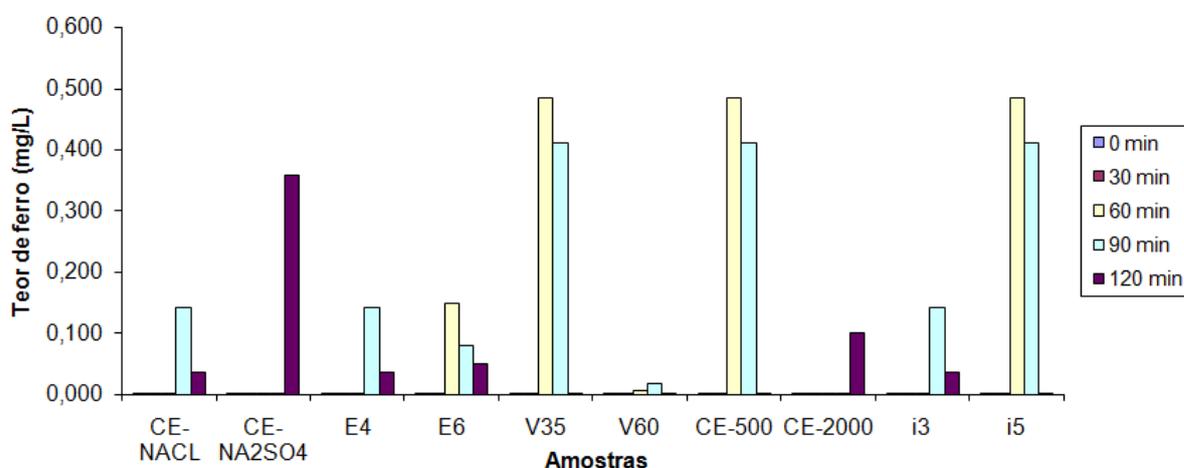
O pH de ambos os ensaios atingiu valores próximos a 9 ao final dos experimentos, com o ensaio i5 apresentando um valor ligeiramente superior. Como ambos os ensaios apresentaram resultados parecidos, a variável em questão deve ser analisada com mais atenção. Foram utilizados os dois valores nas análises de remoção de metais, e seus resultados foram comparados.

#### 5.2.2. Análise do teor de ferro dissolvido em todas as amostras

Através da espectroscopia de absorção atômica, os sobrenadantes das amostras dos ensaios foram analisados a fim de verificar o teor de ferro dissolvido das mesmas. Foram analisadas todas as amostras retiradas a cada trinta minutos de cada um dos experimentos, com o objetivo de verificar a evolução do teor de ferro dissolvido com o tempo. Esta observação é importante para eventuais possibilidades

de encerramento do tratamento antes dos 120 minutos utilizados nestes experimentos, caso os ensaios de remoção de metais indiquem que a remoção ocorrerá em um intervalo menor de tempo. A Figura 23 apresenta a evolução do teor de ferro dissolvido em amostras retiradas a cada trinta minutos de todos os ensaios executados nesta fase do trabalho. Observa-se que algumas amostras não apresentaram teor de ferro dissolvido em níveis detectáveis pela análise.

**Figura 23** – Análise de concentração de ferro (em mg/L) das amostras



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Percebe-se que o teor de ferro em todos os ensaios e em todas as amostras não ultrapassou o limite de 15mg/L para lançamento de efluentes, determinado pela legislação ambiental (COPAM-CERH, 2008), levando à conclusão que o efluente a ser tratado não está sendo contaminado com ferro em nenhum dos processos propostos. Comparando as amostras finais de cada ensaio, o maior valor de teor de ferro dissolvido no ensaio onde foi avaliada a utilização de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito é justificado pelo menor pH alcançado (aproximadamente 7,5) ao final dos 120 minutos de tratamento, se comparado aos outros (acima de 8). Em todos os ensaios o pH foi medido na amostra coletada imediatamente após cada coleta. Um maior valor de pH no meio favorece a precipitação do ferro dissolvido e o crescimento dos flocos formados, que uma vez maiores e mais pesados, apresentarão uma facilidade maior para decantação.

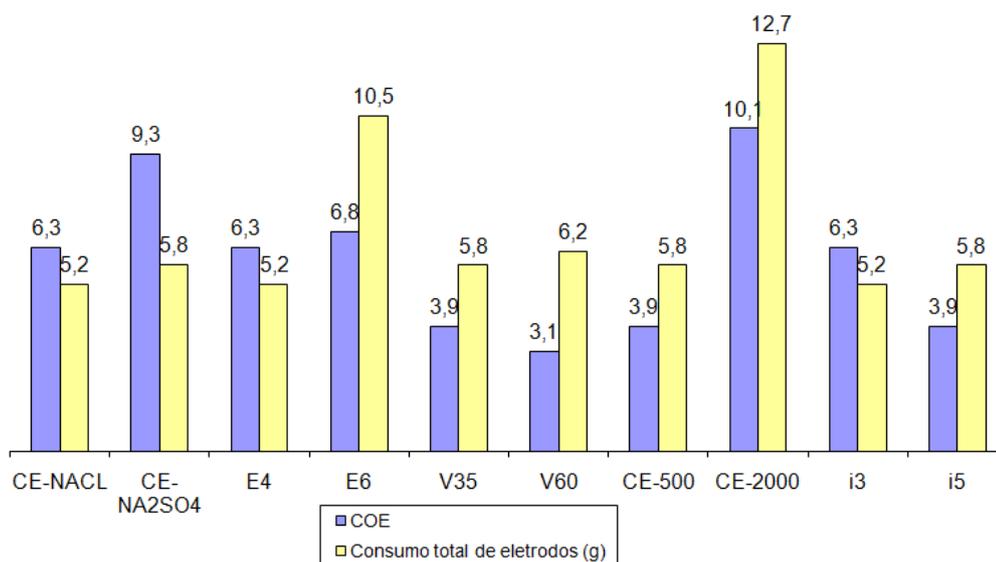
Portanto, os ensaios apontados como os mais adequados nas análises anteriores também são adequados sob o ponto de vista de teor de ferro dissolvido. Isso significa que o efluente tratado não terá níveis de ferro acima do permitido pela legislação ambiental.

### *5.2.3. Consumo de eletrodos e custo operacional elétrico (COE)*

Através da Equação 7 foi calculado o COE por litro de efluente tratado, de cada um dos ensaios. Para os experimentos que apresentaram variação de tensão durante o processo, foi considerada a tensão média no cálculo. Os demais parâmetros utilizados foram corrente (3A – 5A), tempo de tratamento (2h) e volume de efluente (6L). O COE está expresso em função do valor do quilowatt-hora, que varia de acordo com cada concessionária de energia elétrica e também depende do tipo de consumidor (residencial, comercial ou industrial).

O gráfico da Figura 24 apresenta o COE de cada ensaio (em R\$ por litro de efluente tratado, em função do valor do Quilowatt-hora), calculado através da equação 7, juntamente com o consumo total de eletrodos (em gramas) dos mesmos. O eixo horizontal corresponde a cada uma das amostras analisadas, e o eixo vertical corresponde aos valores de COE e de consumo total de eletrodos. Para obter a massa medida de eletrodo consumida, os mesmos foram pesados imediatamente antes e imediatamente depois de cada ensaio, sendo que após o término do ensaio os eletrodos eram lavados com água e detergente e secos com toalha de papel.

**Figura 24** – COE (em R\$ por litro de efluente tratado) e consumo total de eletrodos (em gramas) dos ensaios realizados



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Observa-se no gráfico da Figura 24 que não necessariamente um menor consumo de eletrodos implica em um menor consumo energético, quando comparados alguns ensaios. Por exemplo, o ensaio i3 apresentou maior consumo de eletrodos e menor COE se comparado ao ensaio i5, por motivos explicados a seguir.

O consumo teórico de eletrodos foi calculado através da Equação 6, que aplicada à metodologia de experimentos proposta, apresenta apenas o fator corrente elétrica como variável. Assim, para os ensaios que utilizaram corrente de 3A, o consumo por eletrodo e por litro de efluente tratado seria 1,045g, enquanto que para os ensaios que utilizaram corrente de 5A o valor calculado aponta um consumo de 1,741g. Comparando estes valores com os gráficos da Figura 26, percebe-se que o valor de consumo teórico de eletrodo não corresponde aos valores mensurados. A massa calculada provavelmente é diferente da massa medida pelo fato de uma parcela da energia aplicada ser consumida na eletrólise dos eletrodos, e outra parte dissipada pelo efeito Joule e aplicação de sobretensão (LEKHLIF et al, 2013; SOUZA, 2012). Nos ensaios foi notada uma elevação de temperatura, partindo da temperatura ambiente e chegando a aproximadamente 30 graus em média ao fim de todos os tratamentos, comprovando que parte da energia aplicada está sendo dissipada na forma de calor. Além disso, a equação de Faraday não considera várias

características de cinética do processo, como por exemplo relação área-volume dos eletrodos, área superficial total e circulação do efluente, o que também justifica a diferença observada entre os valores calculados e mensurados. O fato de haver diversos fatores na prática que causam diferentes consumos de eletrodos se comparados à Equação 6 também justifica a não-relação direta entre o consumo de eletrodos e o consumo energético, evidenciado na Figura 26.

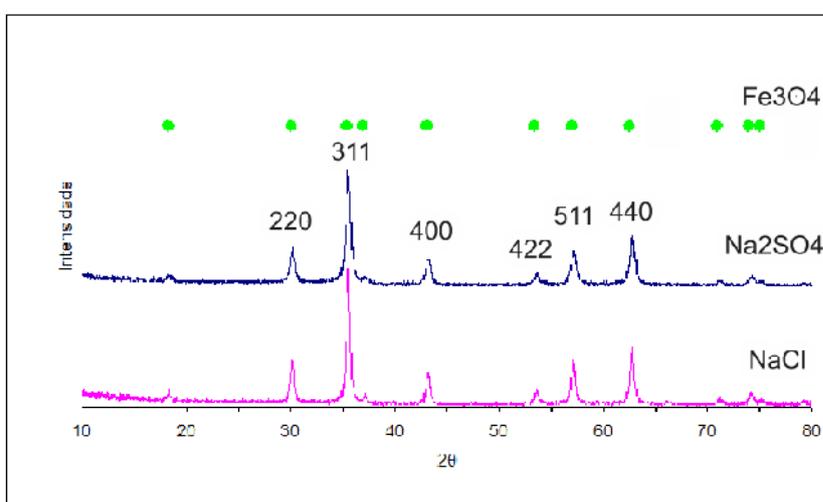
Considerando o COE calculado e apresentado na Figura 24, o ensaio V60 apresentou o menor custo operacional elétrico (neste ensaio foram utilizados 60L/h e 3A). Já para a medição de consumo de eletrodos, os ensaios que apresentaram menor consumo foram CE-NaCl, E4 e i5 (nestes ensaios foram utilizados 35L/h e 5A). O COE é o responsável pela maior parte do custo de tratamento de efluentes por eletrocoagulação, uma vez que o consumo de eletrodos por tratamento é da ordem de 10 gramas, acarretando em um custo total da ordem de R\$0,01 (utilizando valores de sucata de ferro de 2017). Já o Quilowatt-hora custava em torno de R\$0,70 em 2017 (dependendo do tipo de consumidor), isso significa que o ensaio 60LH (ensaio que apresentou menor COE) consumiu R\$2,17 por litro de solução tratada (ou R\$13,02 ao todo). Deve-se portanto dar prioridade a ensaios que promovam um menor COE.

Ainda sobre o consumo de eletrodos, foi observado em todos os experimentos que houve um consumo maior dos anodos intermediários do arranjo. O primeiro anodo do arranjo concentra a maior parte de sua reação em uma de suas faces, voltada para o catodo mais próximo. Os demais anodos apresentam reação nas duas faces, pois ambas estão próximas de catodos adjacentes. Para promover um consumo uniforme de eletrodos, uma estratégia pode ser inverter a ligação de anodos e catodos a cada novo ensaio, ou seja, os eletrodos que foram utilizados como anodos em um experimento serão os catodos no experimento seguinte.

#### *5.2.4. Caracterização microestrutural dos sólidos obtidos*

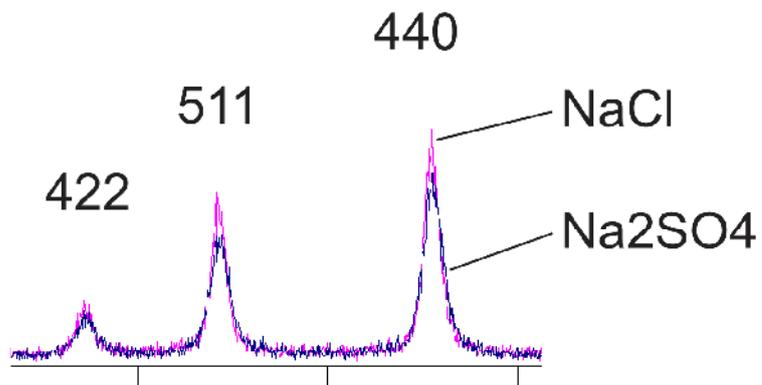
Os sólidos obtidos foram submetidos à análise por DRX com o objetivo de verificar a composição microestrutural dos constituintes. Para todos os ensaios foram feitas análises de DRX de uma amostra retirada com 30 minutos de tratamento e outra com 120 minutos de tratamento (amostra final). O comparativo entre os resultados de cada ensaio indicou que em nenhum caso houve mudança de fase do início para o fim do tratamento. Em todos os difratogramas foram obtidos padrões de difração semelhantes à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), diferindo um pouco na intensidade, largura e posição dos picos, o que sugere diferentes tamanhos de cristalito (WENG et al., 2004). As reflexões obtidas nos difratogramas são coerentes com aquelas obtidas pela base de dados do ICDD 1:19-0629. A análise dos difratogramas mostra que os picos das reflexões características dos planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) correspondem à estrutura cristalina cúbica da magnetita. As Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30 mostram os difratogramas obtidos ao analisar todos os experimentos realizados nesta fase do trabalho, o eixo vertical corresponde à intensidade de difração, e o eixo horizontal corresponde ao ângulo  $2\theta$  de análise. O deslocamento e diferença de intensidade de picos observado na Figura 26, onde foram sobrepostos os difratogramas das amostras CE-NaCl e CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sugerem a formação de magnetita com diferentes tamanhos de cristalito. Na Figura 25 foram indicados os índices de planos de reflexão característicos da Magnetita. Nas demais figuras esta informação foi suprimida, por se tratar dos mesmos índices.

**Figura 25** – Difratogramas das amostras CE-NaCl (NaCl) e CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ICDD 1: 19-0629)



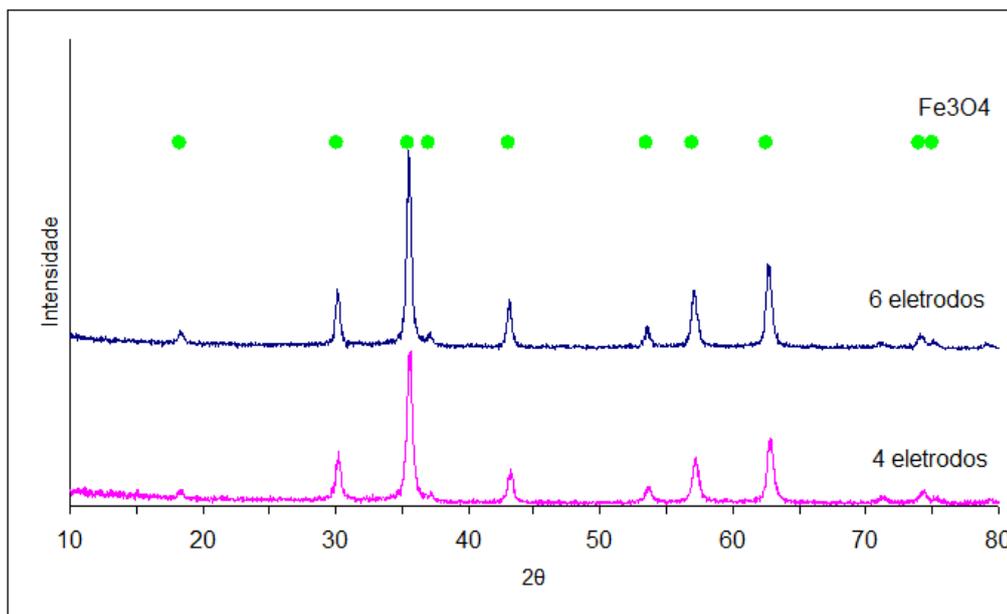
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 26** – Zoom em detalhe dos picos (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) dos difratogramas sobrepostos dos ensaios CE-NaCl e CE-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



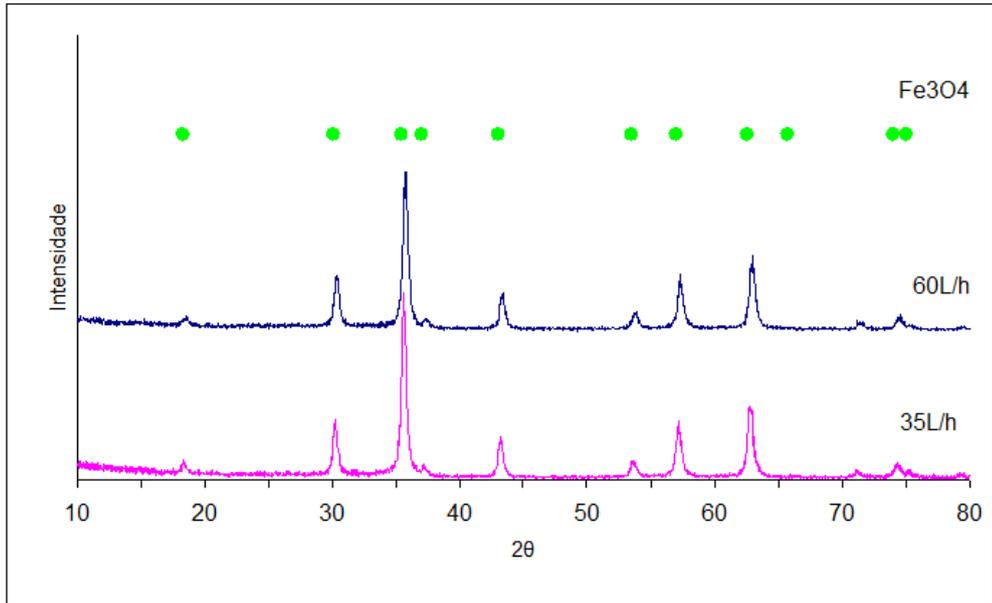
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 27** – Difratogramas das amostras E4 (4 eletrodos) e E6 (6 eletrodos) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19-0629)



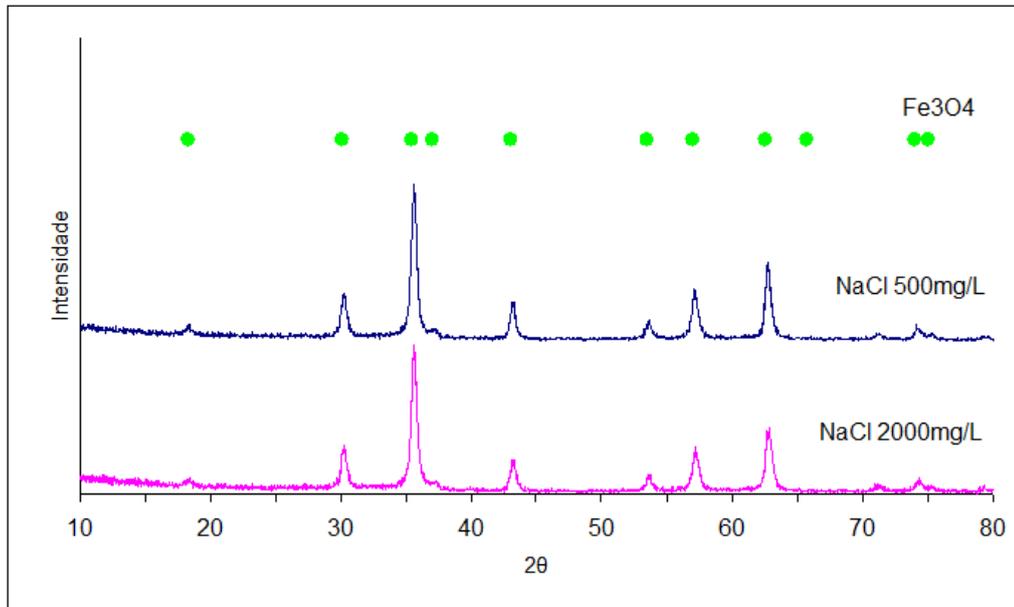
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 28** – Difratomogramas das amostras V35 (35L/h) e V60 (60L/h) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ICDD 1: 19-0629)



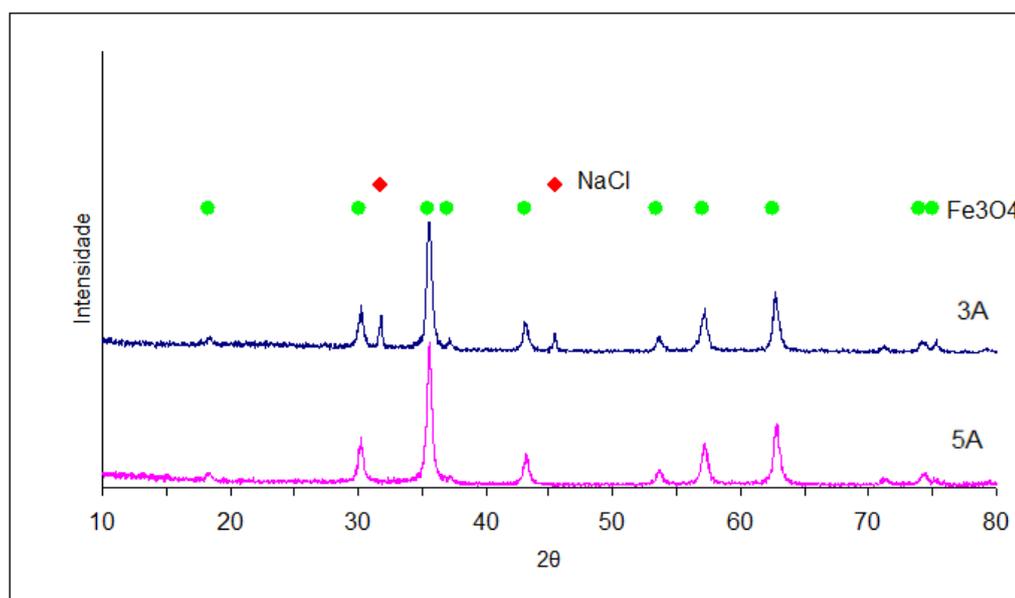
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 29** – Difratomogramas das amostras CE-500 (NaCl 500mg/L) e CE-2000 (NaCl 2000mg/L) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ICDD 1: 19-0629)



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 30** – Difratomogramas das amostras i3 (3A) e i5 (5A) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ICDD 1: 19-0629) (NaCl ICDD 1: 5-0628)



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 30, percebe-se que houve ocorrência de interferência do eletrólito NaCl na amostra i3 (3A), ocasionada pela forma de preparação da amostra. Neste caso, em vez de filtração foi utilizada a evaporação devido a pequena quantidade de sólido obtido nas amostras. Assim, uma pequena quantidade residual de NaCl presente na solução acabou permanecendo junto ao sólido seco.

Uma análise geral dos difratogramas apresentados nas Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30, permite concluir que não há indícios de ocorrência de co-precipitação e formação de outras fases, como ocorrido no trabalho de Silva et al. (2013), estudos mais aprofundados são requeridos para confirmação desta hipótese. É possível concluir também que a utilização de diferentes parâmetros de operação (inclusive a utilização de diferentes eletrólitos) é capaz de produzir um sólido com características bastante semelhantes e estrutura monofásica, neste caso a magnetita. Isso chama a atenção, pois abre a possibilidade de estudos mais aprofundados de rota de síntese deste material devido a facilidade de operação do sistema. Atualmente há um grande interesse na síntese de magnetita em escala nanométrica, e há muitos trabalhos recentes na literatura sobre diferentes aplicações deste material na área da catálise,

biomedicina, adsorventes, nanohidrometalurgia, dentre outras aplicações. É importante notar que a química de formação dos compostos oxi-hidróxidos de ferro é muito complexa e muito sensível ao pH, como é mostrado na Figura 15. A obtenção destes compostos pelo método da precipitação é de difícil controle, pois diferentes fases microestruturais podem se formar a partir de pequenas diferenças no valor de pH. Os resultados obtidos por eletrocoagulação mostram que para todos os parâmetros do processo analisado foi obtido a magnetita como fase única, e isso é um resultado surpreendente e muito promissor.

#### *5.2.5. Análise do aspecto das amostras coletadas e correlação com informações microestruturais*

Para todos os ensaios executados foram coletadas amostras a cada trinta minutos para observar a coloração do efluente agitado e decantado, do sólido obtido, e a velocidade de decantação, e também a variação destes aspectos ao longo do tempo.

Segundo Weng et al. (2004), o pH da solução influencia na formação do sólido, sendo que a faixa de pH 7-8 propicia a formação de sólido castanho e um pH em torno de 10-11 leva à formação de sólido escuro (preto). Foi observado em todos os experimentos que o sólido inicial formado (na faixa de pH 6-7) é castanho, ainda que apresentando uma variação de tonalidade entre os ensaios. Conforme o pH aumenta o sólido torna-se mais escuro, exatamente como descrito pelos autores. Nestes ensaios realizados, alguns fatores como maior número de eletrodos, vazão menor, corrente maior e maior concentração de eletrólito aceleraram o aumento de pH e diminuíram o tempo necessário para se obter este sólido mais escuro. A tonalidade da cor do precipitado dá indícios da composição microestrutural do sólido, a cor escura é indicativo da formação da magnetita, fato que pode ser constatado através dos resultados de DRX.

Através da análise por DRX apresentada na subseção 5.2.4 foi possível obter informações como tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede da

microestrutura de cada uma das amostras. O tamanho do cristalito pode ser estimado pela equação de Scherrer. Já os parâmetros de rede podem ser calculados através da Equação 16, onde  $d$  é o espaçamento  $d$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  são os índices de Miller, e  $a_0$  é o parâmetro de rede da microestrutura cúbica (SILVA, G. C. 2012).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} \quad (16)$$

Aplicando estas duas equações aos dados obtidos dos difratogramas, são obtidos os valores de tamanho médio de cristalito de cada amostra. Comparando os valores com o aspecto visual dos sólidos obtidos, observa-se que quando a cor do sólido muda de castanho para preto, o tamanho médio de cristalito aumenta. A literatura explica que este sólido castanho é resultado da formação de magnetita não-estequiométrica, com vacâncias de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos, justificada pela diminuição do parâmetro de rede  $a_0$  observado, e conseqüentemente resultando em um menor tamanho médio de cristalito se comparado à magnetita estequiométrica. O sólido castanho também exibe em sua microestrutura um espaçamento  $d$  maior que a magnetita estequiométrica (WENG et al. 2004).

Analisando os dados das difratometrias dos ensaios CE-NaCl (NaCl) e CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), o tamanho médio de cristalito calculado foi de 19nm para o primeiro e 18nm para o segundo. O parâmetro de rede  $a_0$  é 8,371Å para ambos. Não houve diferença significativa no aspecto dos sólidos obtidos. A única diferença visual notável entre os dois ensaios foi uma maior facilidade para decantação das amostras do ensaio CE- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , provavelmente causada pela maior formação de sólido neste ensaio. Conforme explicado anteriormente, a utilização de cloreto de sódio torna-se preferencial devido ao fato de liberação de gás hidrogênio na reação, colaborando para o aumento do pH do sistema e conseqüentemente favorecendo o crescimento e decantação dos flocos formados. Além disso, a formação de íons hipoclorito possibilitam a remoção de carga orgânica presente no efluente, por se tratar de um íon de forte poder oxidante.

O tamanho médio de cristalito calculado nas amostras finais dos ensaios E4 e E6 foi de 19nm para o ensaio E4 (4 eletrodos) e 26nm para o ensaio E6 (6 eletrodos). O parâmetro de rede  $a_0$  é 8,371Å para E4 e 8,384Å para E6. Uma diferença visual notável entre os dois ensaios foi uma maior facilidade para decantação das amostras de E6, apresentando sobrenadante sem turbidez com quinze minutos de decantação. Isto de fato pode estar relacionado ao tamanho médio de cristalito maior encontrado para a amostra em questão, o que significa que as partículas formadas são maiores e mais pesadas, propiciando uma decantação mais eficiente. A relativa semelhança entre os sólidos obtidos leva a crer que apesar dos mesmos apresentarem alguma diferença microestrutural, a influência mais significativa na utilização de uma maior quantidade de eletrodos em um ensaio é na aceleração do processo, ocasionada por uma maior presença de íons de ferro na solução, exatamente como constatado por Gonzales e Torem (2010). Ainda assim, e conforme explicado anteriormente, a escolha da utilização de 4 eletrodos é preferencial devido ao menor consumo de eletrodos neste ensaio.

Para as amostras finais de V35 (35L/h) e V60 (60L/h), o tamanho médio de cristalito calculado através dos dados dos difratogramas foi de 19nm para ambos. O parâmetro de rede  $a_0$  é 8,371Å para ambos os ensaios. De fato, tanto a coloração dos sólidos obtidos quanto a velocidade de decantação de ambos os ensaios foram bastante similares.

As amostras finais dos ensaios CE-500 (NaCl 500mg/L) e CE-2000 (NaCl 2000mg/L) possuem sólido com tamanho médio de cristalito de 19nm para ambas as amostras, e parâmetro de rede  $a_0$  igual a 8,371Å. A primeira amostra de sólido do ensaio CE-500 (retirado com trinta minutos de tratamento) apresentou coloração castanha, diferindo de todas as outras amostras. Porém, as amostras seguintes de CE-500 já apresentaram sólido de coloração escura, de aspecto parecido com as amostras de CE-2000.

Para os ensaios i3 (3A) e i5 (5A), o tamanho médio de cristalito calculado na amostra final foi de 19nm para ambos. O parâmetro de rede  $a_0$  é 8,371Å para os

dois ensaios. Todas as amostras de ambos os ensaios não apresentaram grandes diferenças entre si em relação ao aspecto visual e velocidade de decantação. A Tabela 18 reúne os todos os parâmetros de rede e tamanho de cristalito das amostras analisadas.

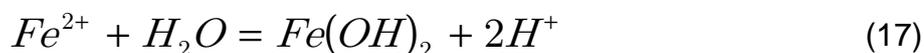
**Tabela 18** – Parâmetro de rede e tamanho do cristalito das amostras

<b>AMOSTRA</b>	<b>PARÂMETRO DE REDE <math>a_0</math></b>	<b>TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO</b>
CE-NaCl	8,371Å	19nm
CE-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,371Å	18nm
E4	8,371Å	19nm
E6	8,384Å	26nm
V35	8,371Å	19nm
V60	8,371Å	19nm
CE-500	8,371Å	19nm
CE-2000	8,371Å	19nm
i3	8,371Å	19nm
i5	8,371Å	19nm

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

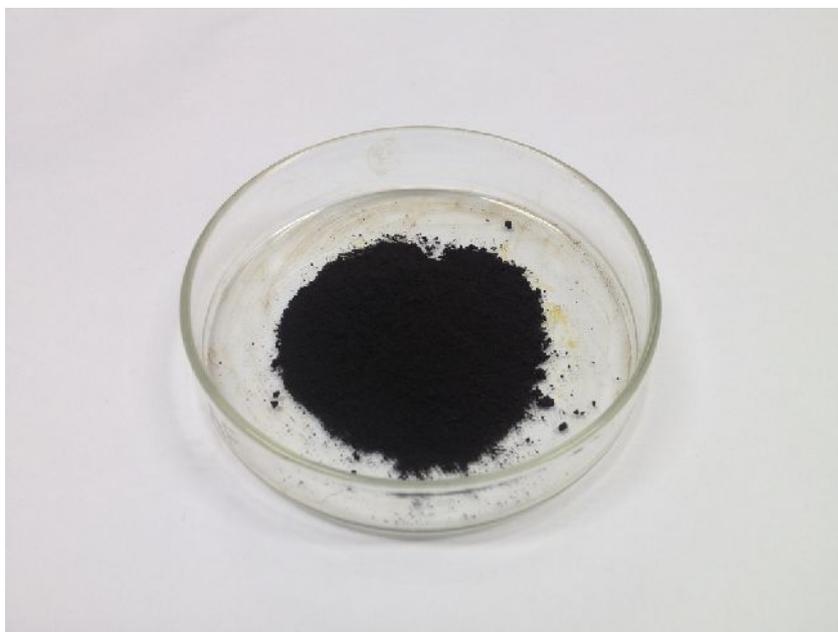
Todos os sólidos obtidos ao final dos experimentos apresentaram um particulado muito fino, por vezes de fácil decantação e em outros casos com uma decantação lenta. Não foi possível estabelecer alguma relação desta característica com a variação dos parâmetros do sistema, como pH atingido ou corrente utilizada. Porém é importante ressaltar que após um período maior de tempo (12 horas), todas as amostras apresentaram decantação completa e sobrenadante sem turbidez. Também foi observado que quanto menor a presença de sólido na amostra final, mais difícil foi sua decantação, uma vez que quanto maior a presença de sólido, mais intensa e eficiente será a floculação, e mais rapidamente o sólido decantará. Outro fato observado é que todas as amostras apresentaram diminuição de pH nas 24 horas posteriores ao fim dos ensaios, atingindo valores em torno de 7. Isso pode ser justificado pela hidrólise do ferro presente na solução, que libera íons H<sup>+</sup> no

meio, tornando a solução mais ácida. A Equação 17 apresentada a seguir mostra a reação de hidrólise do ferro.



Em todos os ensaios foi retirado o sobrenadante, e o efluente foi posteriormente submetido à filtração à vácuo. Os sólidos obtidos após filtração e secagem em estufa à 60°C por 24 horas apresentaram coloração de castanho-escuro a preta, com características visuais típicas de compostos de ferro com propriedades magnéticas, como pode ser observado na Figura 31. A magnetita é um óxido de ferro com propriedades magnéticas, e sólidos com estas características possibilitam a exploração de métodos de separação magnética para a separação sólido-líquido. A Figura 32 apresenta a interação magnética da amostra com um ímã de neodímio, confirmando tais propriedades do sólido.

**Figura 31** – Sólido obtido no processo de eletrocoagulação



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

**Figura 32** – Interação do sólido obtido com um ímã de neodímio



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

### **5.3. Ensaio de remoção de metais pesados**

#### **5.3.1. Ensaio preliminar de remoção de metais pesados**

Após a verificação do funcionamento da unidade construída por meio dos primeiros testes preliminares, foi realizado um experimento completo de tratamento de efluentes para remoção de cobre e níquel, com concentração de 20mg/L para cada um dos metais. Os valores de concentração dos sais e parâmetros deste ensaio foram escolhidos baseados nos trabalhos de Souza (2012) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011), porém, diferente destes, o ensaio realizado manteve a tensão elétrica constante para se observar o comportamento da corrente elétrica durante o ensaio. Os demais parâmetros estão listados na Tabela 19, e os parâmetros medidos durante o experimento estão listados na Tabela 20.

**Tabela 19** – Parâmetros fixos do ensaio preliminar de remoção de metais pesados

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Volume total de efluente	12L
Vazão	15L/h
Velocidade do fluido	0,33m/s
Tensão elétrica	15,0V
Distância entre eletrodos	10mm
Concentração dos íons Cu (II) e Ni (II)	20mg/L
Concentração de eletrólito (NaCl)	2000mg/L

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

**Tabela 20** – Valores medidos no ensaio preliminar de remoção de metais pesados

PARÂMETRO	VALOR
Corrente elétrica inicial	2,1A
Corrente elétrica final	3,1A
Densidade de corrente inicial	4,84mA/cm <sup>2</sup>
Densidade de corrente final	7,15mA/cm <sup>2</sup>
pH inicial	5,8
pH final	7,0
Temperatura inicial	23°C
Temperatura final	30°C
Consumo dos eletrodos	14,305g

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Para este experimento foi planejada a utilização de um efluente sintético com concentração 20mg/L dos íons Cu (II) e Ni (II). Porém, a concentração inicial de cobre medida na primeira amostra (antes do início do tratamento) foi de 24,17mg/L, e a concentração de níquel detectada foi de 12,95mg/L. Tais diferenças podem ter

ocorrido por imprecisão na medição da massa dos sais, hidratação dos mesmos acima do esperado ou ainda presença de impurezas.

Neste ensaio preliminar foram retiradas amostras de efluente a cada dez minutos. Foi observada durante o ensaio a evolução da corrente elétrica, assim como o aspecto, a temperatura e o pH do efluente. A corrente elétrica apresentou um aumento de 2,1A para 3,1A, justificado pelo aumento de íons no sistema promovido pelas reações nos eletrodos (dissolução anódica e hidrólise da água). Desta forma, a condutividade do sistema aumentou, acarretando em um aumento na corrente elétrica aplicada, as duas grandezas são diretamente proporcionais. A temperatura do efluente também aumentou, de 23°C para 30°C, evidenciando que parte da energia aplicada no tratamento está sendo dissipada em forma de calor. O pH verificado nas amostras retiradas foi de aproximadamente 5,5 na primeira amostra e 7,0 na última, sendo o aumento ocorrido durante o experimento menor que os valores de pH próximos a 9 alcançados nos trabalhos de Souza (2012) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011). Tal diferença pode ter ocorrido em razão da diferença de composição da água utilizada, uma vez que Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011) relatam a utilização de água de torneira em sua pesquisa com alto teor de sais de dureza.

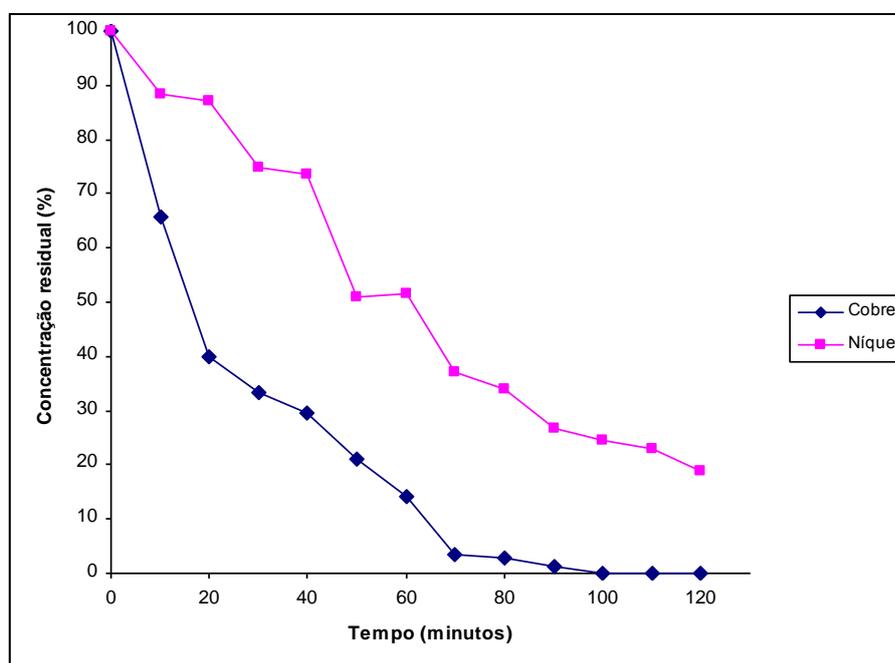
O efluente inicialmente apresentava coloração azul bem suave devido à presença de sulfato de cobre. Logo no início do tratamento rapidamente apresentou mudança de coloração para um tom cada vez mais castanho, sugerindo a presença de ferro no estado de oxidação 3+. Ao longo do processo de tratamento observou-se um escurecimento do efluente, causado pela formação de óxido de ferro. O sólido formado não decantou facilmente, devido ao pequeno tamanho dos flocos formados e pelo valor de pH alcançado abaixo do esperado, se comparado aos trabalhos de Souza (2012) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011). Um pH mais alto favorece o crescimento dos flocos formados, que decantarão com mais facilidade uma vez que serão maiores e mais pesados.

Foi verificada após o término do experimento uma ligeira alteração no valor da vazão de circulação do ensaio, um aumento de 15L/h para aproximadamente 20L/h. Esta

variação pode ter sido causada por limitações técnicas da planta, no registro de controle de vazão. O registro estava operando próximo a sua capacidade mínima de escoamento, fato este que dificulta a manutenção de uma vazão constante durante todo o tempo do tratamento. Nos ensaios posteriores foram adotados valores maiores de vazão (35L/h e 60L/h) a fim de se evitar este problema.

Após filtração à vácuo para separação do sólido formado, as amostras de efluente tratado foram encaminhadas para análise por espectrometria de absorção atômica, que apontou a remoção de mais de 95% de cobre (concentração residual de 0,870mg/L) com 70 minutos de tratamento. Este tempo é superior ao obtido por Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011), que realizaram a remoção de cobre em 40 minutos de tratamento. Porém a porcentagem de remoção foi suficiente para baixar a concentração de cobre a níveis inferiores a 1mg/L, valor máximo permitido pela legislação ambiental (COPAM-CERH, 2008), podendo portanto o resultado ser considerado satisfatório. A remoção de níquel atingiu 81,12% ao fim do tratamento (concentração residual de 2,069mg/L), resultado próximo para se alcançar concentrações abaixo do limite permitido pela legislação ambiental de 2mg/L (COPAM-CERH, 2008). Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011) conseguiram remover 82,3% de níquel (concentração residual de aproximadamente 3,5mg/L) ao final do tratamento, porém sob algumas condições diferentes de operação em relação a este ensaio: foi utilizado um intervalo de tempo de 60 minutos (em vez de 120 minutos), o eletrólito utilizado foi sulfato de sódio (diferente do cloreto de sódio utilizado neste ensaio), além do fato da água de torneira utilizada conter elevado teor de sais de dureza, como relatado pelos autores. Conclui-se, portanto, que a porcentagem de remoção dos metais pode ser influenciada, além dos parâmetros do processo, pelos demais íons que podem estar presentes no sistema. O resultado obtido no ensaio de remoção de níquel aponta para a necessidade de busca da otimização dos parâmetros do processo a fim de aumentar o percentual de remoção deste metal. A Figura 33 mostra as curvas de decaimento da concentração dos metais nas amostras de efluente coletadas, o eixo vertical corresponde ao percentual de concentração de níquel e cobre na amostra, e o eixo horizontal corresponde ao tempo de tratamento em minutos.

**Figura 33** – Curvas de concentração residual de cobre e níquel (em porcentagem) por tempo de tratamento (em minutos)



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Como explicado anteriormente, a concentração inicial de cobre medida na primeira amostra (antes do início do tratamento) foi de 24,17mg/L, e a concentração de níquel na primeira amostra foi de 12,95mg/L. Foi possível verificar neste experimento que o decaimento da concentração de cobre é muito mais rápida, o que já era esperado pelo fato do potencial de redução deste elemento ser superior ao potencial de redução de níquel. Além disso, pode-se verificar que nos primeiros 70 minutos de tratamento a taxa de decaimento é alta para ambos os metais, diminuindo depois deste intervalo.

### 5.3.2. Ensaios de remoção de metais pesados

A lista de ensaios realizados nesta etapa do trabalho foi apresentada na Tabela 10 da Metodologia. A Tabela 21 apresenta os parâmetros fixos destes ensaios, e a Tabela 22 mostra os valores monitorados de cada um.

**Tabela 21** – Parâmetros fixos dos ensaios de remoção de metais pesados

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de tratamento	120min
Quantidade de eletrodos	4
Área superficial de cada eletrodo	216,91cm <sup>2</sup>
Volume total de efluente	6L
Distância entre eletrodos	10mm
Concentração dos íons Cu, Ni e Zn	20mg/L
Concentração de eletrólito (NaCl)	2000mg/L

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

**Tabela 22** – Valores medidos nos ensaios de remoção de metais pesados

PARÂMETRO	ENSAIO E4V35i3	ENSAIO E4V35i5	ENSAIO E4V60i5	ENSAIO E4V60i3
Vazão	35L/h	35L/h	60L/h	60L/h
Corrente elétrica	3A	5A	5A	3A
Densidade de corrente	6,91mA/cm <sup>2</sup>	11,52mA/cm <sup>2</sup>	11,52mA/cm <sup>2</sup>	6,91mA/cm <sup>2</sup>
Velocidade do fluido	0,768m/s	0,768m/s	1,32m/s	1,32m/s
Tensão inicial	3,8V	5,1V	5,1V	3,5V
Tensão final	3,5V	5,0V	4,8V	3,2V
pH inicial	5,5	5,5	5,5	5,5
pH final	6,5	8	7	6,5
Consumo dos eletrodos	6,204g	10,411g	10,527g	6,239g

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

Para este experimento foi planejada a utilização de um efluente sintético com concentração 20mg/L de íons de zinco. Porém, a concentração inicial medida na primeira amostra de cada ensaio (antes do início do tratamento) foi de 22,95mg/L no ensaio E4V35i3, 10,46mg/L no ensaio E4V35i5, 10,78mg/L no ensaio E4V60i5 e 17,96mg/L no ensaio E4V60i3. Tais diferenças podem ter ocorrido por imprecisão na

medição da massa dos sais, hidratação dos mesmos acima do esperado ou ainda presença de impurezas.

Pode-se observar na Tabela 22 que a variável corrente elétrica influenciou diretamente no consumo de eletrodos, na tensão elétrica aplicada e no valor final de pH atingido. Além disso, percebe-se que o valor de pH atingido ao final dos experimentos foi abaixo dos valores obtidos nos ensaios sem adição de metais pesados. Isso pode ser justificado por um conjunto de fatores. Primeiro, o pH inicial da solução já apresentou valores ligeiramente inferiores aos registrados nos ensaios anteriores (pH=5,5 nos ensaios de remoção de metais, pH=6,0 nos ensaios de análise de parâmetros). Depois, uma maior presença de íons nos ensaios realizados nesta fase do trabalho podem consumir mais íons hidroxila no meio devido à precipitação do metal pesado na forma de hidróxido, contribuindo para um aumento menor de pH.

A Figura 34 exibe a amostra final coletada de cada ensaio realizado nesta etapa. O tempo de decantação das amostras foi igual, de aproximadamente 15 minutos. Verifica-se que a amostra E4V60i3 apresentou decantação mais lenta para um mesmo intervalo de tempo. Entretanto, é importante ressaltar que após doze horas de repouso todas as amostras apresentaram decantação completa e sobrenadante sem turbidez.

**Figura 34** – Amostras ensaios de remoção de metais pesados após decantação.



E4V35i3

E4V35i5

E4V60i5

E4V60i3

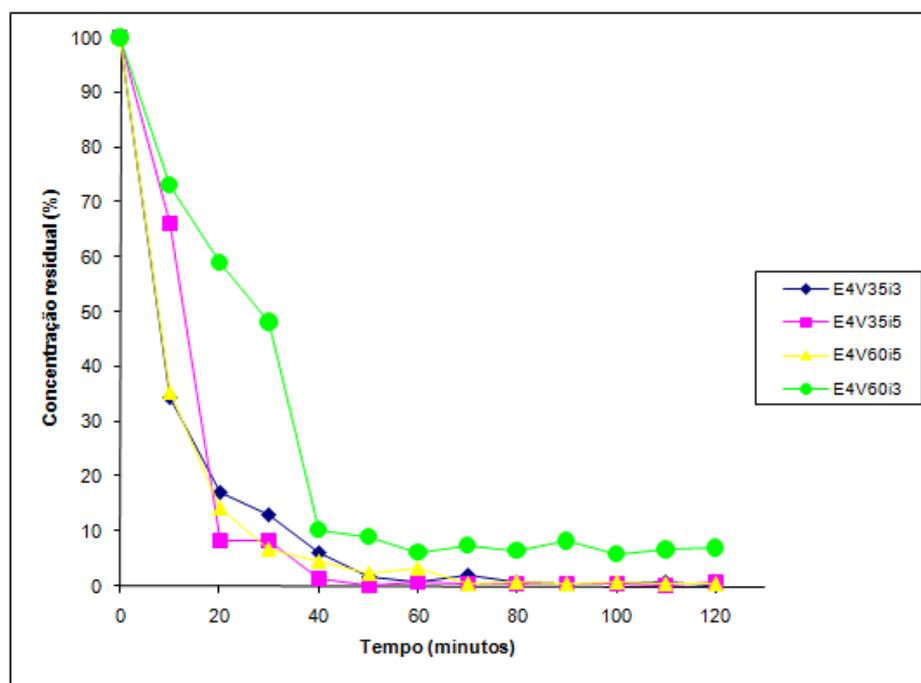
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Analisando as imagens, apenas a amostra do ensaio E4V60i3 apresentou uma certa dificuldade de decantação. Porém, após algumas horas de decantação esta amostra também apresentou sobrenadante sem turbidez, assim como os outros ensaios. O resultado observado leva a crer que a combinação de maior vazão e menor corrente utilizada não favorece a formação de flocos com facilidade de decantação.

### 5.3.3. Análise de remoção de metais pesados

A Figura 35 apresentada mostra as curvas de decaimento de concentração para o zinco por tempo de tratamento em cada um dos ensaios de remoção de metais pesados realizados. Foram retiradas alíquotas a cada dez minutos, e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia de absorção atômica. O eixo vertical corresponde ao percentual de concentração de zinco na amostra, e o eixo horizontal corresponde ao tempo de tratamento em minutos.

**Figura 35** – Curvas de concentração residual de zinco (em porcentagem) por tempo de tratamento (em minutos)



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Os resultados da análise por espectroscopia de absorção atômica revelaram que todos os ensaios removeram zinco até atingir concentrações menores que o limite máximo permitido pela legislação ambiental de 2,0mg/L (COPAM-CERH, 2008). As concentrações finais de zinco foram de 0,052mg/L no ensaio E4V35i3 (remoção de com 99,77%), 0,091mg/L no ensaio E4V35i5 (99,13% de remoção), 0,035mg/L no ensaio E4V60i5 (99,68% de remoção) e 1,243mg/L no ensaio E4V60i3 (93,08% de remoção). Foi observado que as amostras que utilizaram 3A alcançaram concentrações menores que 2,0mg/L com 40 minutos de tratamento, e as amostras que utilizaram 5A o fizeram com 20 minutos de tratamento. A remoção de zinco foi mais eficiente que o resultado obtido por Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011), que realizaram a redução da concentração de zinco para níveis abaixo do máximo permitido em 50 minutos de tratamento. Nota-se em todos os ensaios que a partir de 50 minutos de tratamento a concentração residual de zinco praticamente não sofreu mais alterações. Comparando os resultados obtidos nos quatro ensaios, percebe-se que a combinação de maior vazão e menor corrente utilizada no ensaio E4V60i3 (93,08% de remoção) foi a menos eficiente de todas, ainda que o ensaio em questão também tenha atingido concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental. Levando em consideração o COE calculado nos ensaios anteriores e exibido na Figura 24, os parâmetros utilizados no ensaio E4V35i3 são os mais recomendados, por promover grande remoção de metais pesados apresentando um custo operacional elétrico reduzido (cerca de 60% do COE do ensaio E4V35i5).

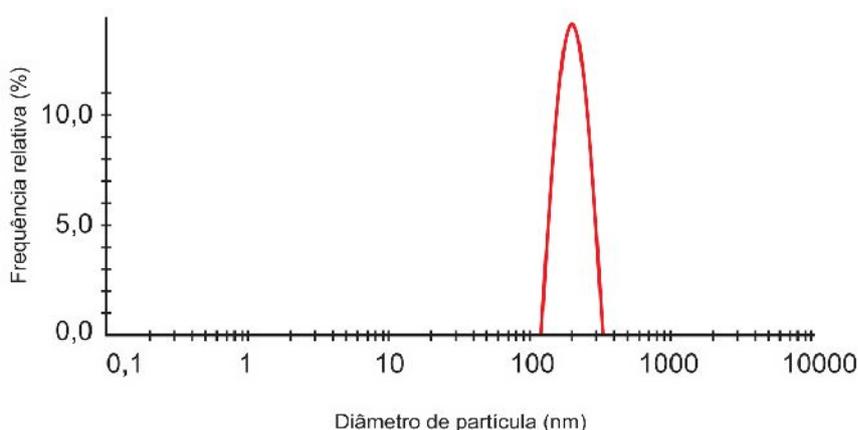
#### **5.4. Caracterização dos sólidos obtidos**

##### *5.4.1. Análise de distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta*

A amostra final do ensaio E4V35i5 foi submetida a análise de distribuição de partículas através do equipamento Anton Paar Lifesizer 500. Foi obtido o valor médio de tamanho de partícula de 205nm, bem diferente dos valores calculados pela equação de Scherrer que utiliza dados obtidos por difração de raios X. Devido às

propriedades magnéticas do sólido analisado, a observação do tamanho real de partículas através deste método é dificultado. Em vez disso, o resultado obtido pelo equipamento aponta o valor médio dos agregados de partículas presentes no sólido. Porém, este resultado também é importante pois sempre que o sólido for disperso em água ele manterá as partículas agregadas, com comportamento de partículas únicas. O gráfico com a distribuição de tamanho de partículas pode ser visto na Figura 36.

**Figura 36** – Gráfico de distribuição granulométrica amostra E4V35i5



**Fonte:** elaborada pelo próprio autor.

Também foi realizada a análise de potencial zeta pelo mesmo equipamento, para tanto foi utilizada uma amostra do sólido em dispersão com água e sem correção de pH. O pH medido na suspensão foi de 6,0, e neste pH foi verificado um valor positivo de 24,9mV. Isso significa que a suspensão neste pH é estável, e não favorecerá a floculação e sedimentação do material suspenso. Segundo Salviano (2014), o potencial zeta (ou ponto de carga zero) para a magnetita é igual a 6,8. Desta forma, valores de pH baixos terão potencial positivo, e valores de pH altos terão potencial negativo. Neste trabalho, a coagulação ocorreu majoritariamente em pH entre 6 e 8, intervalo propício para a floculação e sedimentação das partículas.

#### 5.4.2. Análise de área superficial

A área superficial específica de cada uma das amostras obtidas foi determinada pelo método BET através da sorção do nitrogênio. Foram encontrados os valores de 42,8m<sup>2</sup>/g para a amostra E4V35i3, 35,7m<sup>2</sup>/g para a amostra E4V35i5, 32,5m<sup>2</sup>/g para a amostra E4V60i5 e 43,0m<sup>2</sup>/g para a amostra E4V60i3. Os resultados indicam que o sólido obtido é nanoestruturado e possui uma grande área superficial, tornando-o adequado para aplicações de adsorção e catálise. É possível concluir também que a variável corrente elétrica possui influência na área superficial do sólido obtido, sendo inversamente proporcional ao parâmetro analisado, ou seja, uma menor corrente elétrica produz um sólido com maior área superficial.

A Tabela 23 relaciona para cada amostra a área superficial, o tamanho médio de cristalito calculado pelos resultados de DRX (calculada pela Equação 19) e pelo método de BET (calculada pela Equação 20). Observa-se uma divergência nos valores encontrados em cada método, porém é possível notar uma coerência entre os dados, pois as amostras que apresentaram maior área superficial foram as que apresentaram menor tamanho médio de cristalito calculado a partir dos dados de BET. É interessante notar que os valores de cristalito calculado para os ensaios sem metais pesados foram da ordem de 19nm, bem menores que os calculados com os ensaios com metais pesados. Uma possibilidade para esta diferença pode ser uma possível influência da presença dos íons de metais pesados no meio, que podem estar alterando a cinética de cristalização do sólido formado.

**Tabela 23** – Área superficial e tamanho médio de cristalito calculados a partir de dados de DRX e BET

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (BET) (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>DRX</sub> (nm)	d <sub>BET</sub> (nm)
E4V35i3	42,8	23	27
E4V35i5	35,7	25	33
E4V60i5	32,5	26	36

---

E4V60i3	43,0	23	27
---------	------	----	----

---

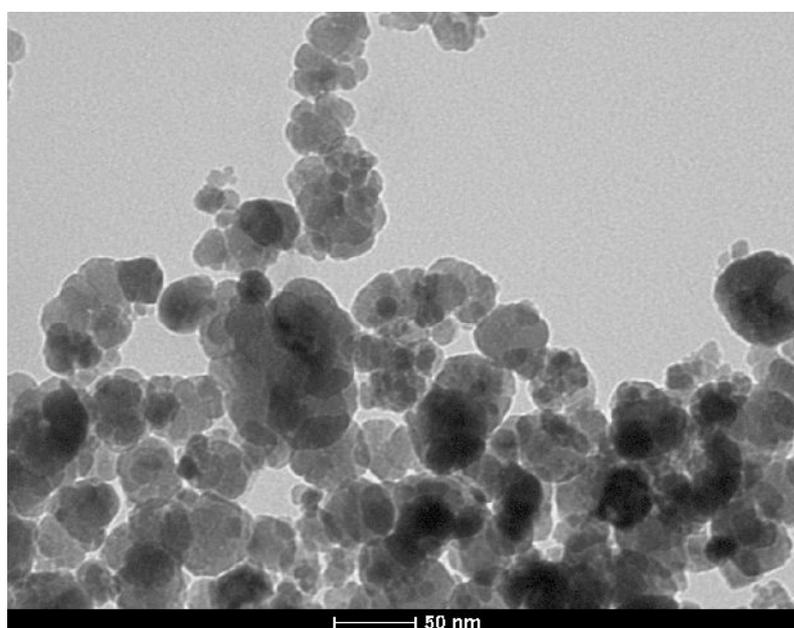
Fonte: elaborada pelo próprio autor

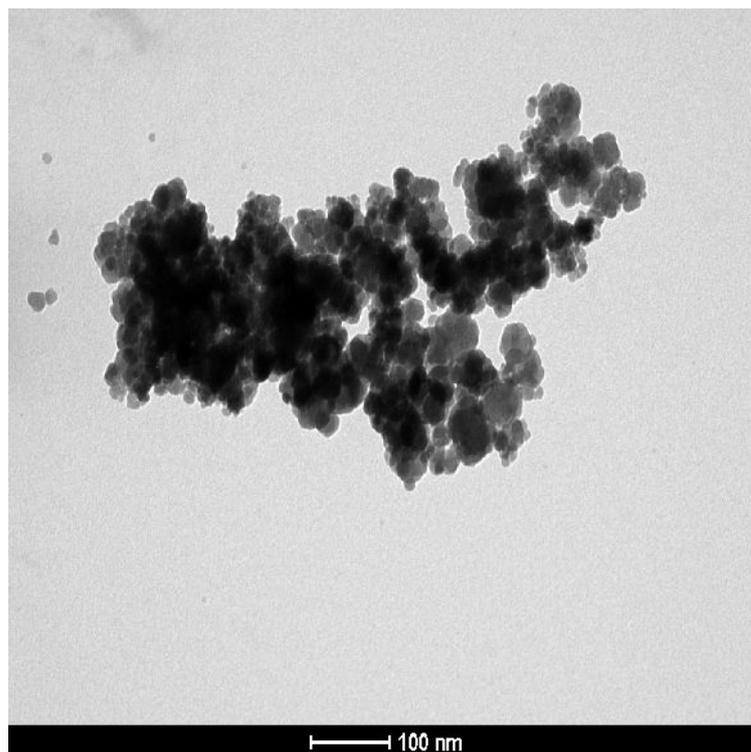
#### 5.4.3. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A amostra do sólido obtido do ensaio E4V60i3 foi submetido à microscopia eletrônica de transmissão, para análise de morfologia e distribuição de tamanho de partículas.

A Figura 37 mostra uma imagem de MET do sólido obtido no ensaio.

**Figura 37** – Imagens de MET amostra E4V60i3





**Fonte:** elaborada pelo próprio autor.

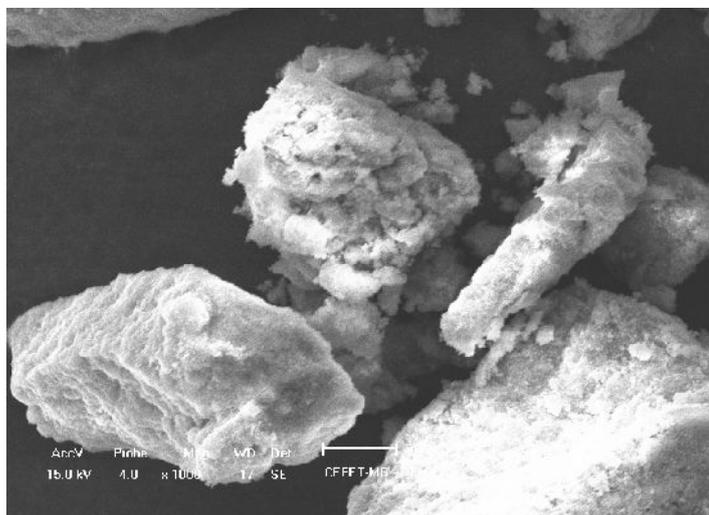
Mais uma vez é possível observar a ampla distribuição de forma e tamanho das partículas, bem como a formação de aglomerados. Como é possível analisar, grande parte das partículas do sólido possui diâmetro médio inferior a 50nm, contrastando com o diâmetro médio de 205nm obtido pelo ensaio de granulometria à laser, evidenciando a formação e manutenção de aglomerados maiores na dispersão preparada para análise de granulometria à laser. Como já foi explicado, compostos de propriedades magnéticas têm facilidade para a formação de aglomerados, e quanto menor o tamanho médio de partícula, maior a tendência para a formação dos mesmos. O diâmetro médio de partícula observado na MET é coerente com os valores calculados através de dados de DRX e de BET, apresentados na Tabela 22.

#### *5.4.4. Análise por MEV e EDS*

Foi realizada a análise do sólido final obtido dos quatro ensaios por MEV e EDS, a fim de verificar a morfologia dos aglomerados de partículas e os elementos químicos presentes no sólido. A Figura 38 mostra uma micrografia do sólido obtido no ensaio E4V35i3, onde pode ser observada uma ampla distribuição de tamanhos e

diferentes morfologias dos aglomerados formados. Nesta figura também é possível notar uma forte tendência à aglomeração das partículas do sólido.

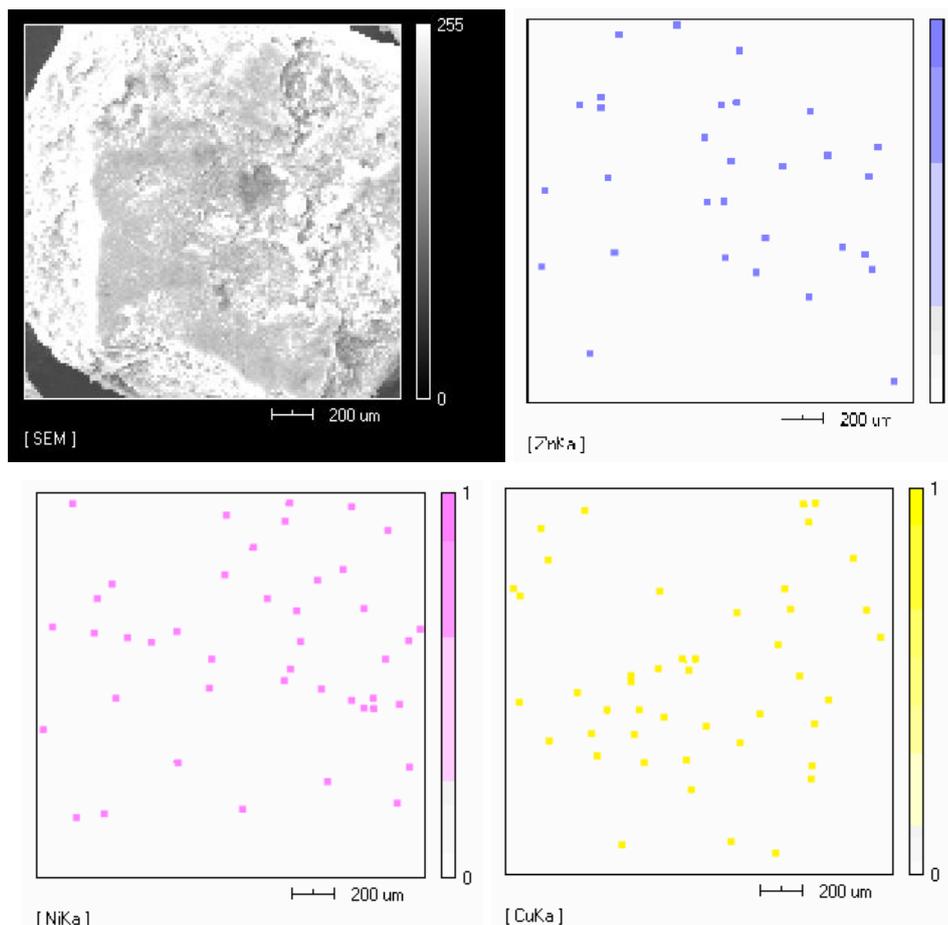
**Figura 38** – Análise por MEV amostra E4V35i3, aumento de 1000x



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A Figura 39 apresenta uma micrografia obtidas por MEV do ensaio E4V35i3, acompanhada das análises por EDS para os elementos zinco, níquel e cobre. Verifica-se a ocorrência dos três elementos em quantidade e distribuição similar nos quatro sólidos analisados. Observa-se a presença de aglomerados de partículas de diferentes tamanhos e morfologias em razão da tendência de formação de aglomerados já explicada anteriormente. Partículas magnéticas de tamanhos reduzidos apresentam tendência à formação de agregados, e quanto menor o tamanho das partículas, maior a tendência de formação de agregados. O diâmetro reduzido das nanopartículas favorece a formação de aglomerados em razão da elevada área superficial e a existência de forças de atração eletromagnéticas entre as partículas (SALAZAR-CAMACHO et al. apud SALVIANO, 2014).

**Figura 39** – Análise por EDS amostra E4V35i3



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

#### 5.4.5. Análise de estabilidade química

Os sólidos obtidos em cada um dos ensaios de remoção de metais de composição  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contendo íons de cobre, níquel e zinco foram submetidos ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de acordo com a norma ABNT NBR 10006 (2004), visando classificar os resíduos segundo a norma ABNT NBR 10004 (2004) como classe II A – não inertes ou classe II B – inertes. A concentração de zinco medida em todas as amostras foi abaixo do limite detectável do equipamento. A concentração máxima de ferro foi de 0,052mg/L, valor bem abaixo dos padrões de potabilidade da água. Conclui-se portanto que não houve ressolubilização de ferro nas amostras e que o zinco adsorvido no sólido não é liberado para o meio aquoso, podendo o sólido obtido ser classificado como Inerte em função destes dois elementos.

#### 5.4.6. Fluorescência de raios X

As amostras foram analisadas por FRX a fim de estabelecer de forma semi-quantitativa a presença de cada espécie nas amostras, e os resultados estão relacionados na Tabela 24. Como trata-se de uma análise semi-quantitativa, não é possível fazer afirmações sobre a concentração de cada um dos elementos no sólido analisado, bem como fazer comparações entre os valores encontrados. Esta análise foi executada com o objetivo de observar a composição química elementar do sólido e evidenciar a presença dos metais pesados que foram removidos do efluente. Estudos futuros são necessários para verificar a influência dos parâmetros do processo na imobilização dos íons no sólido gerado.

**Tabela 24** – Resultados de FRX para as amostras dos ensaios de remoção de metais pesados

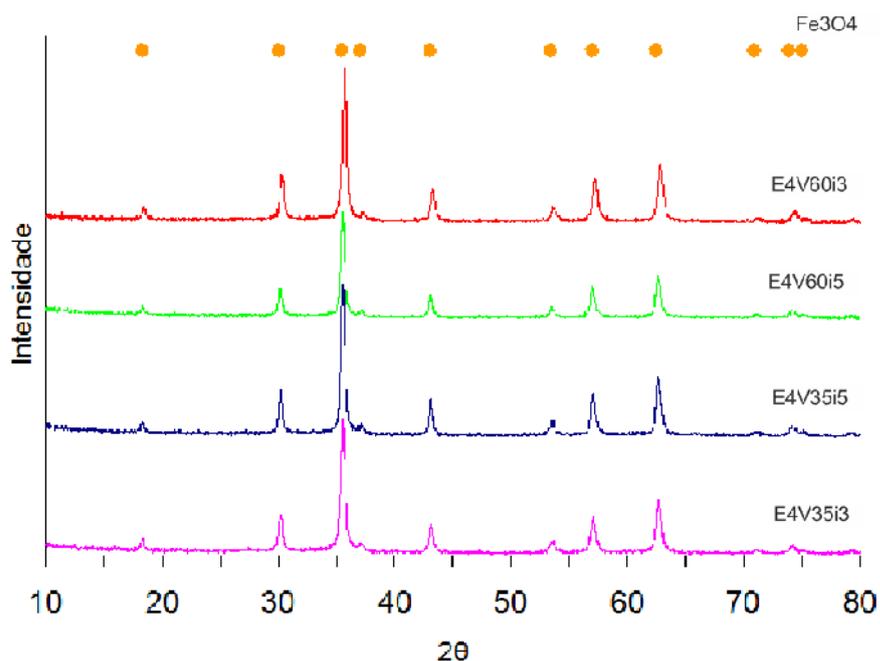
<b>PARÂMETRO</b>	<b>ENSAIO E4V35i3</b>	<b>ENSAIO E4V35i5</b>	<b>ENSAIO E4V60i5</b>	<b>ENSAIO E4V60i3</b>
Concentração O (%)	58,2	58,7	57,5	57,4
Concentração Fe (%)	39,0	39,6	40,8	39,7
Concentração Ni (%)	0,9	0,6	0,6	0,9
Concentração Cu (%)	0,8	0,5	0,5	0,9
Concentração Zn (%)	1,0	0,6	0,6	1,0

**Fonte:** elaborada pelo próprio autor

#### 5.4.7. Difração de raios X

Os sólidos obtidos nestes ensaios foram submetidos à análise por DRX com o objetivo de verificar a microestrutura dos mesmos e comparar com os resultados obtidos na análise das amostras sem metais pesados. Para todos os ensaios desta etapa do trabalho foram realizadas análises de DRX da amostra final com 120 minutos de tratamento (amostra final). Em todas as difratometrias foram obtidos padrões de difração semelhantes à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), diferindo um pouco na intensidade, largura e posição dos picos, assim como os resultados encontrados nas amostras sem metais pesados. A Figura 40 mostra os difratogramas obtidos ao analisar todos os experimentos realizados nesta fase do trabalho.

**Figura 40** – Difratogramas das amostras dos ensaios de remoção de metais pesados realizados ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629)



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Através dos difratogramas obtidos foram calculados o tamanho médio de cristalito, resultando em 23nm, 25nm, 26nm e 23nm para as amostras E4V35i3, E4V35i5, E4V60i5 e E4V60i3, respectivamente, não havendo diferença significativa entre eles. É interessante observar também que o tamanho médio dos cristalitos nos ensaios sem metais pesados foi da ordem de 19nm, e dos ensaios com metais pesados foi da ordem de 25nm, reforçando a hipótese de que a presença de íons dos metais pesados poder influenciar na cinética de cristalização do sólido.

## 6 Conclusões

A unidade piloto de tratamento de efluentes foi construída de forma bem sucedida, apresentando o funcionamento esperado em relação à facilidade de operação e execução de ensaios de tratamentos de efluentes de forma satisfatória.

Os ensaios de remoção de metais pesados de efluentes foram eficazes, uma vez que a remoção de metais pesados alcançou percentuais superiores a 93% de remoção de zinco e 99% de remoção de cobre, suficientes para se atingir concentrações inferiores ao máximo permitido para descarte pela legislação ambiental.

Os diferentes valores dos parâmetros analisados (quantidade de eletrodos, corrente elétrica, vazão de circulação, concentração e tipo de eletrólito) influenciam no consumo de eletrodos e custo operacional elétrico do tratamento de efluentes, sendo que uma menor quantidade de eletrodos, uma maior concentração de eletrólito e o emprego de cloreto de sódio como eletrólito são mais vantajosos.

Apesar da influência no custo do processo, os diferentes valores dos parâmetros analisados são capazes de gerar sólidos monofásicos nanoestruturados de microestrutura similar (no caso a magnetita não-estequiométrica) e área superficial similares. Este material gerado tem grande potencial para aplicação em processos de adsorção e catálise por apresentar apenas uma fase cristalina (magnetita), ser nanoestruturado (diâmetro inferior da 50nm) e por apresentar elevada área superficial (da ordem de 40m<sup>2</sup>/g). Além disso, este material apresenta propriedades magnéticas, o que possibilita a realização da separação sólido-líquido através da aplicação de um campo magnético, evitando assim o processo de filtração do efluente tratado.

Nos ensaios de remoção de metais pesados, foi verificado que a combinação de baixa corrente elétrica e alta vazão de circulação não apresentam resultados

satisfatórios na remoção de metais pesados. Para os outros ensaios, a remoção de zinco ultrapassou 99% de eficiência em 120 minutos de tratamento, sendo que em 40 minutos de tratamento a concentração residual do elemento já era menor que o limite máximo permitido pela legislação ambiental.

O sólido obtido nos ensaios pode ser considerado inerte para fins de disposição final, uma vez que nenhum dos elementos presentes analisados solubilizou-se em água acima dos padrões de potabilidade.

Os melhores parâmetros encontrados para o processo, que proporcionam um menor custo de operação e boas condições para a floculação e decantação do sólido gerado foram a utilização de uma menor quantidade de eletrodos (2 pares, 4 eletrodos), maior condutividade elétrica (2000mg/L) e o emprego de cloreto de sódio como eletrólito.

## **7 Sugestões para trabalhos futuros**

Os resultados do presente trabalho não permitiram determinar com precisão quais seriam os pontos ótimos das variáveis de processo corrente elétrica e vazão de circulação. Sugere-se um planejamento experimental para a execução de mais ensaios, a fim de determinar estes valores.

Sugere-se também a aplicação da técnica para outros metais pesados, como por exemplo cromo, bário e cádmio, uma vez que a eletrocoagulação apresenta-se como uma técnica bastante versátil. Da mesma forma, efluentes com carga orgânica também poderiam ser submetidos ao tratamento, como por exemplo corantes.

A implementação de métodos de separação magnética apresenta-se como uma boa alternativa para a separação sólido-líquido do efluente tratado, promovendo assim a segregação do sólido em um menor intervalo de tempo, possibilitando o descarte imediato do efluente tratado.

A utilização dos sólidos obtidos em outras pesquisas, como adsorção e catálise também mostra-se promissora, bem como a utilização do processo estudado como rota de síntese de magnetita.

## Referências Bibliográficas

AGUIAR, M. R. M; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.

ARANTES, J. P. **Avaliação do efeito da composição mineralógica do estéril e rejeito de minérios sulfetados na geração de dam aplicando a técnica de difração de raios X associada ao método Rietveld**. 2014. 142f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios-X por reflexão total**: um estudo simulado utilizando o método de monte Carlo. 2005. 176p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamentos de efluentes industriais**. Ed. Engenho Editora Técnica, São Paulo/SP, 2009 454p.

CERVELIN, P. C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita salvínia SP**. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº430**. Brasília, 2011.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **Deliberação normativa conjunta COPAM-CERH**. Belo Horizonte, 2008.

COPASA. **Relatório da qualidade da água**. Belo Horizonte, 2016.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: Editora da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008. 519p.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" - a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n.5, p.793–807, 2002.

DUNLOP, D. J., ÖZDEMİR, O. **Rock magnetism, fundamentals and frontiers**. Cambridge University Press, 1997.

ELICKER, C.; SANCHES FILHO, P. J.; CASTAGNO, K. R. L. Electroremediation of heavy metals in sewage sludge. Brazilian. **Journal of Chemical Engineering**, v.31, n.2, p.365-371, 2014.

FERREIRA, A. M.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P. **Electrocoagulation as an alternative for wastewater treatment process**. Grenoble, 2011, 17p.

FERREIRA, A. M.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. n.107 p.109-117, 2013.

FERREIRA, A. M.; SILVA, G. C.; DUARTE, H. A. Materiais funcionais para a proteção ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. n.8, p.30-38, 2014.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.407-418, 2011.

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

Ilou, M.; Abida, F.; Hatim, Z.; Kheribech, A. Removal of heavy metals from synthetic solution by electrocoagulation. Mediterranean **Journal of Chemistry**, v.5, n.4, p.521-527, 2016.

LEKHLIF, B.; OUDRHIRI, L.; ZIDANE, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J. F. Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). **Journal of Materials and Environmental Science**, v.5, n.1, p.111-120, 2013.

LIMA, D. P. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil.** 2013. 147f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Biodiversidade Tropical, UNIFAP, Macapá, 2013.

MAMELKINA, M.; VASILYEV, F.; TUUNILA, R.; SÄRKKÄ, H.; LUND, C.; LAMBERG, P.; SILLANPÄÄ, M.; HÄKKINENA, A. Sulfate removal by electrocoagulation: operational conditions and solids characterization. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON WATER MANAGEMENT IN MINING. **Proceedings...** Santiago, Chile. 2016, p.1-12.

MEDEIROS, G. S.; PAULO, J. B. A.; VIEIRA, F. A.; JUCÁ, T. D. A. Caracterização granulométrica de partículas de Caulim por difração laser. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. **Anais...** Ouro Preto, MG., 2007, p.35-43.

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.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo.** 2008. 128f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa nº 27.** Brasília, 2006.

MOTA, I. O; MOTA, P. O; OLIVEIRA FILHO, J. G; SILVA, L. M. Removing heavy metals by electrocoagulation using stainless steel mesh electrodes: a study of wastewater from soil treated with metallurgical residues. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 31, p. 47-57, ago., 2016.

NOVAES, A. C. **Aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de métodos usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com chama visando a análise de amostras ambientais.** 2011. 195f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia**. Disponível em: < <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

POURBAIX, M. Lectures on electrochemical corrosion. New York. **Springer Science & Business Media**, 2012, 336p.

RIBEIRO, J. P.; ALEXANDRE, J. E. C.; NETO, E. F. A.; PARENTE, T. C.; SILVA, G.R.; SILVA, J.C.; NASCIMENTO, R.F. Uso do processo de eletrocoagulação/flotação no tratamento de efluente de pós-tingimento de uma indústria de redes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20. 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Editora da UFSC, 2014, p. 1-8.

RODRIGUES, A. P. H. **Estudo da adsorção de íon Cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético  $Mn_3O_4/Fe_3O_4$** . 2014. 130f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2014.

SALVIANO, L. B. **Avaliação microestrutural de nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) obtidas por co-precipitação em diferentes condições de síntese**. 2014. 101f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2014.

SCHULTZ, D. R. **Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado**. 2003. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SILVA, G. C. **Development of nano-sized  $Mn_3O_4$  magnetic composites: application in wastewater treatment**. 2013. 116f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, H. A. N.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. Caracterização do resíduo obtido no processo de eletrocoagulação de metais pesados por DRX e FRX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville-SC. **Anais...** Joinville: UFSC, 2012. p. 6915-6922.

SILVA, H. A. N.; PAIVA, P. R.; DINIZ, A. L.; FERREIRA, A. M. Avaliação da influência do eletrólito na eficiência do processo de eletrocoagulação para remoção de íons de metais pesados de efluentes da indústria metalúrgica. In: CONGRESSO

ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 2013, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: 2013, p. 3906 - 3912.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S, R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2006.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo**. 2012. 145f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

THEODORO, P. S. Aplicação da eletrocoagulação no processo de remoção da cor e turbidez de uma amostra de água do lago municipal de Toledo. In: ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2010, Toledo - PR. **Anais...** Toledo-PR: UTFPR, 2010. p.127-131.

WENG, Y. C.; RUSAKOVA, I. A.; BAIKALOV, A.; CHEN, J. W.; WU, N. L. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 20, n. 1, p.75-80, 2005.

## **Apêndice A - Caracterização de efluentes e resíduos**

Para a caracterização de efluentes quanto à concentração de íons de metais pesados, são utilizadas técnicas baseadas na interação da luz com a matéria. Tais técnicas são denominadas espectroscópicas, estas são capazes de medir a radiação absorvida ou emitida por uma amostra, e são muito empregadas na química analítica.

### **1 Espectroscopia de absorção atômica**

A espectroscopia de absorção atômica é um método bastante empregado em caracterização de efluentes para quantificação dos íons contaminantes presentes. Esta técnica teve origem na identificação de íons dos testes de chama em experimentos qualitativos. A evolução da técnica permite hoje a determinação quantitativa e qualitativa de mais de 70 elementos em uma ampla variedade de amostras orgânicas ou inorgânicas de várias origens diferentes, em concentrações de partes por bilhão ou em alguns casos concentrações ainda menores (NOVAES, 2011, SKOOG et al., 2006). Neste método, uma fonte externa de radiação incide sobre átomos no estado gasoso e fundamental provenientes da amostra. Se a radiação for de frequência apropriada, poderá ser absorvida pelos átomos da espécie de interesse e promover seus elétrons a estados excitados. Após alguns nanossegundos, os átomos relaxam para o seu estado fundamental transferindo seu excesso de energia para os outros átomos ou moléculas do meio. Estas transições de níveis dos elétrons da amostra dão origem a espectros de absorção e emissão, que são característicos para cada elemento (SKOOG et al., 2006).

Segundo Silva et al. (2013), nos espectrômetros de absorção atômica a luz não é medida diretamente. Isto só seria possível se cada átomo tivesse um detector acoplado para registrar a absorção (ou não) de energia. Em vez disso, a luz que passa através da amostra que é medida. Um feixe incide na amostra que contém átomos capazes de absorver a radiação, e após atravessar a região o feixe possui

uma nova intensidade menor que a inicial. A concentração da amostra pode ser calculada somente se a intensidade do feixe inicial, a concentração dos átomos na região, a distância percorrida pelo feixe de luz e o comprimento de onda incidente forem constantes. Além dessas variáveis, a intensidade final do feixe também depende na natureza dos átomos da amostra.

## 2 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica aplicada para caracterização de sólidos através da análise qualitativa estrutural e microestrutural da amostra, verificando composição das fases microestruturais presentes. A técnica é baseada principalmente na presença de estrutura cristalina na amostra, que confere periodicidade e um arranjo ordenado para os átomos do material (SILVA et al., 2013). Difração é basicamente um fenômeno de dispersão, e baseia-se no fato de as ondas ao passar por uma estrutura periodicamente espaçada permanecerem em ordem de magnitude igual aos espaçamentos entre essas estruturas. Isso é melhor explicado pela equação de Bragg, que deduz que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado que é sempre coplanar, e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre duas vezes o ângulo incidente normal à superfície. A Equação 18 apresenta a equação de Bragg, onde  $n$  é o número inteiro relacionado ao comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (18)$$

Uma outra característica do fenômeno é o fato de os raios X espalhados por planos produzirem interferência construtiva na direção do detector gerando feixes relativamente intensos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina (CULLITY, 1978 apud ARANTES, 2014). Existe ainda a equação de Scherrer, que calcula o tamanho médio de cristalito (grão) através de dados obtidos

pela caracterização por difração de raios X (WENG et al., 2004). A Equação 19 apresentada a seguir mostra a relação dos parâmetros.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{(B^2 - b^2)} \cdot \cos(\theta)} \quad (19)$$

Onde  $d$  é o tamanho médio de cristalito (nm),  $K$  é a constante de forma do cristalito (para a magnetita 0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $B$  é a largura do pico em sua intensidade média,  $b$  é a largura total da execução da análise por DRX (neste caso, entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ ) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico de maior difração (para a magnetita é o plano 311).

O método de DRX permite portanto a identificação dos minerais constituintes da amostra através da determinação das distâncias interplanares ou da posição angular ( $2\theta$ ) das células cristalinas, que são constituídas por planos definidos, diretamente relacionados com o raio atômico de cada um dos átomos e seus tipos de ligação. Os resultados são mostrados na forma de registros difratométricos, onde os picos característicos estão relacionados com a posição, intensidade e forma da estrutura cristalina, permitindo assim, a caracterização da composição microestrutural dos materiais (JENKINS, 1989 apud ARANTES, 2014).

Após a obtenção do difratograma da amostra, a identificação das fases presentes é feita comparando as informações com um banco de dados mantido pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*. As principais vantagens da técnica para a caracterização de fases são a confiabilidade dos resultados, rapidez, simplicidade de preparação da amostra, análise de mistura de sólidos, determinação de diagramas de fases e quantificação das fases (SALVIANO, 2014).

### 3 Fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é mais uma técnica de caracterização química de materiais. Esta técnica não destrutiva permite a análise semi-quantitativa de elementos presentes em uma amostra e a determinação da concentração de cada elemento a partir da concentração de amostras padrão. Através do instrumento de FRX é possível analisar amostras nos estados sólido, líquido, gasoso ou em pó, desde que os elementos presentes possuam número atômico entre 11 e 92. A técnica de FRX permite detectar simultaneamente diferentes elementos presentes na amostra, e normalmente não exige preparação prévia das amostras. (BELMONTE, 2005).

Esta técnica é baseada na medição das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) das radiações características dos elementos que são emitidas quando os elétrons destes são excitados. A excitação ocorre a partir da incidência de raios X na amostra, que pode ejetar elétrons das camadas mais internas destes átomos. Dessa forma, são geradas vacâncias nas camadas internas dos átomos, forçando elétrons das camadas mais externas a preencher estas vacâncias, liberando energia referente a diferença entre os dois níveis. Como explicado anteriormente, a diferença entre dois níveis eletrônicos emite linhas espectrais muito características em cada elemento, por isso a partir da radiação emitida é possível identificar o elemento em questão (BELMONTE, 2005). De acordo com Silva (2012), a análise realizada por FRX é semi-quantitativa, pois nem sempre as intensidades medidas são proporcionais às concentrações das espécies presentes em uma amostra (SILVA, 2012).

Silva et al. (2013) em seu trabalho deram ênfase à técnica de DRX para a identificação das fases presentes no sólido resultante do processo de remoção de cobre e níquel de um efluente sintético. A identificação destas fases permite avaliar e/ou inferir sobre a estabilidade física e química das substâncias, e por conseguinte auxilia na tomada de decisão quanto aos cuidados necessários para a disposição final ou reaproveitamento das mesmas. Além desta técnica, foi empregada ainda uma análise por espectroscopia de absorção atômica para determinar a concentração remanescente dos íons metálicos e a eficiência do experimento de eletrocoagulação. Os autores destacam que não é comum encontrar na literatura

atuais trabalhos que enfatizam a caracterização desses resíduos (SILVA et al., 2013). O presente trabalho objetiva também preencher esta lacuna, caracterizando não só os resíduos gerados no tratamento dos efluentes como os próprios efluentes após o processo de remoção de contaminantes.

#### **4 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada frequentemente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, com o MEV é possível obter imagens de simples interpretação. Os equipamentos de MEV são capazes de atingir resolução maior que os microscópios comuns ópticos (até a ordem de 1nm em equipamentos mais modernos). Além disso, possuem a alta profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar sua análise microestrutural com análises químicas pontuais, como a espectroscopia de energia dispersiva – EDS). (VOUTOU, 2008 apud ARANTES, 2014). Em ambas as técnicas, um feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. A principal diferença é a obtenção de imagens superficiais da amostra através da MEV, enquanto que com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) podem ser obtidas imagens de resolução bem maior, até mesmo de planos de átomos.

#### **5 Análise de área superficial**

As áreas superficiais de sólidos podem ser medidas por fisissorção (adsorção física) de Nitrogênio - Método de BET (Brunauer - Emmett - Teller). Segundo Rodrigues (2014), o método de BET é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial específica de materiais sólidos a partir de uma isoterma de equilíbrio de adsorção física de um vapor. Através deste método é obtida uma isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente, que relaciona a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. O procedimento envolve a determinação da quantidade de gás necessária

para formar a monocamada adsorvida na superfície analisada. O número de moléculas necessárias para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado por meio do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura (THYSSEN, 2012).

Assim como a técnica de DRX, a técnica de análise de área superficial pelo método de BET também permite calcular o tamanho médio de cristalito (grão) através de dados obtidos nas análises. A Equação 20 apresentada a seguir mostra a relação dos parâmetros, onde  $\rho$  é a densidade da magnetita (5,1g/cm<sup>3</sup>),  $d_{BET}$  é o diâmetro médio de partícula e  $A_s$  é a área superficial obtida pelo método de BET (SILVA, G. C. et al, 2014).

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho A_s} \quad (20)$$

## 6 Análise de distribuição de tamanho de partículas

Os ensaios de granulometria quantificam a distribuição do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens. Nos instrumentos baseados na técnica de difração à laser, a luz emitida a partir de um laser ilumina uma amostra dispersa, onde suas partículas irão absorver ou dispersar a luz incidente de acordo com o seu tamanho, forma e índice de refração. A luz dispersada é captada pelas lentes de um transformador Fourier, e focada sobre um detector, e a luz não difratada é focalizada em um detector central. O equipamento registra a média de impulsos detectados para cada elemento detector, desse modo um padrão de difração composto desenvolvido a partir de todas as partículas contribuintes é registrado como uma função do ângulo de dispersão (MEDEIROS, G. S. et al., 2007).