



PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS  
AMBIENTAIS

BRUNO MATHEUS FAVERO

**REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTE GALVÂNICO ATRAVÉS DE  
ELETROCOAGULAÇÃO E REUSO DO LODO COMO PIGMENTO INORGÂNICO**

CANOAS, 2020

BRUNO MATHEUS FAVERO

**REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTE GALVÂNICO ATRAVÉS DE  
ELETROCOAGULAÇÃO E REUSO DO LODO COMO PIGMENTO INORGÂNICO**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle (UNILASALLE), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dra. Fernanda Siqueira Souza

Coorientação: Prof. Dra. Janice Botelho Souza Hamm

CANOAS, 2020

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F273r Favero, Bruno Matheus.

Remoção de cromo de efluente galvânico através de eletrocoagulação e reuso do lodo como pigmento inorgânico [manuscrito] / Bruno Matheus Favero – 2020.

114 f.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2020.

“Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Siqueira Souza.”

“Coorientação: Prof<sup>a</sup>. Dra. Janice Botelho Souza Hamm.”

1. Impacto ambiental. 2. Efluente galvânico. 3. Eletrodos de ferro. 4. Pigmento inorgânico. 5. Reaproveitamento de lodo. 6. Remoção de Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> I. Souza, Fernanda Siqueira. II. Hamm, Janice Botelho Souza. III. Título.

CDU: 504.06

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

À minha família, em especial ao meu pai e a minha irmã, pelo apoio, conselhos e incentivo durante toda a minha trajetória de vida.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Siqueira Souza pela orientação, ensinamentos e atenção disponibilizada durante o mestrado.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Janice Botelho Souza Hamm, pela co-orientação deste trabalho, ensinamentos, atenção e colaboração nas análises de DRX e ICP-OES.

Ao Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel, pelas sugestões e auxílio no início deste estudo.

À Gabriela, por ter disponibilizado o efluente galvânico.

Ao amigo Douglas Varerea, pelo apoio e realização do projeto do reator de eletrocoagulação e confecção dos eletrodos.

À amiga Marcia Barcellos Rodrigues, por ter cedido diversos recipientes para acondicionar os resíduos gerados no decorrer da pesquisa.

À Cindyeli e Maiara pelo apoio nas atividades relacionadas ao Laboratório de Química da Universidade La Salle.

A todos os professores e funcionários do curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais.

À Daniela Coelho da Silva e à equipe do Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela realização das análises de ICP-OES.

À Patricia Hubner e à equipe da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela realização das análises de DRX.

Aos membros da banca examinadora.

À Universidade La Salle, pela bolsa parcial concedida.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os banhos de cromagem realizados na galvanoplastia são responsáveis pela geração de elevados volumes de efluentes contendo metais pesados, especialmente cromo, que é um metal tóxico com grande potencial poluidor. O tratamento dessa categoria de efluente gera grandes quantidades de lodo galvânico, considerado um resíduo perigoso. A utilização desse resíduo na fabricação de pigmentos inorgânicos surge como uma alternativa benéfica ao meio ambiente e às indústrias, reduzindo o impacto ambiental relativo ao descarte do lodo. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da eletrocoagulação no tratamento de um efluente oriundo do processo de cromagem de uma indústria metalmeccânica localizada no estado do Rio Grande do Sul e, ainda, avaliar a viabilidade de reaproveitamento do lodo gerado para a fabricação de pigmentos inorgânicos. Para atingir o objetivo proposto, foi avaliada a eficiência da técnica de eletrocoagulação (utilizando-se eletrodos de ferro) na remoção das espécies de cromo identificadas no efluente bruto ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ). Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados via planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata do ponto central. As variáveis de controle foram pH, tempo de reação e densidade de corrente, enquanto que as variáveis de resposta foram “% Remoção  $\text{Cr}^{6+}$ ” e “% Remoção  $\text{Cr}^{3+}$ ”. A partir dos resultados obtidos, avaliou-se a condição experimental ideal de tratamento e estimou-se o custo operacional preliminar do processo. A caracterização do efluente tratado e do lodo galvânico gerado na condição ideal de tratamento foi realizada através das técnicas de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Difração de Raios X (DRX). Por fim, avaliou-se preliminarmente a viabilidade de produção de pigmento inorgânico com coloração marrom a partir da mistura de lodo galvânico e óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ), com posterior identificação dos compostos que formam o pigmento produzido (via DRX). Como principais resultados, a condição experimental ideal de eletrocoagulação foi pH 7, tempo de reação de 22,5 min e densidade de corrente de  $17,5 \text{ mA/cm}^2$ . Nessa condição experimental foram removidos  $99,98 \pm 0,01 \%$  de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $99,99 \pm 0,00 \%$  de  $\text{Cr}^{3+}$ , com um custo operacional de R\$  $4,45 \pm 0,17$  e R\$  $9,08 \pm 0,17$ , para tratamento de  $1 \text{ m}^3$  de efluente galvânico. Na condição ótima de tratamento foi possível atender aos limites estabelecidos nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017 para a maioria dos elementos avaliados. Foram produzidos 8,2749 g de

pigmento inorgânico (composto principalmente por  $\text{Al}_{1,82}\text{Cr}_{0,18}\text{O}_3$ /coríndon,  $\text{Ca}_{0,999}(\text{Ti}_{0,805}\text{Fe}_{0,201})\text{O}_{2,899}$  e  $\text{Fe}_{2,18}\text{O}_4\text{Ti}_{0,42}$ /titanomaghemita), que apresentou boa aderência quando aplicado sob uma peça de azulejo, permanecendo intacto mesmo após sucessivas lavagens. Os resultados obtidos evidenciam que o processo de eletrocoagulação é eficiente no tratamento de efluentes galvânicos contendo elevadas concentrações de cromo. Ademais, o reaproveitamento do lodo gerado após a eletrocoagulação na produção de pigmentos inorgânicos mostrou-se tecnicamente viável, contribuindo para a redução do impacto ambiental relacionado à disposição desse resíduo tóxico no meio ambiente.

**Palavras-chave:** Efluente galvânico. Eletrodos de ferro. Pigmento inorgânico. Reaproveitamento de lodo. Remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ .

## ABSTRACT

Chromium plating baths performed in electroplating are responsible for the generation of high volumes of effluents containing heavy metals, especially chromium, which is a toxic metal, with great polluting potential. The treatment of this type of effluent generates large amounts of galvanic sludge, considered a hazardous waste. Use of this residue in inorganic pigments manufacture appears as a beneficial alternative to the environment and industries, reducing the environmental impact related to sludge disposal. In this context, the present study aimed to evaluate the efficiency of electrocoagulation in the treatment of an effluent from the chromium plating process of a metalworking industry located in the state of Rio Grande do Sul and, also, to evaluate the feasibility of reusing the sludge generated for inorganic pigments manufacture. To achieve the proposed objective, efficiency of the electrocoagulation technique (using iron electrodes) was evaluated, aiming chromium species removal ( $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$ ). The electrocoagulation tests were performed through factorial design  $2^3$  with triplicate of the central point. The control variables were pH, reaction time and current density, while the response variables were “% $\text{Cr}^{6+}$  Removal” and “%  $\text{Cr}^{3+}$  Removal”. From the results obtained, ideal treatment condition was evaluated and the preliminary operational cost of the process was estimated. Treated effluent and galvanic sludge characterization was performed using the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. Finally, the viability of producing brown inorganic pigments from a mixture of galvanic sludge and metal oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ) was preliminarily evaluated, with subsequent identification of the compounds that form the pigment produced (via XRD). Main results showed that the ideal electrocoagulation condition was pH 7, reaction time of 22.5 min and current density of  $17.5 \text{ mA/cm}^2$ . In this experimental condition,  $99.98 \pm 0.01 \%$  of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $99.99 \pm 0.00 \%$  of  $\text{Cr}^{3+}$  were removed, with an operating cost of  $\text{R\$ } 4.45 \pm 0.17$  and  $\text{R\$ } 9.08 \pm 0.17$ , for the treatment of  $1 \text{ m}^3$  of galvanic effluent. In the optimal treatment condition, it was possible to meet the limits established in CONAMA 430/2011 and CONSEMA 355/2017 resolutions for most of the elements evaluated. It was produced  $8.2749 \text{ g}$  of inorganic pigment (composed mainly of  $\text{Al}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{O}_3$ /corundum,  $\text{Ca}_{0.999}(\text{Ti}_{0.805}\text{Fe}_{0.201})\text{O}_{2.899}$  and  $\text{Fe}_{2.18}\text{O}_4\text{Ti}_{0.42}$ /titanomaghemite), which showed good adherence when applied under a tile, remaining intact even after successive washes.

The results obtained show that the electrocoagulation process is efficient in the treatment of galvanic effluents containing high concentrations of chromium. Furthermore, reuse of the sludge generated after electrocoagulation in inorganic pigments production proved to be technically feasible, contributing to the reduction of the environmental impact related to this toxic waste disposal in the environment.

**Keywords:** Galvanic effluent. Inorganic pigment. Iron electrodes. Removal of Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup>. Sludge reuse.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Total de indústrias metalmeccânicas no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul no ano de 2015 .....	17
Figura 2 – Fluxograma dos processos de eletrodeposição de cobre, níquel e cromo e dos efluentes e resíduos sólidos gerados. ....	25
Figura 3 – Esquema genérico do processo de eletrodeposição de metais .....	26
Figura 4 – Desenho esquemático do processo de eletrocoagulação .....	32
Figura 5 – Mecanismos representativos das reações envolvidas no processo de eletrocoagulação .....	33
Figura 6 – Reações de redução de $\text{Cr}^{6+}$ por íons de Fe (II) eletrogerados, conforme a concentração de cromo e faixa de pH do efluente .....	34
Figura 7 - Diagramas de zona de predominância das espécies contendo Fe(II) e Fe(III).....	36
Figura 8 – Fluxograma das etapas que compõem o estudo .....	47
Figura 9 – Sistema de eletrocoagulação utilizado nos ensaios. (A) Desenho esquemático composto por fonte de corrente contínua (1), conexões do ânodo e cátodo (2-3), eletrodos de ferro (4), reator de acrílico (5), agitador magnético (6) e pHmetro (7). (B) Imagem real dos equipamentos .....	49
Figura 10 – Diluições realizadas para preparo das soluções padrão necessárias à construção da curva de calibração do $\text{Cr}^{6+}$ .....	58
Figura 11 – Gráficos de Pareto para (a.) $\text{Cr}^{6+}$ e (b.) $\text{Cr}^{3+}$ .....	65
Figura 12 – Superfícies de resposta e contorno para % remoção $\text{Cr}^{6+}$ . (a.) pHxT; (b.) pHxDC; (c.) TxDC .....	67
Figura 13 – Superfícies de resposta e contorno para % remoção $\text{Cr}^{3+}$ . (a.) pHxT; (b.) pHxDC; (c.) TxDC .....	69
Figura 14 – Massas experimentais e teóricas de ferro despreendidas dos ânodos durante os ensaios de eletrocoagulação.....	71
Figura 15 – Comparativo dos valores iniciais e finais de pH das amostras de efluente eletrocoagulado.....	73
Figura 16 – Comparativo dos valores iniciais e finais de condutividade das amostras de efluente eletrocoagulado .....	74
Figura 17 – Comparativo da temperatura inicial e final das amostras de efluente eletrocoagulado.....	75

Figura 18 – Aspecto das amostras de efluente tratado via eletrocoagulação, nas diferentes condições experimentais avaliadas .....	77
Figura 19 – Análise da condição ideal do processo de eletrocoagulação para remoção dos metais $\text{Cr}^{6+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ através da função <i>desirability</i> .....	78
Figura 20 – Aspecto do lodo galvânico referente aos ensaios 9, 10 e 11 .....	84
Figura 21 - Difratoograma obtido para a amostra de lodo galvânico gerado nas condições ideais de tratamento.....	85
Figura 22 – Etapas do processo de pigmentação do azulejo. (a.) Pigmento inorgânico; (b.) Mistura de pigmento + esmalte incolor; (c.) Aspecto do azulejo antes e após a aplicação do pigmento.....	86
Figura 23 – Difratoograma obtido para o pigmento inorgânico produzido a partir da mistura de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ e 10% de lodo galvânico.....	87
Figura 24 – Curva de calibração do $\text{Cr}^{6+}$ .....	110
Figura 25 – Massas de lodo geradas após os ensaios de eletrocoagulação. ....	114

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Exemplos de fontes antropogênicas de alguns metais pesados.....	21
Quadro 2 – Características dos banhos de cromo duro e cromo brilhante.....	28
Quadro 3 – Alguns óxidos utilizados na produção de pigmentos.....	44
Quadro 4 – Estudos relativos ao reaproveitamento de lodo galvânico sob a forma de pigmentos inorgânicos .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades atômicas e físicas do cromo.....	23
Tabela 2 – Limites máximos de concentração de compostos inorgânicos em efluentes conforme as Resoluções CONAMA nº 430/11 e CONSEMA nº 355/17 ....	30
Tabela 3 – Planejamento experimental utilizado no estudo .....	51
Tabela 4 – Relação entre as concentrações de Cr <sup>6+</sup> e volumes de solução para diluição das amostras eletrocoaguladas .....	59
Tabela 5 – Características físico-químicas do efluente galvânico bruto e limites máximos previstos nas legislações nacional e estadual vigentes .....	62
Tabela 6 – Composição do efluente galvânico bruto e concentrações máximas previstas nas Resoluções CONAMA 430/11 e CONSEMA 355/17 .....	63
Tabela 7 – Matriz experimental para Cr <sup>6+</sup> e Cr <sup>3+</sup> e percentuais de remoção obtidos após a realização dos ensaios de eletrocoagulação .....	64
Tabela 8 – Síntese dos resultados obtidos para o Cr <sup>6+</sup> e Cr <sup>3+</sup> após os tratamentos propostos.....	77
Tabela 9 – Custo da energia elétrica, chapas de ferro e hidróxido de sódio.....	79
Tabela 10 – Custo operacional do tratamento de 1 m <sup>3</sup> de efluente galvânico bruto via eletrocoagulação (considerando ou não o custo relacionado ao uso de NaOH).....	80
Tabela 11 – Caracterização do efluente tratado e avaliação dos resultados quanto ao atendimento (ou não) dos limites máximos previstos nas legislações nacional e estadual.....	82
Tabela 12 - Concentrações de metais pesados e outros elementos químicos no efluente antes e após os tratamentos .....	111
Tabela 13 - Desgaste dos ânodos e valores das massas experimentais e teóricas de ferro após os ensaios de eletrocoagulação para tratamento de 950 mL de efluente bruto.....	112
Tabela 14 - Estimativa preliminar dos custos operacionais dos ensaios de eletrocoagulação previstos no planejamento experimental, considerando o tratamento de 1m <sup>3</sup> de efluente bruto.....	113

## LISTA DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica  
ANOVA - Análise de Variância  
APHA - Associação de Saúde Pública Americana  
COD - Banco de Dados Aberto de Cristalografia  
CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
DC - Densidade de Corrente  
DRX - Difração de Raios X  
FIERGS - Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente  
NBR - Norma Brasileira  
pH - Potencial hidrogeniônico  
T - Temperatura  
TLV - Termômetro de líquido em vidro  
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
UV-Vis - Radiação Ultravioleta na região do Visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1 Problema</b> .....	16
<b>1.2 Objetivos</b> .....	18
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	18
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	18
<b>1.3 Justificativa</b> .....	19
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
<b>2.1 Metais pesados</b> .....	21
<b>2.2 Cromo</b> .....	22
<b>2.3 Indústrias metalmecânicas</b> .....	24
2.3.1 <i>Cromagem (Banhos de cromo)</i> .....	27
2.3.2 <i>Efluentes galvânicos oriundos do processo de cromagem</i> .....	29
<b>2.4 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo cromo</b> .....	31
2.4.1 <i>Eletrocoagulação</i> .....	32
2.4.1.1 <i>Alguns parâmetros relacionados ao processo de eletrocoagulação</i> .....	35
<b>2.5 Lodo galvânico</b> .....	40
2.5.1 <i>Alternativas de reaproveitamento do lodo galvânico</i> .....	42
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	47
<b>3.1 Efluente</b> .....	48
<b>3.2 Reagentes</b> .....	48
<b>3.3 Equipamentos</b> .....	48
<b>3.4 Sistema utilizado na eletrocoagulação</b> .....	49
<b>3.5 Caracterização do efluente bruto - Etapa 1</b> .....	50
<b>3.6 Ensaios de eletrocoagulação para remoção de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> - Etapa 2</b> .....	50
3.6.1 <i>Planejamento de experimentos</i> .....	51
3.6.2 <i>Estimativa preliminar do custo operacional relacionado à condição experimental ideal</i> .....	52
<b>3.7 Caracterização do efluente tratado, do lodo gerado e comparativo com a legislação vigente - Etapa 3</b> .....	53
<b>3.8 Produção de pigmentos inorgânicos - Etapa 4</b> .....	54
<b>3.9 Métodos analíticos</b> .....	55
3.9.1 <i>pH</i> .....	55

3.9.2 Condutividade .....	55
3.9.3 Temperatura .....	56
3.9.4 Turbidez .....	56
3.9.5 Determinação das concentrações de metais pesados e outros elementos químicos via ICP-OES.....	56
3.9.6 Determinação das concentrações e percentuais de remoção de $Cr^{6+}$ .....	57
3.9.7 Determinação das concentrações e percentuais de remoção de cromo total e $Cr^{3+}$ .....	60
3.9.8 Análise das amostras sólidas via DRX.....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Caracterização do efluente bruto – Etapa 1 .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Ensaios de eletrocoagulação para remoção de <math>Cr^{6+}</math> e <math>Cr^{3+}</math> - Etapa 2 .....</b>	<b>64</b>
4.2.1 Análises estatísticas relativas aos percentuais de remoção de $Cr^{6+}$ e $Cr^{3+}$ .....	64
4.2.2 Desgaste dos ânodos.....	71
4.2.3 Considerações sobre a evolução do pH, condutividade e temperatura durante os ensaios de eletrocoagulação.....	72
4.2.4 Determinação da condição ideal para execução dos ensaios de eletrocoagulação.....	76
4.2.4.1 Estimativa preliminar dos custos operacionais das condições experimentais ideais.....	79
<b>4.3 Caracterização do efluente tratado, do lodo gerado e comparativo com a legislação vigente – Etapa 3 .....</b>	<b>81</b>
4.3.1 Caracterização do lodo gerado .....	84
<b>4.4 Produção de pigmentos inorgânicos - Etapa 4 .....</b>	<b>86</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>5.1 Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE A – Curva de calibração do <math>Cr^{6+}</math> .....</b>	<b>110</b>
<b>APÊNDICE B – Concentrações de metais pesados e outros elementos químicos no efluente antes e após os tratamentos .....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE C – Desgaste dos ânodos e valores das massas experimentais e teóricas de ferro após os ensaios de eletrocoagulação para tratamento de 950 mL de efluente bruto. ....</b>	<b>112</b>

<b>APÊNDICE D</b> – Estimativa preliminar dos custos operacionais dos ensaios de eletrocoagulação previstos no planejamento experimental, considerando o tratamento de 1m <sup>3</sup> de efluente bruto .....	113
<b>APÊNDICE E</b> – Massas de lodo geradas após os ensaios de eletrocoagulação ...	114



## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias metalmeccânicas, durante o processo de galvanoplastia, são responsáveis pela geração de efluentes e resíduos que podem conter elevada concentração de metais pesados, cianuretos, solventes, surfactantes, óleos e graxas, entre outros (ALVES e SEO, 2014). Entre os compostos presentes em efluentes galvânicos, os metais pesados são uma categoria relevante, em razão de sua elevada toxicidade, potencial poluidor, não biodegradabilidade e possibilidade de enriquecimento biológico (YIN et al., 2019).

Um dos metais amplamente utilizados nos banhos eletroquímicos é o cromo (Cr), cuja toxicidade varia conforme a forma em que o metal se apresenta. Apesar do  $\text{Cr}^{3+}$  apresentar potencial contaminante, é considerado um micronutriente essencial na alimentação humana (em concentrações reduzidas), por auxiliar a manutenção da glicemia em condições de resistência à insulina, enquanto que o  $\text{Cr}^{6+}$  é considerado um metal tóxico e carcinogênico, que pode provocar pneumonia química, perfuração no septo nasal e dermatites (SANTOS et al., 2019; LOPES, 2013). A forma mais tóxica do metal é a base dos banhos de cromagem convencionais, compostos por anidrido de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) ou óxido de cromo hexavalente ( $\text{CrO}_3$ ) em ácido sulfúrico (ROSA, 2019; SILVA, 2010).

Em razão do elevado volume de efluentes que vêm sendo gerados a partir de diferentes fontes e dos danos ambientais e sanitários que esses despejos podem ocasionar caso não sejam adequadamente tratados, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) criaram as Resoluções nº 430/2011 e 355/2017, que estabelecem padrões e limites para os lançamentos de efluentes no meio aquático, estipulando as concentrações máximas de compostos orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes no efluente após tratamento. A concentração máxima de  $\text{Cr}^{6+}$  permitida em ambas as legislações é de 0,1 mg/L. Quanto às espécies de  $\text{Cr}^{3+}$  e cromo total, devem ser respeitados os valores máximos de 1,0 mg/L e 0,5 mg/L (BRASIL, 2011; RIO GRANDE DO SUL, 2017).

Diversos métodos têm sido empregados no tratamento de efluentes galvânicos, como por exemplo, a troca iônica (SOFIŃSKA-CHMIEL e KOŁODYŃSKA, 2018; MAZUR et al., 2018), adsorção (SANDOVAL et al., 2018; CAI et al., 2018), biossorção (SAINI et al., 2020; FERNÁNDEZ-GONZÁLES et al., 2019) e osmose

inversa (CHEN, XU e GE, 2018; JUNG et al., 2019). Outra opção para tratamento de efluentes galvânicos é a eletrocoagulação, que tem sido considerada uma tecnologia promissora, pois opera sem a necessidade de adição de reagentes químicos, removendo poluentes através dos processos simultâneos de coagulação química adsorção, eletro-oxidação e eletroflotação (YADAV e KHANDEGAR, 2019; LI et al., 2019; ILHAN et al., 2019).

O tratamento de efluentes galvânicos via eletrocoagulação gera um considerável volume de lodo, composto principalmente por metais pesados. Em virtude disso, o lodo galvânico é classificado como resíduo perigoso de Classe I, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), o que impossibilita sua disposição direta no meio ambiente. Com isso, torna-se necessário o descarte do lodo para aterros licenciados, gerando custos extras para as empresas e inviabilizando o reaproveitamento dos metais ali contidos.

Uma alternativa para o reaproveitamento do lodo galvânico rico em cromo é a produção de pigmentos inorgânicos, caracterizados por serem óxidos metálicos calcinados a elevadas temperaturas (ABREU, 2006). Esses pigmentos podem ser utilizados, segundo Bondioli et al. (1998), na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, na preparação de esmaltes e na coloração da massa cerâmica de porcelanato, possibilitando o reaproveitamento do lodo galvânico gerado.

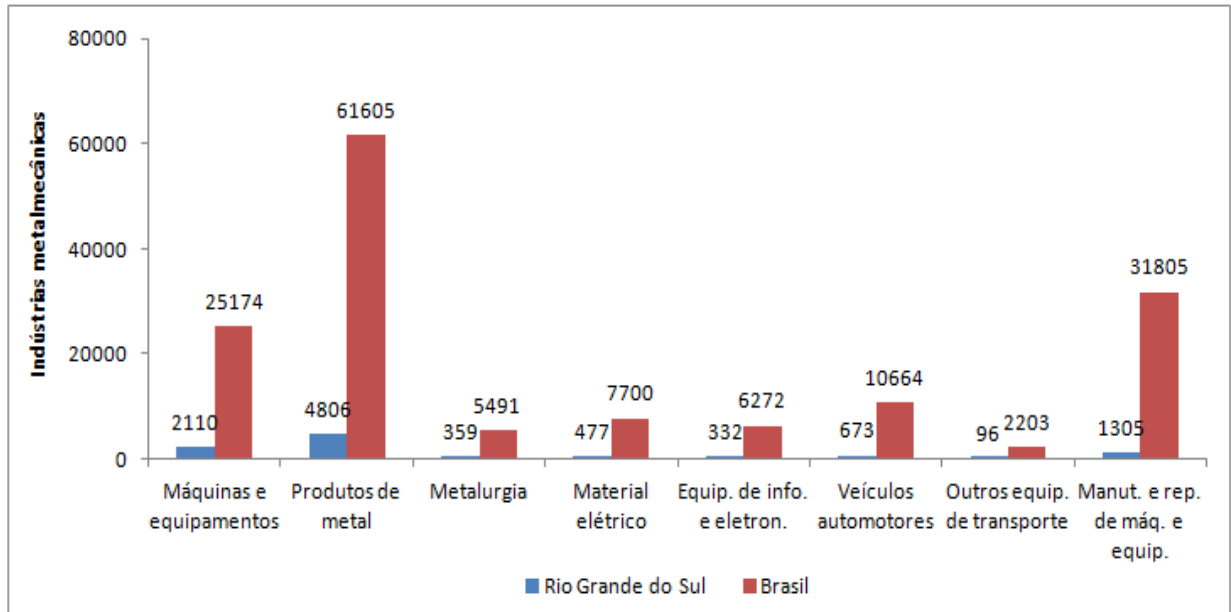
Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação no tratamento de um efluente oriundo dos banhos de cromagem, realizados durante o processo de galvanoplastia das peças produzidas por uma indústria metalmeccânica no estado do Rio Grande do Sul. Além disso, o potencial de reaproveitamento do lodo galvânico (formado após o tratamento do efluente por eletrocoagulação) foi avaliado para a produção de pigmentos inorgânicos.

## **1.1 Problema**

O setor metalmeccânico é composto por diversos segmentos industriais, onde se destacam, tanto em nível nacional como regional, os da indústria de veículos automotores, de máquinas e equipamentos, metalúrgica e de produtos de metal

(RIBEIRO, 2019). A Figura 1 apresenta o total de indústrias metalmeccânicas presentes no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul, no ano de 2015.

Figura 1 – Total de indústrias metalmeccânicas no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul no ano de 2015.



Fonte: Adaptado de FIERGS (2015) e IBGE (2015).

Conforme observa-se na Figura 1, a indústria metalmeccânica é um setor consolidado na economia brasileira. De acordo com dados mais recentes disponibilizados pelo IBGE (2015) e FIERGS (2015), no ano de 2015 existiam 150.914 indústrias do ramo metalmeccânico no Brasil e 10.158 no estado do Rio Grande do Sul, considerando-se os segmentos industriais de máquinas e equipamentos, produtos de metal, metalurgia, material elétrico, equipamentos de informática e eletrônica, veículos automotores, outros equipamentos de transporte e manutenção/reparo de máquinas e equipamentos.

Durante seus processos produtivos, as indústrias metalmeccânicas produzem elevados volumes de efluentes, decorrentes de atividades como a galvanoplastia, responsável pela geração de efluentes ricos em metais pesados. Os despejos oriundos dos banhos de cromagem destas indústrias contêm grande concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  em sua composição. Considerando-se que este é um metal pesado que apresenta elevada toxicidade e pode causar danos aos seres humanos e ao meio

ambiente, é fundamental investigar alternativas de tratamento desse efluente antes de descartá-lo na natureza.

Além disso, o lodo galvânico gerado após o tratamento dos efluentes é considerado um resíduo perigoso, pois sua disposição no solo pode resultar na liberação de compostos, tais como metais, em níveis acima dos regulamentos e limites ambientais (AYDIN e AYDIN, 2014). Nesse contexto, o lodo galvânico exige das indústrias especial atenção, visto que deve ser disposto em aterros licenciados para desempenhar esta atividade, gerando custos adicionais às empresas.

Sendo assim, diante da problemática dos resíduos sólidos formados, o reaproveitamento do lodo galvânico surge como uma alternativa benéfica, pois pode representar uma economia de recursos às empresas envolvidas, além de evitar que os metais pesados contidos nesse lodo impactem negativamente o meio ambiente.

## **1.2 Objetivos**

### *1.2.1 Objetivo geral*

O objetivo geral deste estudo é avaliar a eficiência da eletrocoagulação no tratamento de um efluente oriundo do processo de cromagem de uma indústria metalmeccânica do Rio Grande do Sul e, ainda, avaliar a viabilidade de reaproveitamento do lodo gerado para a fabricação de pigmentos inorgânicos.

### *1.2.2 Objetivos específicos*

- Caracterizar o efluente galvânico bruto quanto ao pH, condutividade, cor, turbidez e presença/concentração de cromo e outros metais pesados;
- Estudar a influência dos parâmetros pH, tempo de reação e densidade de corrente na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  por eletrocoagulação;
- Determinar, a partir dos resultados obtidos nos ensaios de eletrocoagulação, a melhor condição operacional para o processo;

- Estimar, de modo preliminar, o custo operacional relacionado à condição experimental ideal identificada;
- Caracterizar o efluente tratado quanto à presença e concentração de metais pesados após o tratamento proposto;
- Avaliar os resultados obtidos em relação à legislação vigente no estado e no país;
- Avaliar, de forma preliminar, a viabilidade de reaproveitamento do lodo gerado a partir do processo de eletrocoagulação na produção de pigmentos inorgânicos.

### 1.3 Justificativa

Considerando-se que o cromo é um metal tóxico (DALL AGNOL, 2018; SOUSA e SANTOS, 2018), que pode causar severos danos aos seres humanos e ao meio ambiente, torna-se necessária a aplicação de um tratamento adequado para diminuição da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  contido no efluente, realizando-se a conversão do  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$ , que é uma forma de cromo até cem vezes menos tóxica que o  $\text{Cr}^{6+}$  (NUNES, 2012).

Além deste tratamento, busca-se promover a precipitação dos metais pesados contidos no efluente, para que ao final do processo, este possa ser enquadrado nos limites estabelecidos pela legislação nacional (Resolução CONAMA nº 430/2011) e estadual (Resolução CONSEMA nº 355/2017) para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água. Este parâmetro é relevante, uma vez que as empresas que descumprem as leis ambientais estão sujeitas ao pagamento de sanções e multas, além de ter a sua imagem institucional denegrida.

Nesse sentido, a tecnologia de eletrocoagulação têm sido considerada uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes (reais e/ou sintéticos) contendo cromo (EL-ASHTOUKHY et al., 2018; YADAV e KHANDEGAR, 2019), como é o caso daqueles gerados a partir dos banhos de cromagem realizados por empresas do ramo metalmeccânico. A efetividade do tratamento de eletrocoagulação na remoção de cromo em efluentes de diferentes fontes é comprovada em estudos

desenvolvidos nos últimos anos, como os de Oden e Sari-Erkan (2018), Genawi et al. (2020) e Kim et al. (2020), que obtiveram, respectivamente, remoções de 98,9 %, e 100% de cromo nas condições experimentais ideais identificadas em cada estudo e com o emprego de eletrodos de ferro durante o processo de eletrocoagulação.

Tendo em vista que o lodo formado após o tratamento do efluente galvânico via eletrocoagulação é considerado como um resíduo perigoso segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) e o descarte adequado deste material pode representar um elevado custo às empresas do setor metalmeccânico, a possibilidade de aproveitamento do lodo sob a forma de pigmento inorgânico é uma alternativa a ser considerada. Estudos recentes, como os de Silva, (2017), Carneiro et al. (2018) e Un, Onpeker e Ozel (2017) têm demonstrado que o emprego de lodo galvânico na produção de pigmentos inorgânicos é viável, com a obtenção de pigmentos com padrão industrial. Outro benefício advindo do reaproveitamento do lodo galvânico na produção de pigmentos inorgânicos relaciona-se com a preservação do meio ambiente, uma vez que todo o resíduo sólido gerado a partir do processo de galvanoplastia é destinado à fabricação de um produto com aplicações industriais.

Com isso, a combinação entre o tratamento de eletrocoagulação e o reaproveitamento do lodo galvânico como pigmento inorgânico permite o tratamento integral do efluente galvânico de cromo, tanto de sua parcela líquida (que representa o próprio efluente), quanto dos resíduos sólidos formados após o processo de eletrocoagulação, justificando a realização desse estudo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são abordados os aspectos teóricos que fundamentam o presente estudo, tais como a problemática envolvendo metais pesados, com ênfase ao cromo, metal base do processo de cromagem realizado por indústrias metalmeccânicas. É apresentada uma visão geral das técnicas disponíveis para tratamento de efluentes galvânicos, destacando-se o processo de eletrocoagulação, os mecanismos de reação envolvidos e alguns parâmetros operacionais que podem impactar na eficiência do processo. No final do capítulo são apresentadas alternativas de reaproveitamento do lodo galvânico gerado após a eletrocoagulação, com enfoque na produção de pigmentos inorgânicos.

### 2.1 Metais pesados

Os metais pesados são caracterizados por possuírem elevada massa atômica e densidade específica superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  (HUSSAIN e KEÇILI, 2020; KOLLER e SALEH, 2018). Podem ocorrer no meio ambiente através de fontes naturais, geogênicas, litogênicas (que incluem intemperismo de rochas metálicas e erupções vulcânicas) e antropogênicas (como atividades industriais, agricultura, águas residuárias, mineração, processos metalúrgicos, entre outros) (MASINDI e MUEDI, 2018; ALI, KHAN e ILAHI, 2019). O Quadro 1 lista algumas das atividades industriais e os metais pesados que podem ser liberados ao meio ambiente em decorrência desses processos.

Quadro 1 - Exemplos de fontes antropogênicas de alguns metais pesados.

<b>Atividade Industrial</b>	<b>Metais pesados</b>
Pigmentos e tintas	Fe, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd
Combustíveis e Refino de Petróleo	Fe, Ni, Mn, Zn, Pb, Cd, Cr
Indústrias têxteis	Fe, Cr
Baterias e ligas metálicas	Ni, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd
Fertilizantes e Pesticidas	Ni, Cu, Mn, Zn
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cu, Cd, Zn
Plásticos e Borracha	Pb, Cu, Zn, Cd

Fonte: GAUTAM et al. (2016); AL-NAGGAR, KHALIL e GHORAB (2018).

Apesar de alguns metais pesados serem considerados elementos-traço essenciais aos processos metabólicos e biológicos de organismos vivos (como por exemplo Cu, Fe, Zn,  $\text{Cr}^{3+}$ ), estes tornam-se tóxicos em altas concentrações (MARSCHNER, 2012; PAUL, 2017; RAI et al., 2019). Além desse aspecto, o aumento das concentrações de metais pesados liberados a partir de fontes antrópicas é particularmente preocupante, pois esses elementos químicos são persistentes e não degradáveis (YAN et al., 2018). Quando liberados no meio ambiente, os metais pesados podem ser lixiviados em águas subterrâneas, depositando-se em aquíferos ou águas superficiais e solos (MISHRA et al., 2019). Outro fator relevante é a tendência que esses elementos químicos apresentam de biomagnificar-se em vários níveis tróficos através da cadeia alimentar, tornando-se um potencial contaminante para o ambiente. (GAUTAM et al., 2016). Dentre os metais pesados que apresentam maior potencial tóxico, o cromo merece destaque, pois pode ser nocivo caso seja liberado no meio ambiente em concentrações elevadas e sem o devido tratamento.

## 2.2 Cromo

O cromo é um metal de transição oriundo principalmente do minério  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , conhecido como cromita, a partir do qual são obtidos sais, óxidos, cromo metal e suas ligas (RASO, 2017). Pode também ser encontrado na forma de crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ), um mineral raro encontrado nas zonas de oxidação de depósitos de chumbo (KLEIN e DRUTOW, 2012).

Caracteriza-se por ser um metal de coloração branco-azulado, estável na presença de ar e capaz de manter seu aspecto brilhante quando exposto à agentes corrosivos, devido à alta resistência à oxidação que apresenta. De acordo com Lee (1999), o cromo pode ser dissolvido em ácido clorídrico e ácido sulfúrico, sendo passivado por ácido nítrico e água régia. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades atômicas e físicas do cromo.



Tabela 1 – Propriedades atômicas e físicas do cromo.

Propriedades do cromo (Cr)	
Número atômico	24
Massa atômica	52
Ponto de fusão (°C)	1857
Ponto de ebulição (°C)	2627
Eletronegatividade	1,6
Raio atômico (Å)	1,85
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	7,1
Configuração eletrônica	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

Fonte: GONÇALVES (2012).

Além das propriedades mencionadas na Tabela 1, outra característica relevante do cromo é o fato desse metal se apresentar em diferentes números de oxidação. Nesse sentido, as formas de cromo mais usuais na natureza são o cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e o  $\text{Cr}^{6+}$ , encontrados sob várias formas, como o íon crômico ( $\text{Cr}^{3+}$ ), íon cromita ( $\text{CrO}_3^{3-}$  ou  $\text{CrO}_2^-$ ), íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Na condição crômica ou cromita, o cromo é trivalente, enquanto na forma de cromato ou dicromato o cromo é hexavalente (CAVALCANTI, 2009).

O  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta elevada estabilidade, possui estrutura octaédrica, e a característica mais notável deste estado de oxidação consiste na formação de um grande número de complexos, cineticamente inertes (COTTON et al., 1999). O íon  $\text{Cr}^{3+}$  é um elemento fundamental aos seres humanos, por ser considerado um micronutriente necessário à manutenção da saúde humana, em baixas concentrações. De acordo com Lopes (2013), a função biológica e nutricional do  $\text{Cr}^{3+}$  está relacionada à sua participação ativa no metabolismo da insulina. Além disso, a deficiência desse metal no organismo humano pode ser um dos causadores do desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Na indústria, o  $\text{Cr}^{3+}$  tem menor relevância quando comparado à sua forma hexavalente mas, mesmo assim, é empregado como mordente em tingimentos têxteis, nas indústrias de cerâmica, vidro, fotografia e nos curtumes (BRAILE E CAVALCANTI, 1993).

O  $\text{Cr}^{6+}$  existe apenas como espécies oxo e em soluções aquosas. Sofre reações de hidrólise, formando espécies neutras tais como o  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ou aniônicas como  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (HAYASHI, 2001). Os sais de  $\text{Cr}^{6+}$  possuem várias utilidades em diferentes ramos industriais, como, por exemplo, na indústria têxtil (onde é utilizado na fabricação de peças de couro, no processo de curtimento do

couro), na indústria metalmeccânica (onde é utilizado em processos galvânicos, especialmente nos banhos de cromagem). Segundo Cavalcanti (2009), além dos usos citados, o  $\text{Cr}^{6+}$  é empregado na anodização do alumínio, na fabricação de tintas e pigmentos, explosivos, cerâmicas, papéis, entre outros.

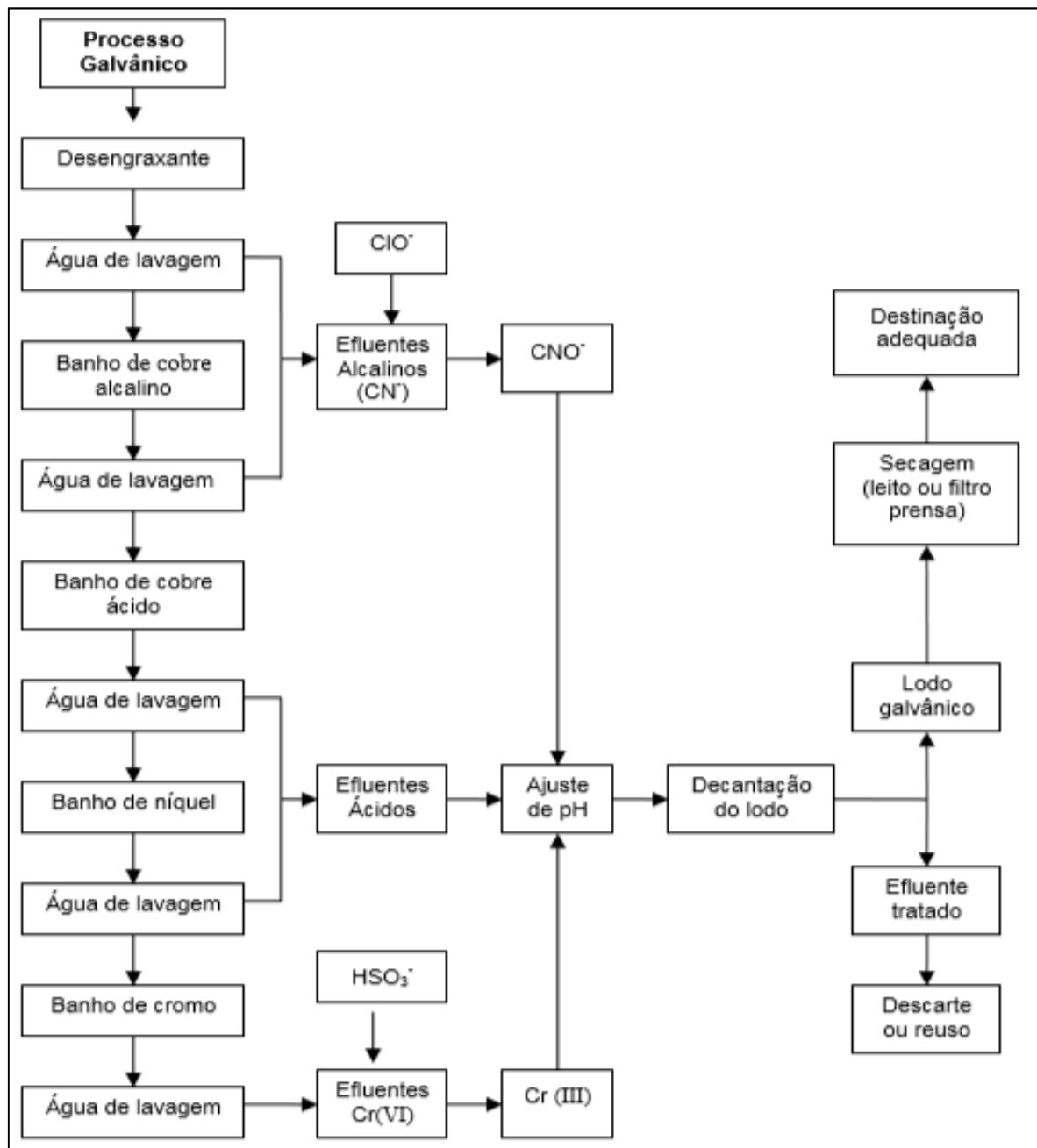
Apesar dos inúmeros usos industriais, o cromo é um metal pesado que apresenta elevada toxicidade, dependendo do estado de oxidação em que se encontra. Enquanto o  $\text{Cr}^{3+}$  é considerado um elemento essencial à saúde humana, atuando no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, o  $\text{Cr}^{6+}$  apresenta elevada toxicidade, sendo até cem vezes mais tóxico que o  $\text{Cr}^{3+}$  (CHEPCANOFF, 2001; NUNES, 2012). Compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  são carcinogênicos e corrosivos a tecidos, podendo causar a longo prazo danos severos à saúde humana, como por exemplo, dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal (VON SPERLING, 2005). Além disso, o  $\text{Cr}^{6+}$  descartado de forma irregular no meio ambiente pode causar danos irreversíveis à flora e fauna locais.

### **2.3 Indústrias metalmeccânicas**

As indústrias metalmeccânicas realizam atividades de galvanoplastia, caracterizadas por serem processos de deposição, por meio de eletrólise e de forma controlada, de uma camada metálica sobre um substrato (ROCHA, 2005). O objetivo desse processo é promover o tratamento de metais e plásticos para se obter proteção contra a corrosão, aumento de espessura de certas peças, melhorar a resistência mecânica, embelezamento e aumentar a durabilidade das peças (CHEPCANOFF, 2001).

O processo de galvanoplastia envolve três etapas principais: a etapa de pré-tratamento, o tratamento propriamente dito e o pós-tratamento. Após a realização de cada uma das etapas descritas, são efetuadas lavagens das peças com água, gerando efluentes com características diversas. A Figura 2 apresenta um fluxograma genérico dos processos de eletrodeposição de cobre, níquel e cromo e dos efluentes gerados.

Figura 2 – Fluxograma dos processos de eletrodeposição de cobre, níquel e cromo e dos efluentes e resíduos sólidos gerados.



Fonte: PUGAS (2007).

Durante o pré-tratamento realiza-se a preparação da superfície da peça que será submetida ao processo de galvanoplastia. De acordo com Carrara (1997), a etapa de pré-tratamento é fundamental para que a eletrodeposição dos metais seja bem sucedida, uma vez que se não houver uma preparação adequada, garantindo uma superfície isenta de gorduras, sujeiras e óxidos, surgirão problemas como a

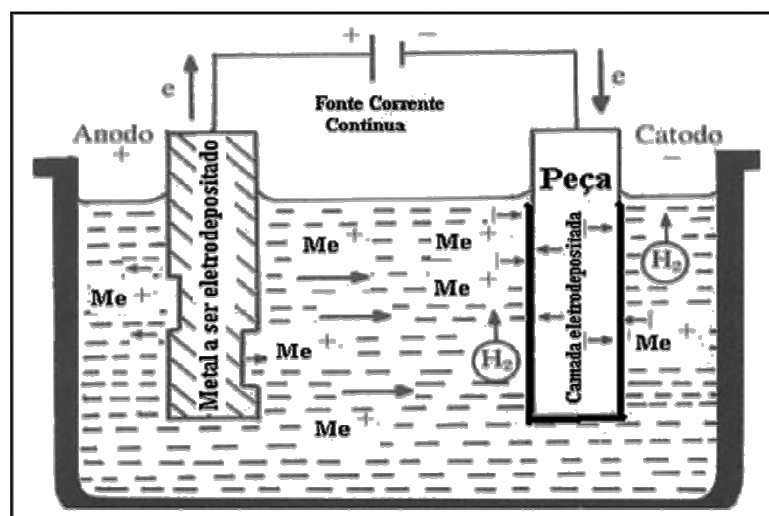
falta de aderência e zonas sem revestimento, prejudicando o poder protetor das camadas eletrodepositadas.

Para tanto, em um primeiro momento é realizado o desengraxe, com o objetivo de remover óleos e graxas que tenham se aderido às peças durante a fabricação. Os métodos mais frequentes de desengraxe empregam solventes orgânicos e soluções alcalinas a quente, contendo hidróxido de sódio, carbonato de sódio, fosfato de sódio, metassilicato de sódio e sabão (CARRARA, 1997).

Após o término do desengraxe das peças, inicia-se a etapa de decapagem, onde são empregados principalmente banhos clorídricos (HCl) para a remoção de resíduos de soldas e óxidos presentes nas peças (NETO et al., 2008). Ainda segundo os autores, podem ser utilizados outros ácidos na decapagem, tais como o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido fluorídrico (HF), dependendo da finalidade específica a que se destinam as peças (NETO et al., 2008).

Concluído o pré-tratamento, inicia-se a etapa de tratamento, que consiste na deposição de camadas metálicas sobre as peças que foram submetidas ao desengraxe e a decapagem, através de processos químicos ou eletroquímicos. A deposição de camadas metálicas sobre as peças durante a etapa de tratamento pode ser realizada utilizando-se metais variados, como por exemplo cobre, níquel e cromo, conforme pode ser observado na Figura 2. O processo de eletrodeposição de metais envolve reações de oxidação e redução e segue o esquema genérico ilustrado na Figura 3.

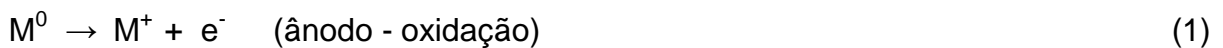
Figura 3 – Esquema genérico do processo de eletrodeposição de metais.



Fonte: Adaptado de GENTIL apud ROCHA (2005).

Observando-se a Figura 3, é possível verificar a migração de íons do metal que será eletrodepositado (que corresponde ao ânodo - eletrodo positivo) para a peça que receberá a camada metálica (correspondente ao cátodo - eletrodo negativo). Essa migração ocorre sob ação de uma corrente elétrica, que permite a passagem dos íons do ânodo para o cátodo.

Conforme Rocha (2005), através de uma reação de oxidação, o metal que constitui o ânodo passa da forma metálica para a forma iônica, dissolvendo-se na solução. Já o cátodo (que corresponde à peça que receberá a camada metálica durante a eletrodeposição) sofre uma reação de redução, onde o metal na forma iônica passa para a forma metálica, depositando-se na superfície da peça. As reações de oxidação (que ocorrem no ânodo) e de redução (que se desenvolvem no cátodo) são apresentadas nas Equações (1) e (2), respectivamente.



De acordo com Rocha (2005), no caso da eletrodeposição do cromo, em que o ânodo é constituído por material insolúvel, a reposição dos íons consumidos se dará pela reposição do ácido crômico nos banhos de cromagem. Essa etapa específica será abordada de forma aprofundada no item 2.3.1.

A última etapa do processo galvânico corresponde ao pós-tratamento, onde é realizado o acabamento das peças que passaram pelo processo de eletrodeposição. Esta etapa envolve a lavagem, secagem, pintura, tratamento térmico e finalização das peças, tornando-as prontas para a venda e uso.

### 2.3.1 Cromagem (Banhos de cromo)

A cromagem pode ser realizada com dois objetivos diversos: quando a intenção é tornar as peças mais resistentes ao desgaste e à corrosão, aumentando a sua espessura, emprega-se o revestimento com cromo duro. Já quando o objetivo é promover o embelezamento das peças, recorre-se ao revestimento com cromo brilhante. As características específicas desses banhos são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Características dos banhos de cromo duro e cromo brilhante.

<b>Banho de Cromo duro</b>	→ Utilizado em peças de aço, onde são empregadas densidades de corrente de 25 a 75 A/dm <sup>2</sup> e banhos com concentração de 250 a 350 g/l de óxido de cromo hexavalente em ácido sulfúrico (com teor de sulfato de 1 a 1,2 % em relação ao óxido de cromo)
	→ A temperatura média do banho é de 55 °C, utilizando-se diferença de potencial de 6,0 a 10,0 volts
	→ A espessura da camada de cromo depositada varia em torno de 1 µm, dependendo da densidade de corrente utilizada e do tempo de cromagem (de 40 minutos a 24 horas)
	→ Elevada produção de névoa de ácido crômico (em razão da maior densidade de corrente utilizada e do maior tempo de cromagem)
<b>Banho de Cromo decorativo</b>	→ Utilizado para produzir efeito decorativo e lustroso nas peças
	→ A densidade de corrente utilizada é de 7 a 20 A/dm <sup>2</sup> e banhos mais concentrados de 350 a 450 g/l de óxido de cromo hexavalente em ácido sulfúrico (com sulfato de 0,6 a 1,2 % em relação ao óxido de cromo)
	→ A temperatura média do banho na faixa de 30 °C a 55 °C, com uma diferença de potencial de 3,5 a 4,5 volts
	→ A espessura da camada de cromo depositada varia de 0,2 a 0,5 µm, dependendo da densidade de corrente e do tempo de cromagem (de 2 a 10 minutos)

Fonte: Adaptado de SILVA (2010).

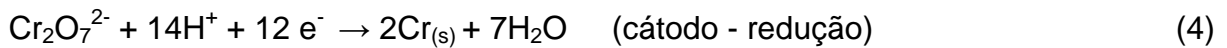
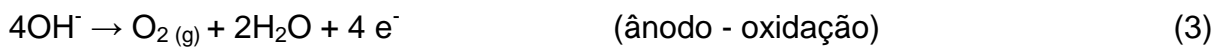
De acordo com Pugas (2007), tanto os processos que utilizam cromo duro ou brilhante são constituídos por óxidos de Cr<sup>6+</sup> (em concentrações que variam conforme o banho) e íons sulfato provenientes do ácido sulfúrico utilizado como catalisador. Ainda de acordo com a autora, os banhos de cromo atingem máxima eficiência quando a relação entre os teores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CrO<sub>3</sub> é igual a 1:100, uma vez que, em meio ácido, o óxido de cromo forma o oxianion dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), que será reduzido no eletrólito negativo e depositado sobre a peça (PUGAS, 2007).

Geralmente os ânodos utilizados na cromagem são insolúveis ou inertes, uma vez que o cromo é reabastecido pela adição de ácido crômico (KUBIAKI, 2017). Os materiais dos ânodos frequentemente utilizados são as ligas de chumbo e estanho, na composição de 93% de chumbo e 7% de estanho, onde o chumbo é responsável pela resistência física do ânodo e o estanho pela resistência à corrosão (KUBIAKI, 2017).

Apesar de ser um processo reconhecido por sua eficiência, conforme Carrara (1997) a cromagem apresenta algumas limitações, como a baixa penetração, o uso de ânodos de chumbo (que não são utilizados nos processos de eletrodeposição de outros metais, onde são empregados ânodos do próprio metal) e o fato dos banhos

de cromo necessitarem de reforços permanentes com ácido crômico para manter o teor de cromo.

Além das limitações descritas, de acordo com Silva (2010), no processo de cromagem 85% da corrente catódica produz  $H_2$ , que juntamente com o  $O_2$  produzido no ânodo, arrasta névoas de ácido crômico para o ambiente, caso não haja um sistema de exaustão para conter esses vapores. Somente 15% da corrente reduz o  $Cr^{6+}$  a cromo metálico (que se deposita sobre as peças cromadas). As reações envolvidas nesse processo são apresentadas nas Equações (3), (4) e (5).



Após serem utilizados por períodos prolongados, os banhos de cromo não apresentam mais suas propriedades originais. No momento em que se verifica o exaurimento desses banhos, esses são considerados efluentes, e juntamente com os rejeitos provenientes das etapas anteriores do processo galvânico (banhos desengraxantes, decapantes, etc.) e das águas de lavagem, devem ser tratados.

Conforme Pimentel (2003), os efluentes galvânicos contêm cromo em estado de oxidação seis ( $CrO_4^{2-}$  ou  $Cr_2O_7^{2-}$ ) e nesse estado oxidativo, o cromo não precipita com a elevação de pH. Dessa forma, os efluentes gerados a partir dos banhos de cromo apresentam uma concentração elevada de  $Cr^{6+}$ , devido principalmente ao ácido crômico ( $H_2CrO_4$ ) que os compõem.

### 2.3.2 Efluentes galvânicos oriundos do processo de cromagem

Os processos galvânicos são responsáveis pela geração de efluentes líquidos que apresentam grande concentração de metais dissolvidos em sua composição. A presença e concentração dos constituintes químicos que compõem as correntes de águas residuárias podem variar de forma expressiva ao longo dos períodos de produção, bem como devido ao tipo e método de uso das matérias-primas e insumos (MACHADO, 2014). Segundo Theodoro (2010), as principais características dos efluentes galvânicos são a coloração, emissão de vapores, valores de pH que

atingem os extremos ácido ou alcalino e a presença de íons metálicos na forma de sais dissolvidos, provenientes dos banhos de recobrimento das peças.

Os efluentes crômicos (oriundos do processo de cromagem) são formados por despejos relativos aos banhos de cromo em geral, abrillantadores e passivadores e suas águas de lavagem (BARROS, 2016). Em razão da elevada concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  que apresentam, os efluentes provenientes do processo de cromagem são tóxicos e extremamente danosos para a saúde humana, sendo carcinogênicos por inalação e corrosivos aos tecidos (APHA, 2012).

Nesse sentido, as Resoluções CONAMA nº 430/2011 (válida em todo o território nacional) e CONSEMA nº 355/2017 (vigente no estado do Rio Grande do Sul) estabelecem limites e padrões para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água. A Tabela 2 apresenta os limites máximos de compostos inorgânicos nos efluentes após o devido tratamento.

Tabela 2 – Limites máximos de concentração de compostos inorgânicos em efluentes conforme as Resoluções CONAMA nº 430/11 e CONSEMA nº 355/17.

<b>Composto inorgânico</b>	<b>Concentração máxima (mg/L) Res. CONAMA nº 430/11</b>	<b>Concentração máxima (mg/L) Res. CONSEMA nº 355/17</b>
Arsênio total	0,5	0,1
Bário total	5,0	5,0
Cádmio total	0,2	0,1
Cobalto total	n.e.	0,5
Cobre total	1,0	0,5
Cromo hexavalente	0,1	0,1
Cromo trivalente	1,0	n.e.
Cromo total	n.e.	0,5
Chumbo total	0,5	0,2
Estanho total	4,0	4,0
Ferro total	15,0	10,0
Manganês total	1,0	1,0
Mercúrio total	0,01	0,01
Molibdênio total	n.e.	0,5
Níquel total	2,0	1,0
Prata total	0,1	0,1
Selênio total	0,3	0,05
Vanádio total	n.e.	1,0
Zinco total	5,0	2,0

n.e: Não especificado.

Fonte: Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 355/2017.



A avaliação do comportamento dos metais no processo de tratamento de águas residuais é crucial para desenvolver e otimizar sistemas para atingir concentrações aceitáveis de metais nas descargas de efluentes (HARGREAVES et al., 2018). Nesse sentido, no item 2.4 são apresentadas algumas técnicas que podem ser aplicadas no tratamento de efluentes contendo cromo.

#### **2.4 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo cromo**

O tratamento convencional de efluentes galvânicos provenientes dos banhos de cromagem inicia-se com a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ . Para tanto, o pH do efluente deve ser controlado e mantido na faixa de 2,0 a 3,0 com a adição de acidificante (NUNES, 2012). É também necessário adicionar à solução um agente redutor como o  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre), solução de  $\text{NaHSO}_3$  (bissulfito ou metabissulfito de sódio) ou  $\text{FeSO}_4$  (sulfato ferroso) (CAVALCANTI, 2009). Após ser reduzido, o  $\text{Cr}^{3+}$  pode ter seu pH ajustado e ser precipitado sob a forma de hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ).

A precipitação química é a técnica mais aplicada no tratamento de efluentes contendo metais pesados (CHEN et al., 2018a; YIN et al., 2019), por ser uma técnica de fácil implementação na indústria. Apesar disso, conforme Zhang et al. (2018a) essa técnica apresenta limitações, como a produção de lodo e altos custos de operação.

Algumas das tecnologias físico-químicas utilizadas na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  presente em efluentes incluem a osmose reversa, troca-iônica e adsorção em carvão ativado (HOU et al., 2012). Também são empregadas com esse propósito a biossorção, eletrodialise e separação por membranas (AKBAL e CAMCI, 2011).

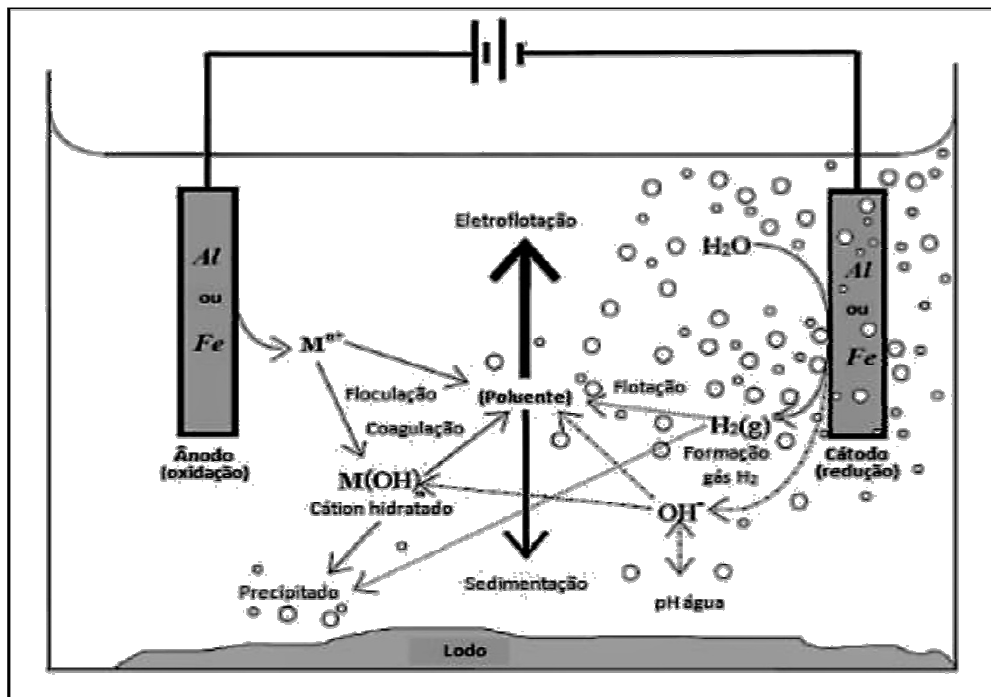
De acordo com Hashim (2020), a técnica de eletrocoagulação é uma alternativa eficaz de tratamento de águas e efluentes, que permite remover poluentes do meio aquoso sem a adição de produtos químicos. A aplicação dessa técnica em efluentes contendo  $\text{Cr}^{6+}$  vem sendo estudada por diversos autores como El-Ashtoukhy et al. (2018), Singh, Sonal e Mishra (2018), Maitlo et al. (2019), Krystynik et al. (2019), Salvadó et al. (2019) e Kim et al. (2020), que obtiveram resultados promissores em seus estudos, comprovando a eficácia do método de eletrocoagulação no tratamento de efluentes.

### 2.4.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo complexo que envolve fenômenos físicos e químicos, utiliza eletrodos de sacrifício para fornecer íons para a solução e é capaz de remover partículas dissolvidas, sólidos suspensos e óleos e graxas da solução aquosa (MOURA, 2014). Nesse processo ocorre a oxidação do ânodo (que libera íons metálicos para o meio aquoso), a redução do cátodo e a reação de hidrólise da água.

À medida que o ânodo de sacrifício se corrói, o cátion ativo é liberado para a solução (WIMMER, 2007). A ocorrência das reações de oxidação e redução é possível graças à diferença de potencial aplicada nos eletrodos. Verifica-se a formação de hidróxidos metálicos (resultantes da reação dos íons metálicos liberados do ânodo e dos íons hidroxila originados através da reação de hidrólise da água) que atuam como coagulantes no processo. A Figura 4 apresenta um esquema genérico do processo de eletrocoagulação.

Figura 4 – Desenho esquemático do processo de eletrocoagulação.



Fonte: COSTA (2014).

Conforme Meneses et al. (2012), o processo de eletrocoagulação envolve três estágios sucessivos: a formação do coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo

de sacrifício, a desestabilização dos contaminantes dissolvidos ou em suspensão e a agregação das fases desestabilizadas na formação de flocos.

A primeira etapa do processo de eletrocoagulação corresponde a formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do ânodo. Neste processo, um potencial é aplicado no ânodo do metal (fabricado geralmente em ferro ou alumínio), gerando íons metálicos correspondentes, os quais quase imediatamente hidrolisam, formando hidróxidos de ferro ou alumínio poliméricos (EL-TAWEEL et al., 2015).

As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo podem se desenvolver através de dois mecanismos, apresentados na Figura 5. A título de exemplo, nas reações seguintes foram considerados eletrodos de ferro.

Figura 5 – Mecanismos representativos das reações envolvidas no processo de eletrocoagulação.

Mecanismo I	Mecanismo II
<b>ÂNODO</b>	<b>ÂNODO</b>
<b>Oxidação do Fe:</b>	<b>Oxidação do Fe:</b>
$4\text{Fe}_{(s)} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 8e^{-}$	$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
<b>Formação de hidróxidos de Fe<sup>3+</sup>:</b>	<b>Formação de hidróxidos de Fe<sup>2+</sup>:</b>
$4\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 8\text{H}^{+}_{(aq)}$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
<b>CÁTODO</b>	<b>CÁTODO</b>
<b>Formação do gás hidrogênio:</b>	<b>Formação dos íons OH<sup>-</sup>:</b>
$8\text{H}^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$
<b>Reação global:</b>	<b>Reação global:</b>
$4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$
<b>Oxigênio (O<sub>2</sub>) pode ser formado no ânodo, atuando posteriormente na oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>:</b>	
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^{+}_{(aq)} + \text{O}_{2(g)} + 4e^{-}$	
$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^{-}$	

Fonte: Adaptado de DANESHVAR et al. (2003); EL-TAWEEL et al. (2015); AL-SHANNAG et al. (2015).

Durante a eletrocoagulação, os hidróxidos de ferro insolúveis  $\text{Fe(OH)}_n$  formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes por complexação de superfície ou atração eletrostática, seguida de coagulação (THEODORO, 2010). A coagulação é o processo de aglomeração de partículas em suspensão finamente divididas ou em estado coloidal (CAVALCANTI, 2009). A mistura do coagulante com o efluente produz, em solução, íons positivos por hidrólise e polimerização em meio alcalino. Esses íons desestabilizam as cargas negativas dos colóides e sólidos em suspensão, permitindo a aglomeração de partículas e a formação de coágulos (COSTA, 2008).

A desestabilização dos contaminantes e material particulado em suspensão no meio aquoso corresponde à segunda etapa do processo de eletrocoagulação. Nesta etapa é também realizada a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ . Conforme Mouedhen et al. (2009), El-Taweel et al. (2015) e Peng, Leng e Guo (2019), para concentrações de cromo inferiores e superiores a 520 mg/L (considerando uma faixa de pH que varia de 0,9 até pH > 7,5), as reações de redução do  $\text{Cr}^{6+}$  por íons de Fe (II) eletrogerados no ânodo ocorrem conforme exemplificado na Figura 6.

Figura 6 – Reações de redução de  $\text{Cr}^{6+}$  por íons de Fe (II) eletrogerados, conforme a concentração de cromo e faixa de pH do efluente.

Concentrações de $\text{Cr}^{6+} < 520 \text{ mg/L}$	Concentrações de $\text{Cr}^{6+} > 520 \text{ mg/L}$
<p><i>Na faixa de pH de 0,9 até 6,5:</i></p> $\text{HCrO}_4^- (\text{aq}) + 3\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 7\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	<p><i>Na faixa de pH de 0,9 até 6,5:</i></p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 6\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 6\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
<p><i>Na faixa de pH de 6,5 até 7,5:</i></p> $\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq}) + 3\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 8\text{OH}^- (\text{aq})$	
<p><i>Em pH superior a 7,5:</i></p> $\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq}) + 3\text{Fe(OH)}_2 + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 + 3\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	

Fonte: Adaptado de Mouedhen et al. (2009); El-Taweel et al. (2015); Peng, Leng e Guo (2019).

Dependendo das condições de pH do meio aquoso, os íons Fe (III) podem sofrer hidrólise, e espécies de  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$  e  $\text{Fe(OH)}_3$  podem estar presentes sob condições ácidas. Em pH alcalino, espécies como  $\text{Fe(OH)}^{6-}$  e  $\text{Fe(OH)}^{4-}$  podem ser observadas (NARAYANAN e GANESAN, 2009; EL-TAWEEL et al., 2015).

Na terceira etapa do processo de eletrocoagulação ocorre a agregação dos coágulos na formação de flocos. A floculação, e posterior separação de fases, é induzida através da neutralização das forças eletrostáticas repulsivas que impedem a aglomeração de partículas e a precipitação (CAVALCANTI, 2009). Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade dos mesmos (BENSADOK et al., 2008; MELLA, 2013).

O processo de eletrocoagulação apresenta algumas vantagens quando comparado aos métodos tradicionais, tais como baixo custo de investimento e manutenção, menor volume e melhor qualidade do lodo produzido (quando comparado à coagulação convencional), facilidade de operação e automação, ausência de adição de produtos químicos, rápida sedimentação dos flocos eletrogerados e menor tempo de retenção (PRASETYANINGRUM et al., 2018; GILPAVAS et al., 2019; CHANGMAY et al., 2019; MORADI e MOUSSAVI, 2019), tornando-o um processo muito atrativo no tratamento de efluentes.

#### 2.4.1.1 Alguns parâmetros relacionados ao processo de eletrocoagulação

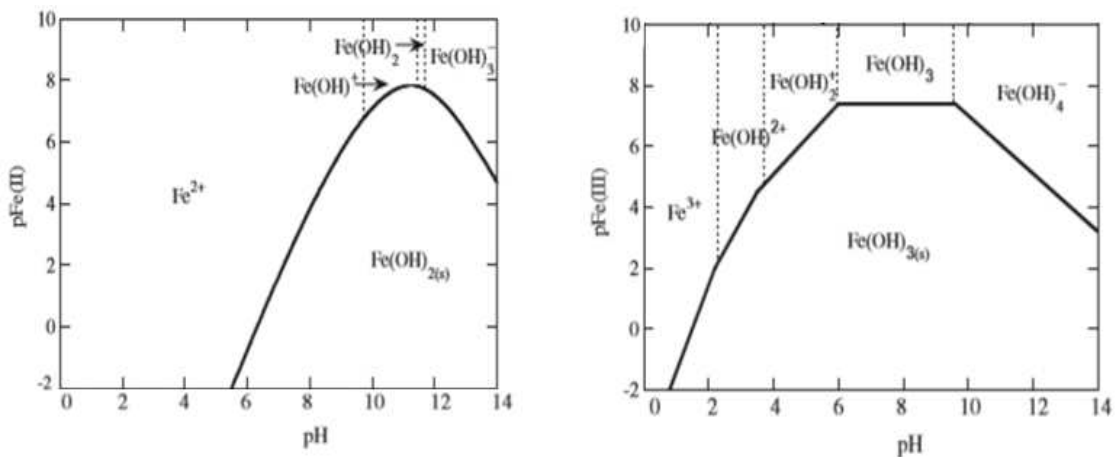
O processo de eletrocoagulação é afetado por diversos fatores operacionais, que podem aumentar ou reduzir a eficiência e os custos do tratamento de remoção de contaminantes. A eficiência desse processo é controlada por várias condições, como densidade de corrente, pH, material dos eletrodos e quantidade de matéria a ser removida, bem como íons coexistentes (BENSADOK et al., 2008; SILVA et al., 2017). Considerando a relevância desses parâmetros na eficiência e desempenho do processo de eletrocoagulação, serão discutidas a seguir algumas dessas condições que podem interferir no tratamento realizado.

- pH

O pH é um parâmetro relevante para a eficiência do processo de eletrocoagulação. Conforme Garcia-Segura et al. (2017), um dos efeitos do pH no processo relaciona-se com a formação de coagulantes em solução, pois dependendo do pH do meio reacional podem ser originadas diferentes espécies em equilíbrio (como, por exemplo, espécies iônicas metálicas, complexos hidróxido-monoméricos e hidróxido-poliméricos).

A distribuição das espécies em função do pH é geralmente apresentada em diagramas de zona de predominância, relacionando o valor negativo da concentração logarítmica em função do pH, de modo a fornecer informações sobre a distribuição das espécies em equilíbrio (GARCIA-SEGURA et al., 2017). A Figura 7 apresenta os diagramas de zona de predominância das espécies contendo Fe(II) e Fe(III), que, conforme o pH do meio, podem originar espécies como o  $\text{Fe(OH)}_2$  e  $\text{Fe(OH)}_3$ , que atuam como coagulantes no processo de eletrocoagulação.

Figura 7 - Diagramas de zona de predominância das espécies contendo Fe(II) e Fe(III).



Fonte: Adaptado de GARCIA-SEGURA et al. (2017).

Dentre os coagulantes eletrogerados, o  $\text{Fe(OH)}_3$  apresenta uma maior densidade de carga quando comparado ao  $\text{Fe(OH)}_2$ , sendo considerado mais favorável ao tratamento, em razão da eficiente diminuição na dupla camada elétrica pela maior valência de carga do íon  $\text{Fe}^{3+}$  (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

Os efeitos do pH da água ou de águas residuais na eletrocoagulação são refletidos pela eficiência de corrente, bem como na solubilidade dos hidróxidos metálicos (CHEN, 2004; MELLA, 2013). A potência consumida é mais alta a pH neutro, que em condições ácidas ou alcalinas, devido à variação da condutividade (FERREIRA, 2013). Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

Conforme Garcia-Segura et al. (2017), geralmente a coagulação é realizada em condições levemente ácidas (em pH 4-5 para o ferro e pH 5-6 para o alumínio). Como as condições de pH variam significativamente as propriedades físico-químicas

dos coagulantes (como a solubilidade e condutividade elétrica de hidróxidos metálicos, bem como o tamanho das partículas coloidais dos complexos coagulantes), é recomendável manter o pH do meio neutro ou alcalino durante a coagulação. Além disso, conforme Al-Qodah e Al-Shannag (2017) e Sen et al. (2019) a eficácia e efetividade do tratamento de eletrocoagulação depende da natureza dos poluentes e das características do efluente que se deseja tratar, com a melhor remoção observada em pH próximo de 7,0.

- Condutividade elétrica do efluente

A condutividade elétrica de um efluente é uma variável que afeta a eficiência da corrente, a tensão e o consumo de energia elétrica (DANESHVAR et al., 2007). Um alto valor de condutividade, associado ao pequeno afastamento entre os eletrodos, minimiza o consumo de energia (CAÑIZARES et al., 2008), porém não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes (DANESHVAR et al., 2007).

Conforme Theodoro (2010), a condutividade elétrica pode ser aumentada através da adição de sais, como o cloreto de sódio, ao sistema de tratamento. O uso de cloreto de sódio durante a eletrocoagulação pode proporcionar algumas vantagens, tais como o aumento do número de íons em solução, o que conduz à oxidação de íons cloreto em gás cloro e em íons  $\text{OCl}^-$ . Esses últimos são fortemente oxidantes, e podem atuar como desinfetantes, degradando moléculas orgânicas e contaminantes presentes no efluente (CHEN, 2004; MERMA, 2008).

Outro benefício do uso de cloreto de sódio no aumento da condutividade elétrica, segundo Chen (2004), é o fato de que os íons cloreto podem reduzir de modo considerável o efeito adverso de ânions como  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , cuja presença possibilita a precipitação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , responsáveis pela formação de camadas isolantes na superfície dos eletrodos. As camadas formadas são prejudiciais ao processo de eletrocoagulação, uma vez que diminuem a intensidade da corrente devido ao aumento da resistência elétrica dos eletrodos.

Apesar das vantagens descritas, quando as concentrações de cloreto de sódio são muito elevadas, ocorre a liberação de grande quantidade de íons  $\text{Cl}^-$ , podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxicidade considerável (THEODORO, 2010). Portanto, é recomendado certa quantidade de ânions

presentes, sendo desejado um valor de 20% de  $\text{Cl}^-$  para assegurar uma normal operação de eletrocoagulação (MERMA, 2008).

- Densidade de corrente elétrica

A densidade de corrente ( $\delta$ ) controla as reações eletroquímicas que ocorrem em solução (por exemplo, a taxa de eletrodissolução, evolução de gás, eletro-reação, reações da água), bem como sua extensão e cinética (HAKIZIMANA et al., 2017; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; BALLA et al., 2010; GARCIA-SEGURA et al., 2017). Conforme Menon (2017), a densidade de corrente é considerada um parâmetro muito importante, pois determina a quantidade de coagulante formado, a produção de bolhas, o tamanho e crescimento dos flocos, fatores que podem afetar a eficiência da eletrocoagulação. Esse parâmetro pode ser calculado a partir da Equação (6), proposta por Merma (2008) e Ferreira (2013).

$$\delta = \frac{i}{A} \quad (6)$$

onde  $\delta$  é a densidade de corrente (em  $\text{A/m}^2$ ),  $i$  é a corrente elétrica (A) e  $A$  é a área total dos ânodos (em  $\text{m}^2$ ).

Um aumento na densidade de corrente promove uma maior oxidação dos eletrodos, formando, dessa maneira, uma maior quantidade de agente coagulante, e, concomitantemente, uma maior geração de gases hidrogênio e oxigênio, que acarreta um transporte maior do material coagulado (MERMA, 2008). No entanto, quando valores de correntes muito elevados são utilizados, existe a chance de desperdício de energia elétrica no aquecimento da água (CHEN, 2004), diminuindo a eficiência da corrente, aumentando o consumo energético e os custos de operação.

O aumento da densidade de corrente contribui também para o aumento da taxa de produção das bolhas, diminuindo o seu tamanho (DANESHVAR et al., 2004; NONATO, 2017). Entretanto, valores muito altos (acima do valor ótimo) não são produtivos para o sistema, pois o excesso na quantidade de bolhas geradas na célula eletrolítica conduz à coalescência entre elas, e não à agregação com os contaminantes, reduzindo, assim, a eficiência de remoção (MANSOUR e CHALBI, 2006; MERMA, 2008). Por tudo isso, a seleção da densidade de corrente deve ser



realizada em conjunto com outros parâmetros de operação, como o pH, temperatura e até mesmo o fluxo de entrada, para assim poder assegurar uma alta eficiência de corrente (CHEN, 2004).

- Materiais dos eletrodos e desgaste

Os eletrodos podem ser produzidos a partir de diversos metais e, dependendo do tipo de material que os compõem, pode ser verificada uma eficiência maior ou menor na remoção de contaminantes durante o processo de eletrocoagulação.

A classificação dos eletrodos subdivide-os em inertes ou reativos. Conforme Mella (2013) e Sinoti e Souza (2005), os eletrodos reativos (como ferro, alumínio e cobre) são aqueles que sofrem desgaste, por oxidação ou redução e podem contribuir para a formação de íons metálicos em solução, enquanto que os inertes (titânio, platina, grafite, entre outros) não sofrem desgaste pela passagem de corrente elétrica. Para os eletrodos reativos, o cálculo da massa teórica do eletrodo ( $m_{teórica}$ ) consumida durante a eletrocoagulação pode ser realizado através da Equação (7):

$$m_{teórica} = \frac{i.t.M}{F.n e^{-}} \quad (7)$$

onde  $i$  é a intensidade de corrente (A),  $t$  é o tempo de aplicação da corrente (s),  $M$  é a massa molar do elemento predominante no eletrodo (g/mol),  $F$  é constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4$  C/mol) e  $n e^{-}$  é o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento no ânodo ( $n e^{-} Fe = 2$ ) (MOLLAH et al., 2004; NONATO, 2017).

Além da massa teórica do eletrodo consumida durante a eletrocoagulação, também pode ser estimado o tempo de vida útil do eletrodo ( $T$ ), através da Equação (8):

$$T = \frac{m_e}{\alpha.i} \quad (8)$$

Sendo  $T$  o tempo para que ocorra o desgaste de certa quantidade ( $m_e$ ) de um determinado eletrodo com equivalente eletroquímico  $\alpha$  (g/C), por efeito da eletrólise com corrente elétrica  $i$  (A) (THEODORO, 2010).

Os coagulantes de íons de metais com maior carga de valência são preferidos devido a sua maior compressão de dupla camada elétrica, que melhora a coagulação dos poluentes. Com efeito, eletrodos de alumínio e ferro são muito empregados na eletrocoagulação por conta de suas propriedades de coagulação de íons multivalentes, sua disponibilidade, baixo custo e altas taxas de eletrodissolução (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

De acordo com Pauli (2018), o Fe(II) é um coagulante considerado fraco se comparado ao Fe(III), devido à sua menor carga positiva, que indica que a capacidade do íon de comprimir a dupla camada e desestabilizar os colóides é reduzida. Ainda conforme Pauli (2018) e Moussa et al. (2017), o alumínio tem-se mostrado mais eficaz que o ferro para a remoção de poluentes, e por conta disso, tem sido amplamente utilizado nos processos de eletrocoagulação.

## **2.5 Lodo galvânico**

O processo de eletrocoagulação gera quantidades consideráveis de lodo, classificado como resíduo de classe I (perigoso) pela NBR 10004 (ABNT, 2004). De acordo com Rocha, Zorel Jr. e Lando (2017), devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, os resíduos classe I podem apresentar riscos à saúde pública, podendo causar efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

No caso dos efluentes galvânicos, observa-se uma elevada concentração de metais pesados no lodo gerado, cuja composição varia conforme o tipo de banho galvânico realizado. Esse lodo possui um potencial de reaproveitamento na indústria, que tem sido explorado em diversos estudos (ZHONGFU LI et al., 2015; ROCHA, ZOREL JR. e LANDO, 2017; COSTA, 2009; MYMRINE et al., 2013; ABREU, 2006; PICHORIM, 2018).

Além disso, com o crescimento da exigência de implantação de políticas ambientais, as indústrias estão cada vez mais interessadas em maneiras de reduzir os resíduos gerados, bem como em desenvolver meios viáveis para o reaproveitamento e estabilização destes, para a disposição final de forma segura (ROCHA, ZOREL JR. e LANDO, 2017).

Conforme Raso (2017), os lodos galvânicos provenientes dos banhos de cromagem apresentam de 7-11% de cromo e 3-5% de ferro, juntamente com metais tais como níquel, cobalto, zinco, cádmio, molibdênio, cobre, entre outros. Além de íons metálicos, o lodo é composto por hidróxidos, óxidos e sais metálicos, como, por exemplo, o hidróxido de cálcio, utilizado durante a etapa de neutralização do efluente (RASO, 2017).

De acordo com Barros (2016) e Borgo (2005), as formas mais usuais de tratamento do lodo galvânico envolvem a conversão de constituintes agressivos em formas menos perigosas ou insolúveis, a alteração da estrutura química de determinados produtos (facilitando sua assimilação pelo meio ambiente), a destruição química de produtos indesejáveis (de modo a separá-los da massa de resíduos, reduzindo o volume e periculosidade do lodo), e a realização do encapsulamento do resíduo perigoso, através da solidificação, estabilização, inertização ou fixação do lodo.

O reaproveitamento do lodo galvânico em atividades industriais pode ser uma alternativa interessante às empresas, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. No âmbito econômico, o não reaproveitamento do lodo galvânico implica em promover a disposição desse resíduo em aterros tecnicamente capacitados para tal (MILANEZ, 2003; AMARAL, 2001). No entanto, essa ação é onerosa e apenas transfere o problema, uma vez que não fornece um destino útil ao lodo.

Do ponto de vista ambiental, o lodo galvânico representa um passivo que causa contaminações no solo e meio aquático. Conforme Brasil (2017) e Acosta et al. (2011), a disposição do lodo galvânico no solo ocasiona a perda da biodiversidade, o aumento da acidez, salinização e o esgotamento de nutrientes do solo. Além disso, para Milanez (2003), a lixiviação de metais pesados contidos no lodo pela água da chuva pode promover a contaminação da cadeia alimentar por metais pesados, tais como cromo e zinco. Assim, promover o reaproveitamento do lodo galvânico em outras atividades industriais é fundamental. As alternativas mais relevantes que estão sendo implementadas para reaproveitamento do lodo galvânico são apresentadas no tópico a seguir.

### *2.5.1 Alternativas de reaproveitamento do lodo galvânico*

O lodo galvânico tem sido objeto de estudo em pesquisas, com o objetivo de proporcionar sua reutilização como matéria-prima para outros usos industriais, que sejam economicamente viáveis e benéficos para o meio ambiente. Para Di Bernardo e Paz (2009), algumas das alternativas técnicas viáveis para essa finalidade são o reaproveitamento do lodo como matéria-prima para fabricação de tijolos e blocos cerâmicos, a produção de cimento e a incorporação do lodo em matriz de concreto. Além desses usos, o lodo pode ser empregado na produção de materiais vitrocerâmicos, como pigmento e/ou corante de esmaltes comerciais e na construção civil (FELISBERTO et al., 2018; MAO et al., 2018; BOCANEGRA et al., 2019).

Pérez-Villarejo et al. (2015) analisaram o emprego de lamas galvânicas na produção de tijolos cerâmicos de barro. Os tijolos foram produzidos utilizando-se processos convencionais, porém, juntamente com a argila bruta normalmente utilizada, foi adicionado lodo galvânico (5% de lodo em peso). Os autores verificaram que a incorporação do lodo galvânico na argila diminuiu a retração linear, a densidade aparente e a porosidade do material, melhorando as propriedades mecânicas dos tijolos. Além disso, testes de lixiviação indicaram que a inertização dos metais pesados foi bem sucedida.

Outro estudo que abordou a viabilidade de produção de tijolos de argila cozida com a adição de lodo de galvanoplastia foi o de Zhang et al. (2018b). Após os testes, os autores verificaram que o emprego de lodo galvânico na produção de tijolos (10% de lodo galvânico em peso) reduziu a densidade e a resistência à compressão (de 23,5 para 15,5 MPa). Contudo, foi observado o aumento da perda de massa, da retração linear, da razão de porosidade e da absorção de água (de 2,7 para 3,5%), influenciando as propriedades mecânicas e físicas do material produzido, mas ainda suficientes de acordo com os valores exigidos por padrão. Foram realizados também ensaios de lixiviação, que mostraram que a quantidade ótima de substituição de lodo de galvanoplastia em tijolos de argila foi inferior a 8% em peso.

Stepanov et al. (2016) estudaram a eficiência do lodo galvânico rico em óxidos e hidróxidos de alumínio na aceleração dos processos de hidratação do cimento e na diminuição do tempo de endurecimento desse material. Observou-se que o uso de superplastificantes combinados ao lodo galvânico proporcionou a diminuição do

consumo de água para preparo da pasta de cimento e um menor tempo de endurecimento (de 3 a 3,5 horas, no caso de pasta de cimento com adição de lodo galvânico; de 2 a 2,5 horas para a pasta de cimento com a combinação do superplastificante Polyplast SP-1 e lodo galvânico). A título de comparação, as amostras de referência de pasta de cimento, com a adição somente do superplastificante Polyplast SP-1 apresentaram um tempo de secagem de 7 a 8 horas, muito elevado quando comparado ao tempo de secagem da pasta que continha superplastificante e lodo galvânico.

Carneiro et al. (2018) avaliaram a uso de lama vermelha e lodo de eletrodeposição de cromo e níquel na produção de corantes para esmaltes cerâmicos. Foram realizadas comparações entre os corantes calcinados (a 1200 °C) e não calcinados com relação à intensidade da coloração dos pigmentos. Após os tratamentos, foram obtidos corantes nos tons vermelho e marrom (com o uso de lama vermelha) e cinza e verde (empregando-se lodo de eletrodeposição). Os ensaios apontaram que a calcinação favorece a intensidade de coloração dos corantes e aumenta a força de tingimento quando estes são aplicados ao esmalte cerâmico.

Costa et al. (2008), investigaram a síntese e caracterização de pigmentos Malayaite ( $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Sn})\text{SiO}_5$  com pureza  $\geq 96\%$ ) e lodo de galvanização de Cr/Ni como agente de coloração. A preparação dos pigmentos foi realizada com otimização das etapas de moagem e queima e os pigmentos produzidos foram aplicados em esmalte cerâmico padrão. Os pigmentos desenvolveram a coloração bordô, devido à ocorrência de  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas amostras contendo lodo. As formulações ótimas apresentaram melhor desempenho do que alguns pigmentos comerciais, demonstrando a viabilidade da técnica.

- Reaproveitamento do lodo galvânico como pigmentos inorgânicos

Os pigmentos inorgânicos são pequenos corpúsculos, insolúveis no meio em que são dispersos (CASQUEIRA e SANTOS, 2008). Conforme Abreu (2006), pigmentos são óxidos calcinados a elevadas temperaturas, compostos por elementos químicos inorgânicos contendo metais de transição, responsáveis pelo desenvolvimento da cor. Ao contrário do que acontece com os corantes, os quais são solúveis no substrato, perdendo as próprias características estruturais e

cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido (MILANEZ, 2003).

A maior parte dos pigmentos inorgânicos refere-se a substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Estruturalmente, um pigmento inorgânico é formado por uma rede hospedeira, na qual se integra o componente cromóforo (normalmente um cátion de metal de transição) e os possíveis componentes modificadores, que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes (CASQUEIRA e SANTOS, 2008).

Os pigmentos inorgânicos apresentam-se em diferentes sistemas, tais como Fe-Cr-Co-Ni (pigmento preto), Fe-Cr-Si (verde), Fe-Cr-Zn-Sn-Al (marrom), Cr-Si (verde), Co-Cr-Al-Zn (verde), Fe-Cr-Si-Co-Ni-Zr (cinza), entre outros (ABREU, 2006). Conforme Silva (2017), os óxidos destacam-se dentre as matérias-primas minerais que podem ser empregadas como pigmentos. No Quadro 3 são apresentados alguns dos óxidos utilizados na produção dessas substâncias e suas respectivas colorações.

Quadro 3 – Alguns óxidos utilizados na produção de pigmentos.

<b>Cor</b>	<b>Componente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Variação de cor</b>
Vermelho	Óxido de Ferro III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Amarelo/Azul
Preto	Óxido de Ferro II e III	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Azul/Vermelho
Marrom	Óxido de Ferro	misturas	-
Verde	Óxido de Cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Azul/Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$	Vermelho/Verde

Fonte: CASQUEIRA e SANTOS (2008); SILVA, M. (2017).

Dentre os óxidos apresentados no Quadro 3, destaca-se o óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que é um pó cristalino, verde brilhante, finamente disperso (ABREU, 2006). Segundo Shreve e Brink Jr. (2008), esse é um dos pigmentos mais antigos, produzido a partir da calcinação do dicromato de sódio ou de potássio com enxofre. É, ainda hoje, uma matéria-prima de muitos pigmentos cerâmicos (verde, marrom, preto e rosa), sendo também usado como corante em cimento, concreto, tintas, plásticos, entre outros (LEWIS, 1988; HANSON, 2003).

Para ser considerado de boa qualidade, segundo Brasil (2017) e Silva (2017), um pigmento deve apresentar as seguintes propriedades: baixa solubilidade nos

vidrados; alta estabilidade térmica; resistência ao ataque físico-químico de abrasivos, álcalis e ácidos; distribuição granulométrica homogênea e ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados (que podem causar danos a sua estrutura).

De acordo com Montedo et al. (2004), diversos setores industriais utilizam pigmentos inorgânicos (na produção de plásticos, cosméticos, vernizes, tinta de impressão para papel, corantes para tecidos, materiais de construção, entre outros). Em razão dessa elevada demanda, a produção de pigmentos inorgânicos a partir de resíduos industriais é uma alternativa que deve ser avaliada, pois têm-se observado que fontes de elementos com menor grau de pureza ou até rejeitos de indústrias podem ser um excelente pigmento (COSTA et al., 2015). Além disso, a conversão do lodo em um produto de alto valor agregado é economicamente interessante e pode também reduzir qualquer efeito negativo ao meio ambiente (UN, ONPEKER e OZEL, 2017).

A utilização do lodo galvânico na produção de pigmentos inorgânicos têm sido avaliada por diversos pesquisadores, em razão do lodo ser um resíduo que possui altos teores de alguns elementos químicos de transição importantes para as composições dos pigmentos (ABREU, 2006). Um desses metais é o cromo, que de acordo com Brasil (2017), é o metal que mais forma pigmentos inorgânicos dentre os metais pesados tóxicos (Cu, Ni, Zn e Cr) comumente encontrados no lodo galvânico. O Quadro 4 apresenta alguns dos estudos sobre o tema, relacionando a origem do lodo galvânico empregado na produção dos pigmentos, a coloração obtida, a temperatura de calcinação, o percentual de lodo e de outras substâncias utilizadas.

Quadro 4 – Estudos relativos ao reaproveitamento de lodo galvânico sob a forma de pigmentos inorgânicos.

Origem do lodo galvânico e das outras substâncias	Coloração obtida	Temperatura de calcinação	Composição dos pigmentos	Referências
Lama vermelha + Lodo galvânico	Cinza/Verde	1200 °C	* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, CaO e P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Carneiro et al. (2018)
Lama vermelha	Vermelho/Marrom		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Lodo Galvânico + Mistura de óxidos	Marrom 10%	1250 °C	* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO e 10% de lodo úmido	Un, Onpeker e Ozel (2017)
	Marrom 20%		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO e 20% de lodo úmido	
	Preto 10%		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e 10% de lodo úmido	
	Preto 20%		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e 20% de lodo úmido	
Mistura de Óxidos	Marrom Standard		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO	
	Preto Standard		* Mistura de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Lodo Galvânico + Mistura de óxidos	Verde	1100 °C	* Mistura Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaCl e 32% de lodo	Andreola et al. (2008)
	Rosa	1000 °C	* Mistura Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , LiBO <sub>2</sub> e 32% de lodo	

Fonte: Adaptado de CARNEIRO et al. (2018); UN, ONPEKER e OZEL (2017); ANDREOLA et al. (2008).

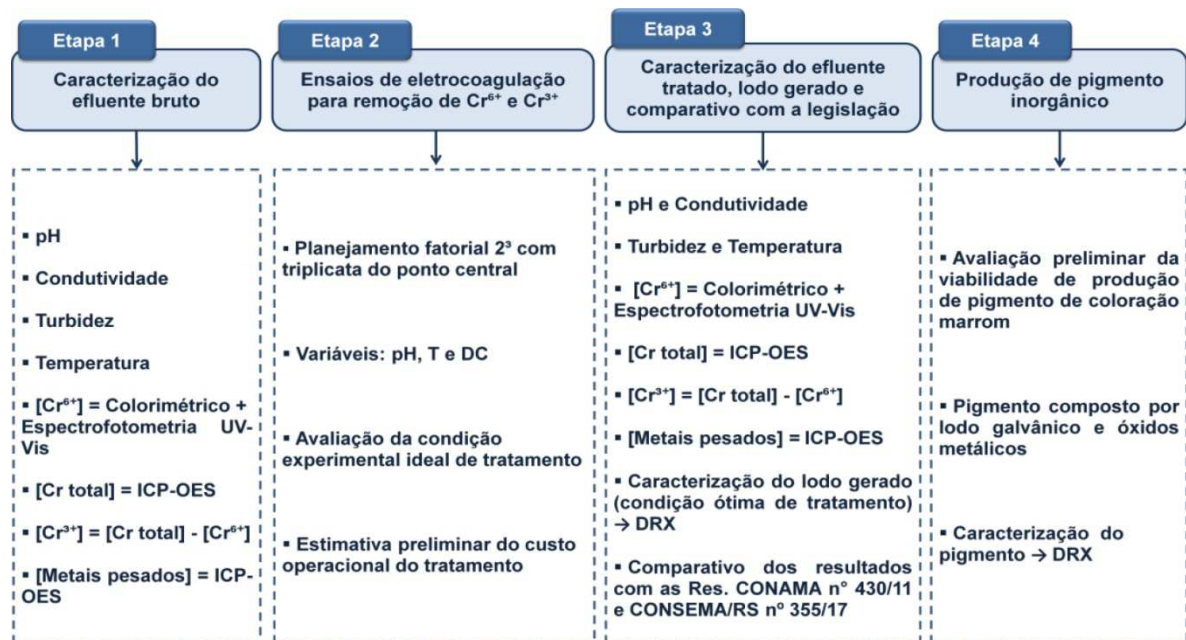
Observando-se o Quadro 4, verifica-se que o reaproveitamento de lodo galvânico na forma de pigmentos inorgânicos é viável, tendo sido desenvolvido em diversos estudos. Dependendo da proporção de lodo galvânico utilizada, dos metais pesados contidos no lodo, da temperatura de calcinação e da mistura de óxidos agregada, pode-se obter pigmentos de tonalidades diferentes.



### 3 METODOLOGIA

Os experimentos necessários à realização desse estudo foram efetuados no Laboratório de Química da Universidade La Salle, localizado no município de Canoas/RS, com exceção das análises de Difração de Raios X (DRX) e Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que foram realizadas, respectivamente, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A Figura 8 apresenta as etapas que foram seguidas para execução do presente estudo.

Figura 8 – Fluxograma das etapas que compõem o estudo.



Fonte: Autoria própria (2018).

As etapas apresentadas no fluxograma serão abordadas detalhadamente nos itens 3.5 a 3.8. Os itens 3.1 a 3.4 apresentam, respectivamente, a descrição do efluente empregado nesse estudo, bem como os reagentes, equipamentos e o sistema de eletrocoagulação que foram necessários à execução das etapas do projeto.

### 3.1 Efluente

O efluente empregado nas análises é proveniente de uma indústria metalmeccânica localizada na região metropolitana de Porto Alegre/RS e foi gerado a partir de banhos de cromagem originalmente concentrados, que foram exauridos pelo tempo de utilização. Foram disponibilizadas pela indústria três amostras de 5 L de efluente galvânico de cromo, as quais foram homogeneizadas e transferidas para um galão plástico de 15 L, fechado e mantido à temperatura ambiente até a realização dos ensaios.

### 3.2 Reagentes

Durante o processo de eletrocoagulação foram empregadas soluções de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 mol/L (Neon) e de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L (Dinâmica), utilizadas para o ajuste de pH do efluente (pH 3, 7 e 11). Nos ensaios de determinação das concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  foram empregados dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Vetec), solução de 1,5-difenilcarbazida ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ) em acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (Neon e Anidrol, respectivamente) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Neon). A digestão nítrico-perclórica das amostras para determinação das concentrações de metais e outros elementos químicos via ICP-OES foi realizada com ácido perclórico (Moderna) e nítrico (Anidrol).

Na produção do pigmento inorgânico foram utilizados óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Vetec) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (Synth). Os reagentes empregados nas análises são de grau analítico (P.A.) e as soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas com água deionizada (18.2 M $\Omega$ .cm) Milli-Q®, Millipore Corporation.

### 3.3 Equipamentos

A análise de DRX, para a análise do lodo galvânico, foi realizada utilizando-se Difratômetro de Raios X, da marca X'Pert Philips (modelo MDP) com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). A caracterização do efluente bruto e as determinações das concentrações de metais pesados e outros elementos químicos após os ensaios de eletrocoagulação foram realizadas através de ICP-OES, da marca Agilent (modelo 710 Axial).

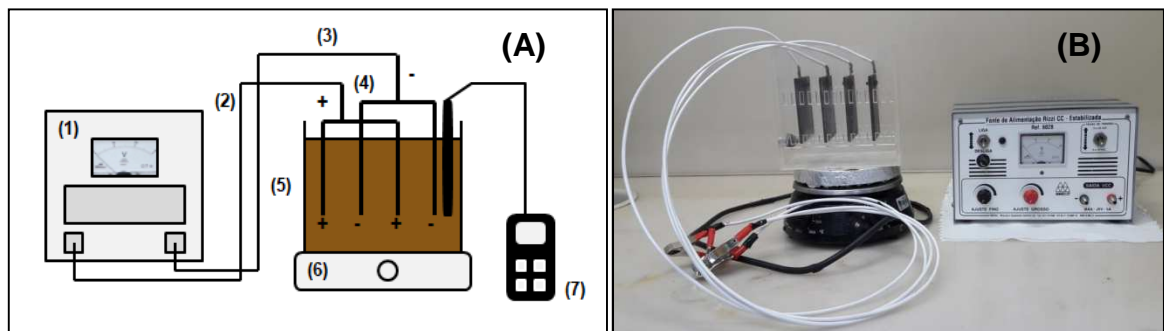
Para a caracterização do efluente bruto e tratado foram utilizados pHmetro Hanna (modelo HI 8424), com eletrodo de Prata/Cloreto de prata (Ag/AgCl, modelo HI 1230B), condutivímetro Oakton (modelo WD-35607-10) e turbidímetro Quimis (modelo Q279P). Durante os ensaios de eletrocoagulação foi empregada uma fonte de corrente contínua da marca MMECL (modelo 6028) e um agitador magnético Fisatom (modelo 752 A). A secagem do lodo galvânico obtido e a calcinação dos pigmentos foram realizadas na estufa Quimis (modelo Q-314.D242) e no forno Quimis (modelo Q318M21), respectivamente.

A pesagem de reagentes e dos eletrodos de ferro (antes e após os ensaios de eletrocoagulação) foi efetuada na balança analítica Shimadzu (modelo AY220). As medições de absorvância para determinação das concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  nas amostras de efluente eletrocoagulado foram efetuadas com o auxílio de Espectrofotômetro Coleman (modelo SP495-D).

### 3.4 Sistema utilizado na eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados utilizando-se um reator de acrílico construído em escala laboratorial, fonte de corrente contínua, eletrodos de ferro e agitador magnético. A Figura 9 apresenta o sistema empregado no tratamento proposto.

Figura 9 – Sistema de eletrocoagulação utilizado nos ensaios. (A) Desenho esquemático composto por fonte de corrente contínua (1), conexões do ânodo e cátodo (2-3), eletrodos de ferro (4), reator de acrílico (5), agitador magnético (6) e pHmetro (7). (B) Imagem real dos equipamentos.



Fonte: Autoria própria (2018).

O reator empregado nos ensaios foi construído inteiramente em acrílico e possui 15 cm de comprimento, 8,5 cm de largura e 14 cm de altura, com uma distância interna entre os eletrodos de 0,5 cm e capacidade de 1L. Nos ensaios foram empregados quatro eletrodos de ferro, de dimensões (7,3 x 0,3 x 7,5) cm e área de 54,8 cm<sup>2</sup>. Todos os experimentos foram desenvolvidos utilizando-se uma distância entre eletrodos de 3,5 cm.

A fonte de corrente contínua utilizada para o processo de eletrocoagulação apresenta tensão de 0 a 25 V e amperagem de 0 a 5 A. Completa o sistema de eletrocoagulação apresentado na Figura 9 um agitador magnético, utilizado para homogeneizar o efluente contido no reator.

### **3.5 Caracterização do efluente bruto - Etapa 1**

Nesta etapa foram realizados ensaios de pH, condutividade, temperatura e turbidez, bem como a determinação da presença e concentração de cromo e outros metais pesados no efluente bruto. As análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez foram efetuadas no Laboratório de Química da Universidade La Salle, utilizando-se pHmetro, condutivímetro, termômetro e turbidímetro, respectivamente. As análises de ICP-OES, para a determinação da presença e concentração dos metais de interesse, foram realizadas no Laboratório de Análises de Solos da UFRGS. Os procedimentos experimentais relacionados às técnicas descritas serão abordados em detalhes no item 3.9.

### **3.6 Ensaios de eletrocoagulação para remoção de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> - Etapa 2**

Nessa etapa foram realizados ensaios de eletrocoagulação considerando diferentes parâmetros operacionais, para avaliação das condições ideais de tratamento do efluente galvânico de cromo. Para tanto, as condições experimentais de cada ensaio foram estipuladas via planejamento experimental, através da utilização de métodos estatísticos para analisar os resultados observados após os ensaios de eletrocoagulação.

### 3.6.1 Planejamento de experimentos

Foi realizado o planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central, totalizando 11 ensaios de eletrocoagulação. As variáveis de controle foram pH, tempo de reação e densidade de corrente, conforme Tabela 3. Os valores de pH, tempo de reação e densidade de corrente foram adaptados conforme metodologia apresentada nos estudos de El-Taweel et al. (2015), Khan et al. (2019) e Vignesh, Siddarth e Babu (2017), respectivamente.

Tabela 3 – Planejamento experimental utilizado no estudo.

Níveis	Valores reais		
	pH	Tempo de reação (min)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )
(-1)	3	15	10
(0)	7	22,5	17,5
(1)	11	30	25

Fonte: Autoria própria (2019).

Os ensaios de eletrocoagulação foram conduzidos utilizando-se 950 mL de efluente bruto, sem a adição de eletrólito de suporte para aumento da condutividade. Utilizaram-se soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 mol/L ou de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L para ajuste do pH desejado, de acordo com metodologia de Ezechi et al. (2014). Antes e após cada ensaio, os eletrodos foram limpos (utilizando-se lixa de superfície abrasiva e água deionizada) e secos, conforme procedimento indicado por Souza (2012). O objetivo dessa limpeza foi o de remover sujidades acumuladas na superfície do eletrodo, antes da pesagem para determinação de sua massa real.

As variáveis de resposta obtidas após os ensaios de eletrocoagulação foram os percentuais de remoção de Cr<sup>6+</sup> (“% Remoção Cr<sup>6+</sup>”) e Cr<sup>3+</sup> (“% Remoção Cr<sup>3+</sup>”), calculados de acordo com os procedimentos experimentais descritos nos itens 3.9.6 e 3.9.7 e a partir das amostras de efluente tratado, coletadas ao final de cada ensaio.

As construções dos gráficos de Pareto, superfícies de resposta, superfícies de contorno, modelagem e condições ótimas das variáveis de controle estudados foram realizadas utilizando-se o software Statistica® 10.0. A validação estatística dos resultados obtidos foi efetuada através de teste ANOVA (com nível de confiança de

95%). O lodo gerado a partir das condições ideais estabelecidas através do planejamento fatorial foi reservado para caracterização via DRX e posterior utilização na produção de pigmentos inorgânicos (durante as etapas 3 e 4, respectivamente).

### 3.6.2 *Estimativa preliminar do custo operacional relacionado à condição experimental ideal*

A análise preliminar da viabilidade econômica do processo de eletrocoagulação foi realizada através da estimativa do custo operacional do ensaio relativo à condição experimental ideal. Foram considerados na análise o custo das chapas de ferro para confecção dos eletrodos; custo com energia elétrica; consumo dos eletrodos e de energia elétrica. Efetuou-se também uma estimativa dos custos (R\$/m<sup>3</sup>) com a compra de hidróxido de sódio (NaOH), necessário para o ajuste dos valores de pH inicial do efluente. Não foram mensurados os custos relativos à montagem dos eletrodos, instalações elétricas e aquisição da fonte de corrente contínua.

A energia elétrica consumida (kWh/m<sup>3</sup>) no tratamento do efluente galvânico via eletrocoagulação foi calculada de acordo com a Equação (9), proposta por Ferniza-García et al. (2017):

$$C_{energia} = \frac{U \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V} \quad (9)$$

onde  $U$  representa a voltagem (V),  $I$  é a intensidade de corrente elétrica (A),  $t$  é o tempo de tratamento (h) e  $V$  é o volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>).

A determinação do desgaste dos ânodos utilizados no tratamento foi realizada através do cálculo da taxa de dissolução experimental do eletrodo (g), conforme Equação (10), proposta por Moura (2015).

$$m_{exp} = m_{inicial} - m_{final} \quad (10)$$

onde  $m_{inicial}$  refere-se a massa do eletrodo (g) antes do ensaio de eletrocoagulação e  $m_{final}$  representa a massa do eletrodo (g) ao final do ensaio. Os resultados dessa

análise foram comparados à taxa de dissolução teórica dos ânodos de sacrifício, calculada através da Equação (7), apresentada no item 2.4.1.1.

O gasto relacionado à compra das chapas de ferro refere-se ao valor real pago para confecção dos eletrodos utilizados nesse estudo. O valor das tarifas de energia elétrica (em MWh), sem a incidência de impostos, foi obtido no relatório “Consumidores, consumo, receita e tarifa média – região, empresa e classe de consumo”, da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e refere-se à tarifa média de fornecimento para a classe de consumo industrial, no mês de agosto/2019 para a região sul do Brasil.

As estimativas dos custos operacionais totais do tratamento (R\$/m<sup>3</sup>), considerando ou não o custo da aplicação de hidróxido de sódio, foram realizadas através das Equações (11) e (12), adaptadas de Gonzales e Torem (2008).

$$\text{Custo operacional (R\$/m}^3) = a * C_{\text{energia}} + b * C_{\text{eletrodos}} \quad (11)$$

$$\text{Custo operacional com NaOH (} \frac{\text{R\$}}{\text{m}^3} ) = (a * C_{\text{energia}}) + (b * C_{\text{eletrodos}}) + c \quad (12)$$

onde *a* refere-se ao custo de energia elétrica (R\$/kWh), *C<sub>energia</sub>* corresponde ao consumo de energia elétrica no decorrer do tratamento (kWh/m<sup>3</sup>), *b* é o custo dos eletrodos de ferro utilizados (R\$/Kg), *C<sub>eletrodos</sub>* é o consumo dos eletrodos (kg/m<sup>3</sup> de efluente) e *c* representa o custo estimado da aplicação de hidróxido de sódio no ajuste dos três valores de pH inicial avaliados.

### **3.7 Caracterização do efluente tratado, do lodo gerado e comparativo com a legislação vigente - Etapa 3**

Na etapa 3 foi realizada a caracterização do efluente tratado, através de medições dos valores de pH, condutividade, temperatura e turbidez, bem como da análise da presença/concentração de metais pesados nesse efluente (determinados através da técnica de ICP-OES). Os procedimentos experimentais relacionados às técnicas descritas são abordados em detalhes no item 3.9.

Os resultados relativos às concentrações de metais pesados obtidos durante a caracterização do efluente tratado (nas condições ideais de tratamento) foram

comparados às concentrações máximas de metais pesados estabelecidas nas legislações nacional (Resolução CONAMA nº 430/2011) e estadual (Resolução CONSEMA/RS nº 355/2017), que estabelecem os padrões de lançamento de efluentes industriais em cursos d'água.

Ainda nessa etapa foi realizada a caracterização do lodo formado após o tratamento de eletrocoagulação, considerando as condições ideais identificadas (pH, densidade de corrente e tempo de tratamento) para a remoção de cromo (a partir dos resultados obtidos nos ensaios descritos no item 3.6.1). A análise desse material foi realizada através da técnica de DRX, para determinação de sua cristalinidade.

### **3.8 Produção de pigmentos inorgânicos - Etapa 4**

Na etapa 4 foi realizado um ensaio para análise preliminar da viabilidade de produção de pigmentos inorgânicos utilizando o lodo galvânico obtido durante o processo de eletrocoagulação. Elevadas quantidades de metais pesados presentes originalmente no efluente galvânico foram precipitadas após os ensaios de eletrocoagulação (em razão das reações de oxidação/redução que ocorreram nos ânodos/cátodos), formando um volume considerável de lodo.

Para que fosse possível promover a separação entre o lodo formado e o efluente tratado, foi realizada a transferência desse material para um béquer de 1 L, deixado em repouso por 24 horas, para a sedimentação do lodo, segundo metodologia proposta por Un, Onpeker e Ozel (2017). A camada superior (formada pelo efluente tratado) foi removida, filtrada com papel filtro qualitativo (porosidade de 25 µm) e acondicionada em um béquer, enquanto que o lodo sedimentado foi seco em estufa, a 150 °C, pelo período de 12 horas, até a obtenção de massa constante. A temperatura de secagem foi baseada no estudo de Jose et al. (2018).

O pigmento inorgânico foi produzido na coloração marrom, através da mistura de 10 % de lodo galvânico seco (obtido na condição ideal de tratamento), 44,1% de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 45,9 % de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). As porcentagens de peso de lodo e de óxidos utilizados foram adaptadas do estudo de Un, Onpeker e Ozel (2017). A homogeneização da mistura foi realizada com a adição de um pequeno volume de água destilada, enquanto que a calcinação do pigmento foi efetuada em um forno ajustado a 1100 °C, pelo período de 2 horas, conforme adaptação da metodologia de Sangwong, Suwan e Supothina (2019). Após o



resfriamento, o material calcinado foi pulverizado utilizando-se almofariz e pistilo (para eliminação de grumos e aglomerados) e analisado através da técnica de DRX.

O teste para fixação da coloração foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Un, Onpeker e Ozel (2017), através da mistura de esmalte incolor (Vitro 150°, Acrilex) e do pigmento produzido, na proporção de 5 % de peso. A mistura foi aplicada em um azulejo e permaneceu em repouso por 24 horas, para secagem à temperatura ambiente. Após esse período, realizou-se a secagem da peça em estufa, a 150 °C, por 30 minutos, conforme instruções do fabricante do esmalte.

### **3.9 Métodos analíticos**

Para a execução das análises de caracterização do efluente bruto e tratado (etapas 1 e 3) foram empregados os métodos analíticos de pH, condutividade, cor, turbidez e ICP-OES. As determinações das concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  e cromo total no efluente tratado (realizadas durante a etapa 2) foram efetuadas, respectivamente, através da combinação do método colorimétrico/espectrofotometria UV-Vis e ICP-OES. As concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  foram determinadas através da diferença entre as concentrações de cromo total e  $\text{Cr}^{6+}$  identificadas nos ensaios anteriores. Os métodos analíticos utilizados nesse estudo são descritos a seguir.

#### *3.9.1 pH*

O pH do efluente foi determinado pelo método potenciométrico, sendo medido com pHmetro digital Hanna (modelo HI 8424), com eletrodo de Prata/Cloreto de prata (Ag/AgCl, modelo HI 1230B). A calibração do eletrodo foi realizada com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, para garantir a precisão das medições realizadas ( $\pm 0,01$  à 20 °C).

#### *3.9.2 Condutividade*

As medições de condutividade do efluente foram realizadas através do método condutimétrico, empregando-se condutivímetro digital Oakton (modelo WD-35607-10) calibrado com solução padrão de cloreto de potássio (KCl) de 1,413 mS/cm. Os

resultados obtidos foram expressos em mS/cm, com precisão de  $\pm 1\%$  em escala integral.

### 3.9.3 Temperatura

A temperatura das amostras de efluente galvânico bruto e tratado foi determinada através do método termométrico. Foi utilizado termômetro de líquido em vidro (TLV). Os resultados das medições de temperatura foram expressos em °C.

### 3.9.4 Turbidez

A análise da turbidez das amostras de efluente bruto e tratado foi efetuada de acordo com o método nefelométrico, utilizando-se um turbidímetro portátil Quimis (modelo Q279P). Antes da realização dos ensaios o equipamento foi calibrado com soluções padrão primário de formazina estabilizada (< 0,1 NTU; 20 NTU; 100 NTU e 800 NTU), por ordem crescente de turbidez. Os resultados das medições de turbidez foram expressos em NTU.

### 3.9.5 Determinação das concentrações de metais pesados e outros elementos químicos via ICP-OES

A determinação da concentração e presença de cromo, metais pesados e outros elementos químicos nas amostras de efluente bruto e tratado (realizadas nas etapas 1 e 3, respectivamente), foram efetuadas através da técnica de ICP-OES. Os ensaios foram realizados segundo o método 3120 B (Método ICP – Plasma Acoplado Indutivamente), com digestão nítrico-perclórica das amostras, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Os percentuais de remoção dos elementos químicos após os ensaios de eletrocoagulação foram calculados de acordo com a metodologia apresentada no item 3.9.6.

### 3.9.6 Determinação das concentrações e percentuais de remoção de $Cr^{6+}$

A determinação das concentrações de  $Cr^{6+}$  nas amostras de efluente eletrocoagulado (durante a etapa 2) foi realizada através do método colorimétrico 3500 - Cr B, proposto no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) e conforme metodologia adaptada de Andrade (1997). O método colorimétrico possibilita determinar as concentrações de  $Cr^{6+}$  via espectrofotometria, através da reação com a 1,5-difenilcarbazida em meio ácido.

Conforme Manahan (2016), a espectrofotometria de absorção consiste na mensuração da transmitância percentual (%T) de luz monocromática que atravessa uma solução absorvedora de luz, em comparação com a intensidade de luz que passa por um padrão em branco idêntico ao meio amostral, mas sem o constituinte analisado (100%). As Equações (13) e (14) representam, respectivamente, a definição de absorvância (A) e a relação entre esse parâmetro e a concentração (C), também conhecida por lei de Beer.

$$A = \log \frac{100}{\%T} \quad (13)$$

$$A = abC \quad (14)$$

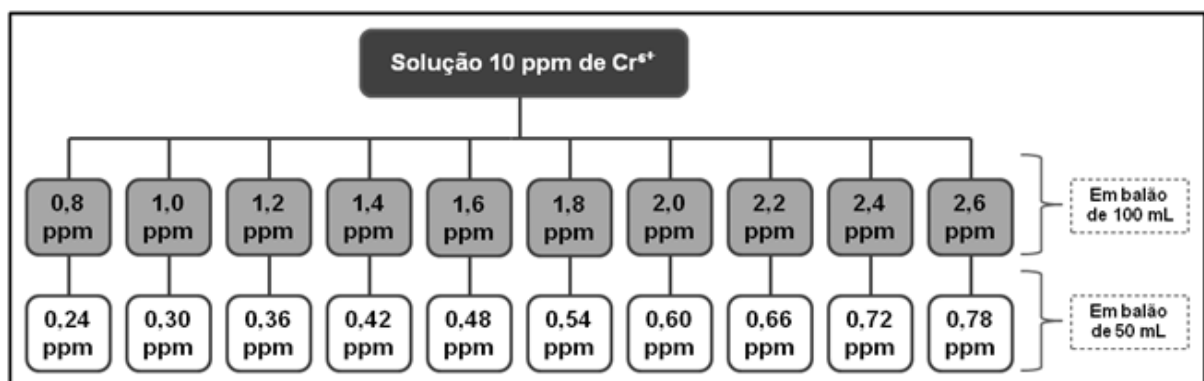
onde *a* representa o coeficiente de absorção da substância (dependente do comprimento de onda característico); *b* refere-se à distância percorrida pela luz ao atravessar a solução; e *C* é a concentração da substância absorvente no meio (Manahan, 2016). Entretanto, a validade da lei de Beer é restrita a região linear da curva de *absorvância x concentração*. Para regiões de alta concentração, essa relação perde a linearidade resultando nos desvios da lei de Beer (Andrade, 1997). Ainda segundo a autora, o erro mínimo referente à leitura de absorvância em um instrumento (espectrofotômetro) é de 1%, o que corresponde a 2,8% no valor da concentração. Este erro mínimo ocorre em leituras de absorvância em torno de 0,43, significando que deve-se preparar soluções que forneçam leituras nesta região (ANDRADE, 1997; DAY e UNDERWOOD, 1991).

Para a construção da curva de calibração foi preparada uma solução estoque de  $Cr^{6+}$  (1000 ppm), através da dissolução de 2,8291 g de dicromato de potássio

( $K_2Cr_2O_7$ , previamente seco em estufa por 2 horas a  $110^\circ C$ ) em água deionizada, sendo posteriormente transferido para um balão volumétrico de 1L, completado até a marca com água deionizada. A partir da solução estoque, foi preparada uma solução de 10 ppm de  $Cr^{6+}$ , com a diluição de 5 mL da solução estoque em balão volumétrico de 500 mL. Para o desenvolvimento de cor, foi preparada solução de difenilcarbazida, através da dissolução de 0,25 g de 1,5-difenilcarbazida ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) em 100 mL de acetona ( $C_3H_6O$ ). Por ser fotossensível, a solução de difenilcarbazida foi mantida em recipiente de vidro âmbar, protegido da luz. A adicificação dos padrões foi realizada através da adição de solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 6 N, preparada através da diluição de 16,7 mL de  $H_2SO_4$  96% em balão de 100 mL contendo água deionizada.

A curva de calibração foi construída através do software Microsoft Excel® abrangeu a região linear entre aproximadamente 0,25 e 0,8 ppm de concentração de  $Cr^{6+}$ , visando minimizar erros de leitura das absorbâncias, conforme proposto por Day e Underwood (1991). As soluções padrão preparadas (a partir da solução de 10 ppm de  $Cr^{6+}$ ) e suas respectivas diluições são descritas na Figura 10.

Figura 10 – Diluições realizadas para preparo das soluções padrão necessárias à construção da curva de calibração do  $Cr^{6+}$ .



Fonte: Adaptado de ANDRADE (1997).

As soluções padrão foram preparadas através da diluição das soluções de  $Cr^{6+}$  (de 0,8 a 2,6 ppm) em balões volumétricos de 50 mL. Foram adicionados 15 mL de solução de  $Cr^{6+}$  (de 0,8 a 2,6 ppm), 1,7 mL de solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 6 N e 2,0 mL de solução de difenilcarbazida, aferindo-se o balão volumétrico de 50 mL com água deionizada. O branco foi preparado seguindo-se os mesmos critérios dos padrões, exceto pela adição de solução de  $Cr^{6+}$ .

Aguardou-se 10 minutos para garantir o desenvolvimento de cor nos padrões (coloração púrpura). As leituras das absorvâncias do branco e dos padrões foram realizadas em duplicata, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis ajustado em 540 nm e cubetas de vidro com caminho óptico de 1,0 cm. A curva de calibração construída a partir das leituras é apresentada no APÊNDICE A.

As determinações das concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  nas amostras de efluente eletrocoagulado foram realizadas de acordo com a Tabela 4, proposta por Andrade (1997) e Hayashi (2001).

Tabela 4 – Relação entre as concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  e volumes de solução para diluição das amostras eletrocoaguladas.

Concentração de $\text{Cr}^{6+}$ na amostra (ppm)		Diluição (mL)	Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 6 N (mL)	Solução de Difenilcarbazida (mL)	Fator de Diluição
de	a				
4	8	1/10	0,33	0,4	10
8	15	1/25	0,85	1,0	25
15	30	1/50	1,7	2,0	50
30	50	1/100	3,4	4,0	100
50	150	1/100//20/50	1,7	2,0	250
150	300	1/100//10/50	1,7	2,0	500
300	750	1/100//5/50	1,7	2,0	1000
750	1000	1/100//2/50	1,7	2,0	2500

Fonte: ANDRADE (1997); HAYASHI (2001).

Conforme a Tabela 4, as amostras de efluente tratado foram diluídas conforme sua concentração de  $\text{Cr}^{6+}$ . As concentrações desse íon metálico nas amostras tratadas foram estimadas visualmente através da comparação com padrões de  $\text{Cr}^{6+}$  (de 8, 15, 30, 50 150, 300 ppm), previamente preparados.

No caso de amostras com elevada concentração inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  (como, por exemplo, amostras com concentração compreendida entre 150 a 300 ppm de  $\text{Cr}^{6+}$ ) seria necessário proceder com duas diluições antes da leitura da absorvância: nesse caso, seria diluído 1 mL da amostra em um balão volumétrico de 100 mL contendo água deionizada. A partir dessa diluição, seriam pipetados 10 mL e transferidos a um balão volumétrico de 50 mL, adicionando-se 1,7 mL de solução de ácido sulfúrico 6 N, 2,0 mL de solução de difenilcarbazida e completando-se o volume com água deionizada.

Todas as leituras de absorvância das amostras de efluente eletrocoagulado foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 540 nm. As concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  (em mg/L) nas amostras de efluente tratado foram calculadas através da Equação (15), construída a partir da curva de calibração do  $\text{Cr}^{6+}$ , apresentada no APÊNDICE A.

$$\text{Concentração de } \text{Cr}^{6+} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A-b}{a} \times F \quad (15)$$

onde  $A$  é a absorvância da amostra;  $b$  é o coeficiente linear da curva de calibração construída;  $a$  é o coeficiente angular da curva de calibração; e  $F$  é o fator de diluição. Os percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  foram calculados de acordo com a Equação (16).

$$\text{Remoção de } \text{Cr}^{6+} (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (16)$$

onde  $C_i$  é igual à concentração inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  na amostra e  $C_f$  corresponde à concentração final desse íon metálico, identificada através da Equação (15).

### 3.9.7 Determinação das concentrações e percentuais de remoção de cromo total e $\text{Cr}^{3+}$

As concentrações de cromo total nas amostras de efluente eletrocoagulado foram determinadas através da técnica de ICP-OES. Os ensaios foram realizados segundo o método 3120 B (Método ICP – Plasma Acoplado Indutivamente), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Para a determinação das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  nas amostras, foi considerada a diferença entre as respectivas concentrações de cromo total e  $\text{Cr}^{6+}$  (em mg/L) identificadas nos ensaios anteriores, conforme a Equação (17).

$$\text{Concentração de } \text{Cr}^{3+} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = C_{\text{Cr total}} - C_{\text{Cr}^{6+}} \quad (17)$$

Os percentuais de remoção de Cr total e  $\text{Cr}^{3+}$  foram calculados de acordo com a Equação (16), apresentada no item 3.9.6.

### 3.9.8 Análise das amostras sólidas via DRX

As amostras de lodo (obtidas na condição experimental ideal) e de pigmento foram analisadas através de ensaios de DRX, realizados na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizou-se difratômetro X'Pert Philips (modelo MDP) com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de  $5\text{-}75^\circ$  em  $2\theta$ , com passo de  $0,05^\circ/1\text{s}$ . O software *Match!*<sup>®</sup> v.3.9.0.158 (PUTZ e BRANDENBURG, 2019) foi utilizado na confirmação dos picos de difração e das estruturas cristalinas observadas. Os resultados experimentais foram comparados às fichas de informações cristalográficas disponíveis no Crystallography Open Database (COD Inorganics, Revisão 218120, de 10.09.2019).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos após a execução das quatro etapas experimentais propostas no presente estudo, que visam o tratamento do efluente galvânico de cromo via eletrocoagulação e a análise preliminar da viabilidade de utilização do lodo gerado sob a forma de pigmento inorgânico.

### 4.1 Caracterização do efluente bruto – Etapa 1

A caracterização do efluente galvânico bruto foi realizada em junho/2019, com a execução de ensaios físico-químicos e análise de ICP-OES para determinação da composição química real do efluente antes do início das etapas de tratamento previstas no planejamento experimental. A Tabela 5 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas e o comparativo com os limites previstos nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017.

Tabela 5 – Características físico-químicas do efluente galvânico bruto e limites máximos previstos nas legislações nacional e estadual vigentes.

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente bruto de cromo</b>	<b>Concentração máxima Res. CONAMA 430/2011</b>	<b>Concentração máxima Res. CONSEMA 355/2017</b>
Condutividade (mS/cm)	12,54	n.e.	n.e.
pH	2,70	Entre 5,00 e 9,00	Entre 6,00 e 9,00
Temperatura (°C)	13,1	40,0	40,0
Turbidez (NTU)	205,00	n.e.	n.e.

Fonte: Autoria própria (2019).

No que se refere aos parâmetros físico-químicos avaliados, observa-se que o efluente bruto apresentava turbidez (205,00 NTU - indicando a presença de compostos inorgânicos insolúveis em suspensão no meio líquido) e condutividade inicial elevada (12,54 mS/cm), não sendo necessária a adição de eletrólito de suporte durante os ensaios. Esse pode ser considerado um resultado positivo para a execução dos ensaios de eletrocoagulação, pois segundo diversos autores (XU e ZHU, 2004; UN, KOPARAL e OGUTVEREN, 2009), altos valores de condutividade são um dos responsáveis pelo decréscimo do consumo de energia elétrica durante o



tratamento. Além dos parâmetros já descritos, identificou-se que o valor de pH (2,70) não atendia aos padrões estabelecidos por lei, que determina que o efluente deve apresentar o pH situado entre 5,00 e 9,00 (CONAMA 430/2011) e entre 6,00 e 9,00 (CONSEMA 355/2017) para que possa ser descartado no meio aquático. Na Tabela 6 é apresentada a composição química do efluente bruto quanto à presença de metais pesados e outros elementos químicos e as concentrações máximas de cada parâmetro avaliado, conforme as legislações nacional e estadual vigentes.

Tabela 6 – Composição do efluente galvânico bruto e concentrações máximas previstas nas Resoluções CONAMA 430/11 e CONSEMA 355/17.

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente bruto de cromo</b>	<b>Concentração máxima Res. CONAMA 430/2011</b>	<b>Concentração máxima Res. CONSEMA 355/2017</b>
Alumínio total (mg/L)	16,29	n.e.	10,00
Arsênio (mg/L)	< 2,00	0,50	0,10
Bário total (mg/L)	4,48	5,00	5,00
Cádmio total (mg/L)	0,47	0,20	0,10
Cálcio total (mg/L)	336,77	n.e.	n.e.
Chumbo total (mg/L)	2,15	0,50	0,20
Cobalto total (mg/L)	1,51	n.e.	0,50
Cobre total (mg/L)	25,29	1,00	0,50
Cromo Hexavalente (mg/L)	188,00	0,10	0,10
Cromo total (mg/L)	4989,42	n.e.	0,50
Cromo trivalente (mg/L)	4801,42	1,00	n.e.
Enxofre total (mg/L)	177,92	n.e.	n.e.
Ferro total (mg/L)	3085,79	15,00	10,00
Fósforo total (mg/L)	6,33	n.e.	n.e.
Magnésio total (mg/L)	283,48	n.e.	n.e.
Manganês total (mg/L)	130,65	1,00	1,00
Níquel total (mg/L)	3560,09	2,00	1,00
Potássio total (mg/L)	4,95	n.e.	n.e.
Selênio (mg/L)	< 4,00	0,30	0,05
Sódio total (mg/L)	448,88	n.e.	n.e.
Vanádio total (mg/L)	< 0,20	n.e.	1,00
Zinco total (mg/L)	14,21	5,00	2,00

n.e.: Não especificado.

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados apresentados na Tabela 9 indicam que o efluente galvânico bruto era composto por elevadas concentrações de metais, com destaque para as espécies de cromo (4989,42 mg/L de cromo total, 4801,41 mg/L de Cr<sup>3+</sup> e 188,01 mg/L de Cr<sup>6+</sup>), níquel (3560,09 mg/L) e ferro (3085,79 mg/L). Outros elementos químicos

(como alumínio, cálcio, cobre, enxofre, magnésio, manganês, sódio e zinco) também foram identificados em concentrações consideráveis no meio aquoso. Comparando-se as concentrações de metais e outros elementos químicos presentes no efluente bruto com os limites máximos estabelecidos nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017, constata-se que as concentrações de todos os metais (com exceção do vanádio) e os não-metais arsênio e selênio eram muito superiores aos valores máximos previstos nas legislações, evidenciando a elevada carga poluidora do efluente analisado.

#### 4.2 Ensaios de eletrocoagulação para remoção de $\text{Cr}^{6+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ – Etapa 2

Nessa etapa são apresentados os resultados dos ensaios de eletrocoagulação previstos no planejamento experimental para as variáveis de resposta “% Remoção  $\text{Cr}^{6+}$ ” e “% Remoção  $\text{Cr}^{3+}$ ”. As concentrações dos metais pesados e outros elementos químicos contidos no efluente após cada ensaio de eletrocoagulação são descritas no Apêndice B.

##### 4.2.1 Análises estatísticas relativas aos percentuais de remoção de $\text{Cr}^{6+}$ e $\text{Cr}^{3+}$

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos após a execução dos ensaios de eletrocoagulação para as variáveis de resposta “% Remoção  $\text{Cr}^{6+}$ ” e “% Remoção  $\text{Cr}^{3+}$ ”, juntamente com as condições experimentais de cada ensaio.

Tabela 7 – Matriz experimental para  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  e percentuais de remoção obtidos após a realização dos ensaios de eletrocoagulação.

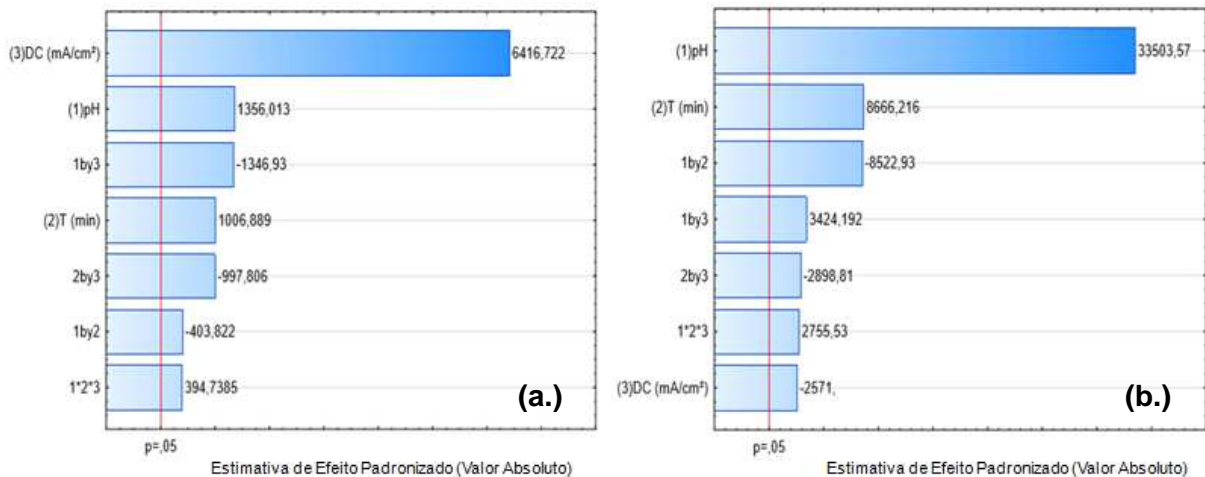
Ensaio	pH	Tempo de reação (min)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	$\text{Cr}^{6+}$ (%)	$\text{Cr}^{3+}$ (%)
1	3	15	10	38,22	88,82
2	11	15	10	61,80	99,73
3	3	30	10	57,10	94,85
4	11	30	10	69,92	99,80
5	3	15	25	99,88	88,73
6	11	15	25	100,00	99,99
7	3	30	25	100,00	91,78
8	11	30	25	100,00	99,99
9	7	22,5	17,5	99,99	99,99
10	7	22,5	17,5	99,97	99,99
11	7	22,5	17,5	99,99	99,99

Fonte: Autoria própria (2019).

De um modo geral, os resultados relativos aos percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram satisfatórios, acima de 88,72%, com exceção dos ensaios 1, 2, 3 e 4 (considerando somente a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ ) onde foram observadas remoções na ordem de 38,22%, 61,80%, 57,10% e 69,92%, respectivamente. Outro aspecto a ser considerado diz respeito à similaridade entre os percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e entre as remoções de  $\text{Cr}^{3+}$  observadas nos ensaios 9 a 11 (relativos à triplicata do ponto central), que sinalizam que o erro puro relacionado aos ensaios de eletrocoagulação foi baixo.

A Figura 11 apresenta os gráficos de Pareto para  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , considerando um nível de confiança de 95%.

Figura 11 – Gráficos de Pareto para (a.)  $\text{Cr}^{6+}$  e (b.)  $\text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: Obtido através do software STATISTICA (2019).

A partir da Figura 11 observa-se que todas as variáveis avaliadas (pH, tempo de reação (T) e densidade de corrente (DC)) foram significativas, com destaque para a densidade de corrente e o pH, que foram as variáveis que mais afetaram a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente. Em ambos os casos, as interações pHxT, pHxDC e TxDC foram significativas. Para o  $\text{Cr}^{6+}$ , todas as interações apresentaram efeito negativo, enquanto que para o  $\text{Cr}^{3+}$  as interações pHxT e TxDC apresentaram efeito negativo e pHxDC, efeito positivo. Os valores (positivos e negativos) apresentados no gráfico de Pareto indicam que, para o  $\text{Cr}^{6+}$ , os maiores percentuais de remoção foram obtidos em densidades de corrente, valores de pH e tempos de reação elevados. No caso do  $\text{Cr}^{3+}$ , são verificadas remoções superiores em pHs e tempos de reação elevados e em densidades de corrente mais baixas.

Os resultados obtidos nesse estudo foram similares às pesquisas de Zewail e Yousef (2014), Moura (2015), Pan et al. (2016), Espinoza-Quiñones et al. (2009) e Bhatti et al. (2017). Zewail e Yousef (2014) identificaram que, a medida que o tempo de tratamento aumenta, ocorre o incremento na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  via eletrocoagulação (T ideal: 20 minutos, com remoção de 100%). Moura (2015) observou que a densidade de corrente é a variável com maior significância na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ , sendo obtidas remoções superiores em densidades de corrente elevadas (DC ideal:  $5 \text{ mA/cm}^2$ , com remoção de 100%). Pan et al. (2016) obtiveram remoções máximas de  $\text{Cr}^{6+}$  a medida que o pH foi do efluente sintético foi elevado (pH ideal: de 6,0 a 8,0, com remoção de 100%). Espinoza-Quiñones et al. (2009) identificaram que a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  pode ser aumentada em pH inicial alcalino (com remoção de 99,2% em pH 9) e em tempos de reação elevados (T ideal: 30 a 40 min). Em outro estudo, Bhatti et al. (2017) observaram que densidades de corrente baixas favorecem a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  (DC ideal:  $40 \text{ A/m}^2$  a  $60 \text{ A/m}^2$ ).

As descrições empíricas dos percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  observados experimentalmente são apresentadas nas Equações (18) e (19), originadas através da análise estatística dos resultados obtidos no estudo. Cabe salientar a validade dessas equações é restrita às condições experimentais específicas desse estudo. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos foram 0,808 e 0,802 para o  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente.

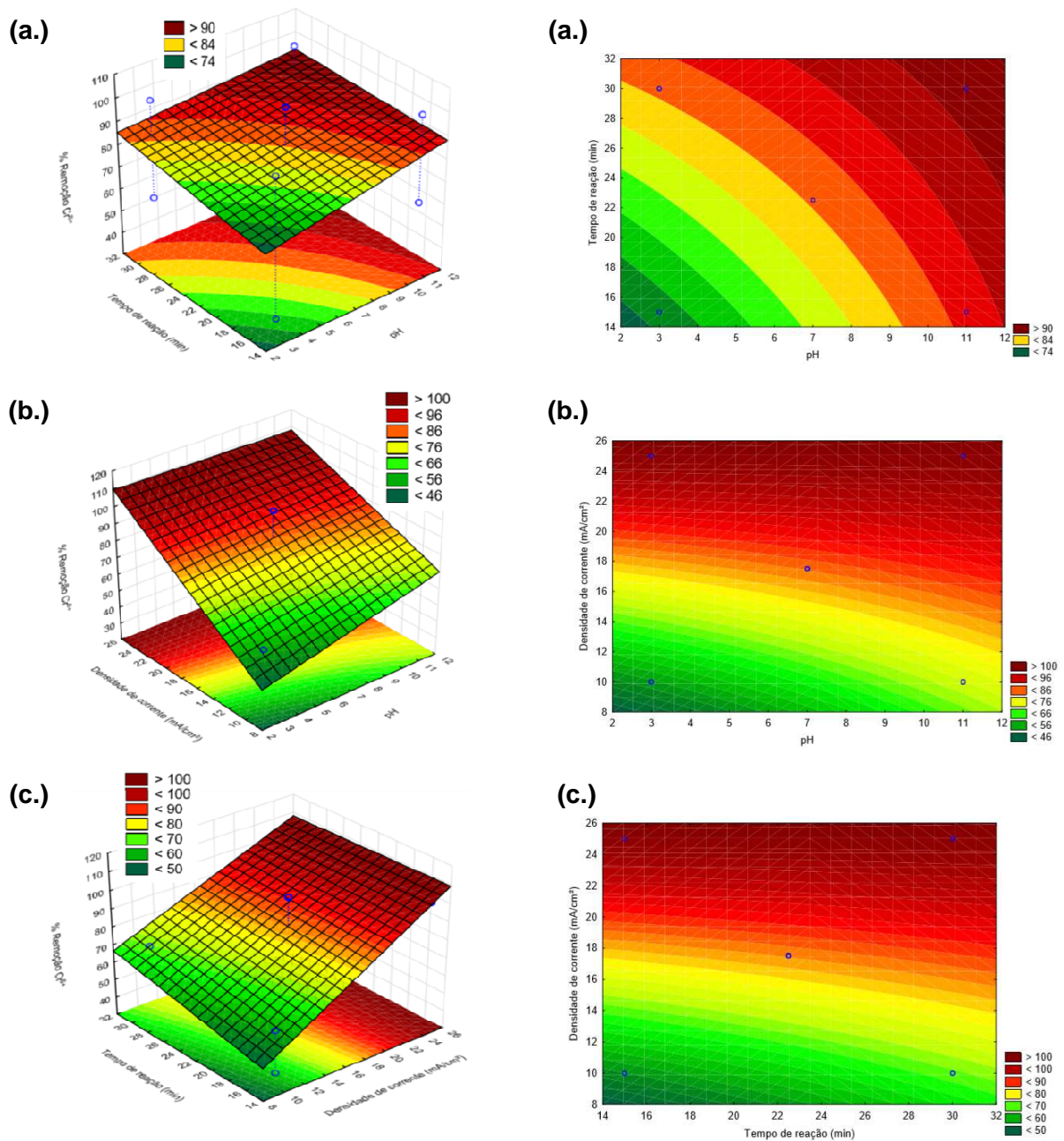
$$\% \text{ Remoção } \text{Cr}^{6+} = 66,47 + 5,95\text{pH} + 2,27T + 8,16\text{DC} - 0,05\text{pH}.T - 0,15\text{pH}.DC - 0,01T.DC \quad (18)$$

$$\% \text{ Remoção } \text{Cr}^{3+} = 262,63 + 2,79\text{pH} + 0,69T - 0,04\text{DC} - 0,04\text{pH}.T + 0,02\text{pH}.DC - 0,01T.DC \quad (19)$$

As Equações (18) e (19) apresentaram valores positivos para os coeficientes relativos às variáveis pH e tempo, demonstrando que maiores remoções de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  são alcançadas em valores de pH e T elevados. Quanto à variável densidade de corrente, verificaram-se coeficientes com valor positivo para a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  e negativo para  $\text{Cr}^{3+}$ . Isso indica que para a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  é necessária a aplicação de uma alta DC, ao contrário do que ocorre na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ , que demanda uma DC mais baixa. Dessa forma, considerando que os coeficientes das equações relacionam-se ao efeito de cada variável avaliada, as conclusões estão de acordo com os resultados apresentados nos gráficos de Pareto. Na Figura 12 são

apresentadas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno, referentes à Equação (18), para a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ . Nesses gráficos foram consideradas todas as interações possíveis entre as variáveis (pHxT, pHxDC e TxDC).

Figura 12 – Superfícies de resposta e contorno para % remoção  $\text{Cr}^{6+}$ .  
(a.) pHxT; (b.) pHxDC; (c.) TxDC.



Fonte: Obtido através do software STATISTICA (2019).

As superfícies de resposta e os gráficos de contorno apresentados na Figura 12 corroboram os resultados sugeridos pelo gráfico de Pareto para o  $\text{Cr}^{6+}$ . Na interação pHxT, observa-se a elevação nos percentuais de remoção em pH básico e em maiores tempos de reação. A interação pHxDC indica que a maior remoção da espécie ocorreu em DC elevadas e que o pH não aumentou significativamente a eficiência de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ . Nesse caso, podem ser atingidas remoções máximas tanto em pH ácido, neutro ou básico, porém em pH básico atinge-se a remoção total em densidades de corrente ligeiramente inferiores, como pode ser observado em pH 3, onde é necessária uma DC de aproximadamente 22 mA/cm<sup>2</sup> para a obtenção da remoção de 100% de  $\text{Cr}^{6+}$  e em pH 11, onde obtêm-se o mesmo percentual de remoção em uma DC de aproximadamente 21 mA/cm<sup>2</sup>. Comportamentos similares referentes às interações pHxT e pHxDC, foram observados, respectivamente, nos estudos de Pan et al. (2016) e Hamdan e El-Naas (2014).

A interação TxDC indica que o aumento dos percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  ocorreu com o incremento dos valores de DC e que a elevação dos valores de T não aumentou significativamente as eficiências de remoção. Entretanto, observa-se que em tempos de reação elevados atinge-se uma remoção máxima de  $\text{Cr}^{6+}$  em densidades de corrente ligeiramente inferiores. Resultado similar foi obtido por Bhatti et al. (2017), Li et al. (2018) e Khan et al. (2019), no que se refere às variáveis DC/T, DC/T e DC respectivamente.

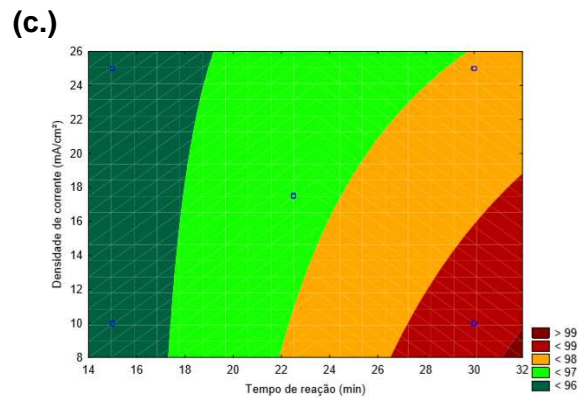
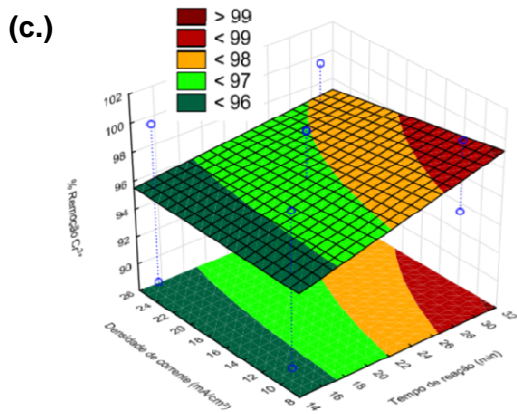
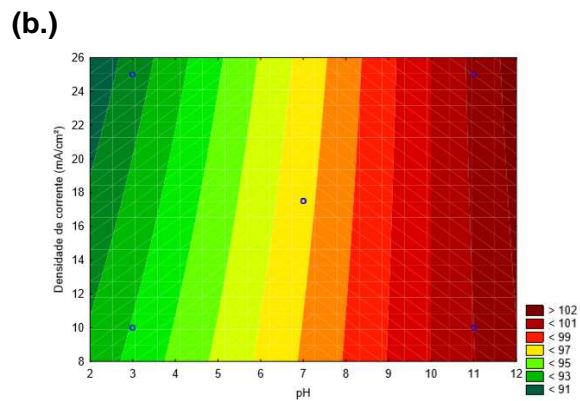
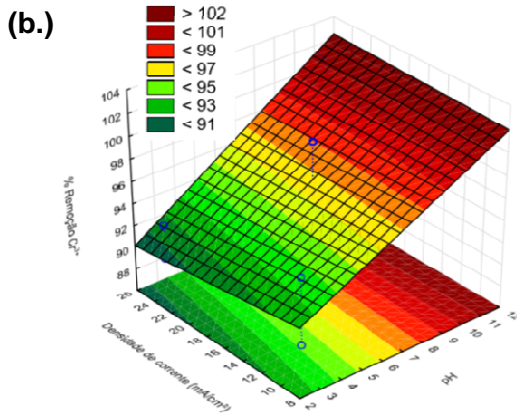
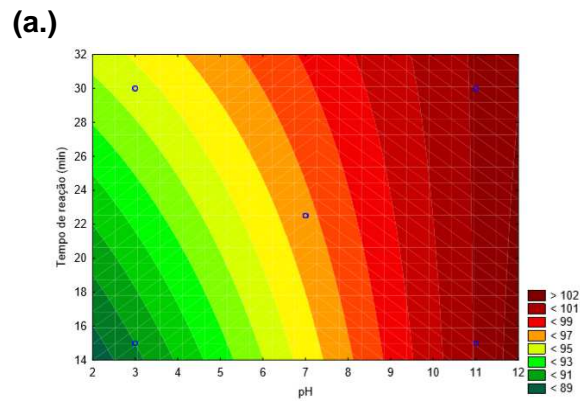
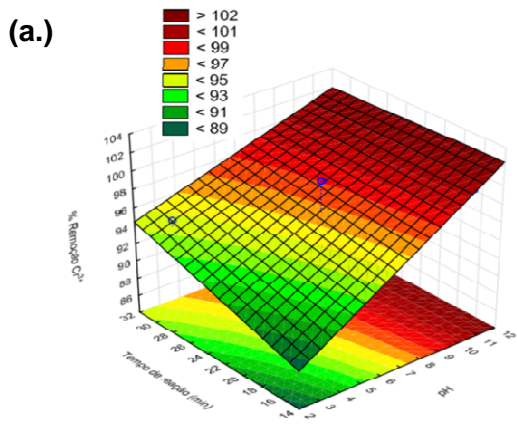
Assim, a análise das interações pHxT, pHxDC e TxDC sugere que a eficiência de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  depende fortemente da densidade de corrente aplicada ao sistema, de modo que em valores de DC elevados, podem ser adotados valores de pH e T ligeiramente inferiores aos escolhidos nos ensaios realizados nesse estudo, com remoções de  $\text{Cr}^{6+}$  similares.

O fato de terem sido obtidas remoções máximas nos ensaios 9 a 11 (relativos à triplicata do ponto central), realizados em densidade de corrente e tempo de reação intermediários, indica que aos 22,5 minutos de reação o sistema atinge o ponto máximo de remoção de contaminantes, considerando a densidade de corrente aplicada de 17,5 mA/cm<sup>2</sup>. Em valores superiores ao tempo ideal, a eficiência de remoção de poluentes permanece constante (como foi observado a partir dos resultados dos ensaios 6 e 8), pois o meio contém quantidade suficiente de flocos de coagulantes disponíveis para remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  (CAN et al., 2014; AL-QODAH e AL-SHANNAG, 2017).



A Figura 13 apresenta as superfícies de resposta e os gráficos de contorno para a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ , referentes à Equação (19). Novamente foram consideradas todas as interações possíveis entre as variáveis (pHxT, pHxDC e TxDC).

Figura 13 – Superfícies de resposta e contorno para % remoção  $\text{Cr}^{3+}$ .  
(a.) pHxT; (b.) pHxDC; (c.) TxDC.



Fonte: Obtido através do software STATISTICA (2019).

Conforme pode ser observado, a Figura 13 confirma os resultados apresentados no gráfico de Pareto para o  $\text{Cr}^{3+}$ . Na interação pHxT, verifica-se o aumento dos percentuais de remoção à medida que o pH é elevado. Em contrapartida, o aumento do tempo de reação não promove um incremento significativo na eficiência de remoção, ainda que os gráficos sugiram que em valores de T superiores seja possível obter a remoção total de  $\text{Cr}^{3+}$  em pHs levemente inferiores. Isso ocorre, por exemplo, ao compararmos os percentuais de remoção obtidos aos 15 minutos de reação (quando se verifica a remoção máxima de  $\text{Cr}^{3+}$  em pH próximo de 10) e aos 30 minutos de tratamento (quando o mesmo nível de remoção é alcançado em um pH próximo a 9,7).

A interação pHxDC indica a tendência do aumento dos percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  na faixa de pH neutro a básico (7 a 11). Entretanto, os gráficos sugerem que a elevação dos níveis de DC não promove o aumento expressivo da eficiência de remoção. Na interação TxDC observa-se que em tempos de reação superiores e em densidades de corrente baixas há o aumento da eficiência de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ . Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Al-Shannag et al. (2015) e Oden e Sari-Erkan (2018), no que se refere às variáveis pH e pH/DC/T, respectivamente.

Considerando-se o conjunto de resultados obtidos, acredita-se que a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  é fortemente influenciada pelo pH inicial do meio, sendo observados percentuais de remoção consideráveis em valores de pH neutro a básico. De um modo geral, as variáveis T e DC não promoveram o aumento significativo da eficiência dos percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ . O fato de terem sido obtidas remoções máximas de  $\text{Cr}^{3+}$  em pH neutro a básico demonstra a necessidade do ajuste do pH inicial do efluente galvânico (originalmente ácido) para essa faixa de pH, exigindo um maior volume de reagente para neutralização (NaOH) e impactando no custo operacional do tratamento.

Os elevados percentuais de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos nesse estudo (em pH 7 e 11) podem ser justificados pela ação dos coagulantes produzidos durante o tratamento (especialmente o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que dentre os coagulantes formados apresenta a maior densidade de carga - conforme item 2.4.1.1), que favorecem a precipitação do  $\text{Cr}^{3+}$  sob a forma de hidróxido metálico. A remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  observada experimentalmente também pode ter ocorrido através da possível reação entre o  $\text{Cr}^{3+}$  e os íons  $\text{OH}^-$  liberados do cátodo, conforme teoria apoiada por

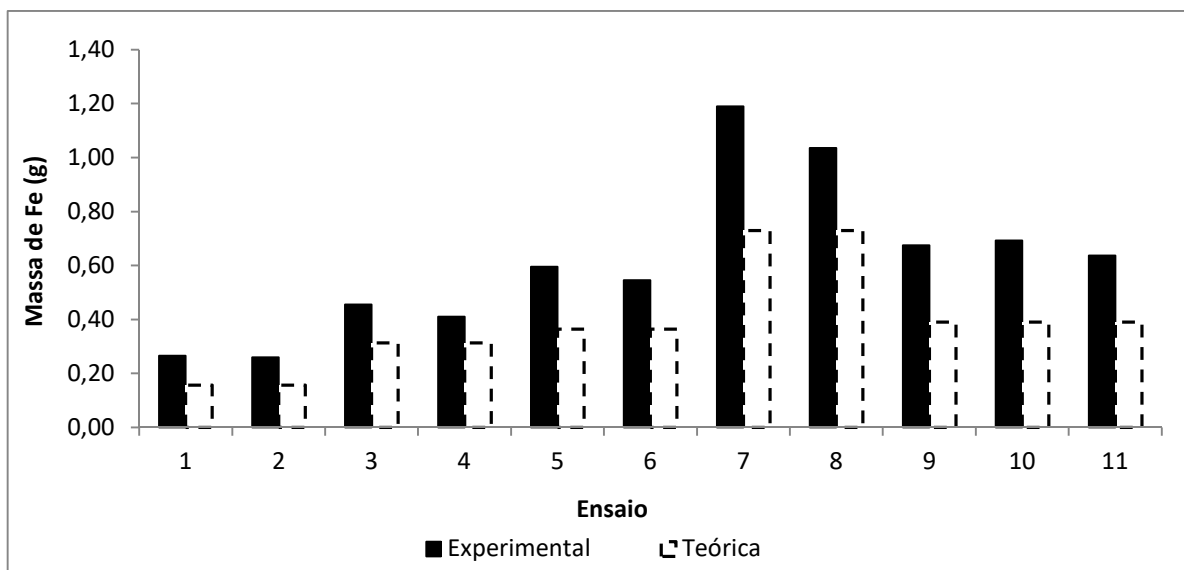


Heidmann e Calmano (2007) e Mukhopadhyay et al. (2007). Conforme esses autores, parte dos íons  $\text{OH}^-$  não reage com o ferro liberado dos ânodos, permanecendo disponíveis em solução para a reação com o  $\text{Cr}^{3+}$ , precipitando posteriormente sob a forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

#### 4.2.2 Desgaste dos ânodos

A Figura 14 apresenta o comparativo entre as massas experimentais de ferro desprendidas dos ânodos durante os ensaios de eletrocoagulação e as massas teóricas calculadas através da Equação (7). O detalhamento das massas dos ânodos antes e após os ensaios de eletrocoagulação estão listados no Apêndice C.

Figura 14 – Massas experimentais e teóricas de ferro desprendidas dos ânodos durante os ensaios de eletrocoagulação.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados relativos às massas experimentais de ferro indicam que quando comparados os ensaios realizados em pH ácido (ensaios 1, 3, 5 e 7) e alcalino (2, 4, 6 e 8) há um leve aumento no desprendimento de ferro dos ânodos em meio ácido. De acordo com Kobya et al. (2017), o consumo em excesso dos eletrodos de ferro pode ser ocasionado devido à hidrólise química do cátodo e/ou ao fenômeno conhecido como “corrosão por *pitting*”. Esse fenômeno causa a perda de ferro metálico (através da corrosão da superfície do ânodo), levando a erros de cálculo, já

que a massa perdida na corrosão é incluída no cálculo do metal desprendido no processo eletroquímico (KOBYA et al., 2017).

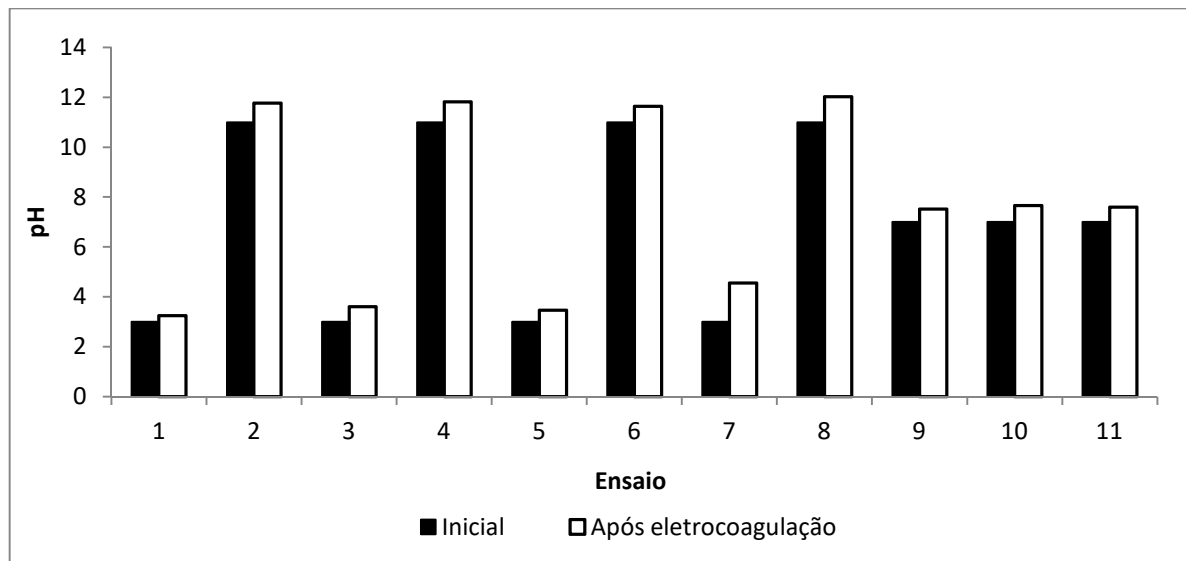
Os parâmetros densidade de corrente e tempo de reação também exercem influência no desgaste dos ânodos. Através dos resultados apresentados na Figura 14, constata-se que há um aumento das massas de ferro liberadas para o meio aquoso à medida que a densidade de corrente aplicada ao sistema e o tempo de reação são aumentados. Nota-se também que a elevação nos tempos de reação promove um maior desprendimento de ferro dos ânodos, mesmo com a aplicação de uma densidade de corrente intermediária, como ocorreu nos ensaios 9, 10 e 11 (realizados com densidade de corrente de  $17,5 \text{ mA/cm}^2$  por 22,5 minutos).

A comparação entre as massas experimentais e teóricas de ferro liberadas dos ânodos durante a eletrocoagulação evidencia que, independentemente do ensaio avaliado, o valor experimental de ferro desprendido foi superior ao teórico. A justificativa para esse comportamento do sistema está relacionada ao fato de que além da perda teórica calculada através da lei de Faraday (Equação 7), ocorre uma perda química, devido ao ataque químico sofrido pelo cátodo, através da ação dos íons hidroxila gerados durante a redução da água (MENESES et al., 2012). Essa tendência foi observada por outros autores que efetuaram ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de ferro (MOURA, 2015; KOBYA et al., 2011).

#### *4.2.3 Considerações sobre a evolução do pH, condutividade e temperatura durante os ensaios de eletrocoagulação*

A Figura 15 apresenta as variações relativas aos valores de pH das amostras de efluente, observadas antes e após a realização dos ensaios de eletrocoagulação. Os resultados apresentados evidenciam que os valores de pH inicial das amostras sofreram elevações moderadas em todos os ensaios de eletrocoagulação realizados. Em pH inicial ácido (ensaios 1, 3, 5 e 7) a variação mais acentuada foi observada no ensaio 7, realizado com a aplicação de  $25 \text{ mA/cm}^2$  por 30 minutos, onde verificou-se o aumento do pH de 3 para 4,55 ao término do tratamento. Em pH básico (ensaios 2, 4, 6 e 8), a amostra relativa ao ensaio 8 ( $25 \text{ mA/cm}^2$ ; 30 minutos) foi a que apresentou maior variação entre pH inicial e final (de pH 11 para 12,02 após a eletrocoagulação). Em pH neutro (ensaios 9 a 11), a média dos valores de pH final foi  $7,59 \pm 0,07$ .

Figura 15 – Comparativo dos valores iniciais e finais de pH das amostras de efluente eletrocoagulado.



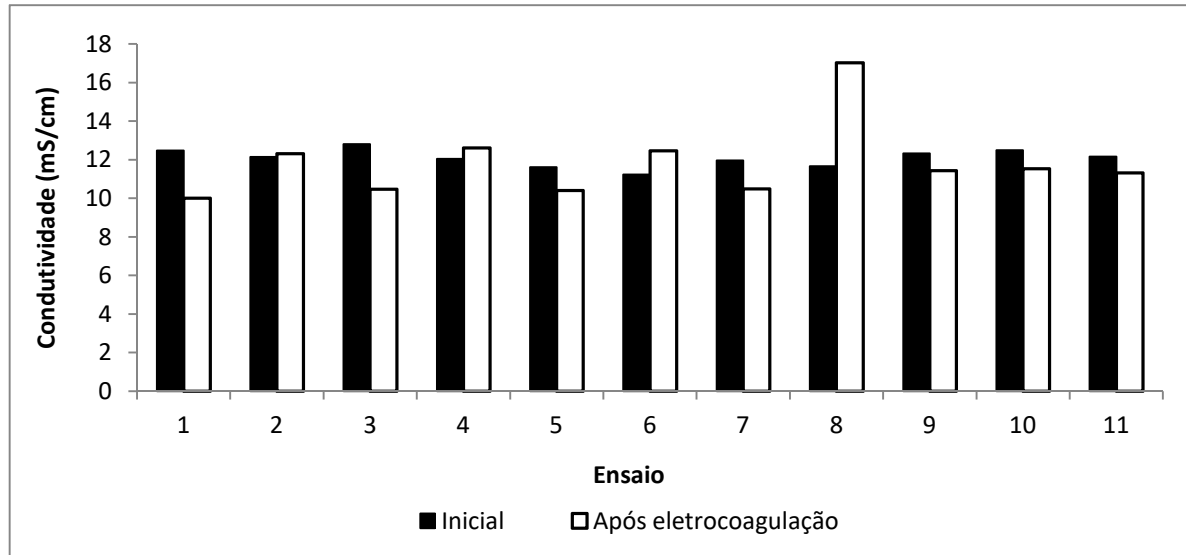
Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme Mansoorian, Mahvi e Jafari (2014), mudanças no valor de pH durante o processo de eletrocoagulação são influenciadas pelo tipo/material de eletrodo utilizado e pH inicial do efluente. Nesse sentido, a utilização de eletrodos de ferro implica na elevação (em maior ou menor grau) dos valores de pH inicial ácidos ( $\text{pH} < 7$ ), devido à evolução do gás  $\text{H}_2$  e geração de íons  $\text{OH}^-$  nos cátodos (DERMENTZIS et al., 2011; HAKIZIMANA et al., 2017; YAVUZ, 2018). Em pH inicial alcalino ( $\text{pH} > 8$ ) não são observadas elevações significativas, pois ocorre o consumo dos íons  $\text{OH}^-$  por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , formando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (DERMENTZIS et al., 2011). Em meio neutro verificam-se pequenos aumentos no pH inicial, ocasionados também pela produção de íons  $\text{OH}^-$  no cátodo e pela capacidade tampão desse pH (SILLANPÄÄ e SHESTAKOVA, 2017).

O fato de as elevações de pH mais significativas terem sido obtidas no valor mais alto de densidade de corrente testado indicam que provavelmente a geração de íons  $\text{OH}^-$  nos cátodos foi superior à concentração consumida pelos íons de ferro para formação dos agentes coagulantes, conforme foi apontado nos estudos de Mollah et al., 2001 e Vepsäläinen et al., 2011. Elevações moderadas do pH inicial com o aumento dos valores de densidade de corrente também foram identificadas nos estudos de Souza (2012), Lekhlif et al. (2014) e Ribeiro (2017).

A evolução da condutividade inicial e final durante os ensaios de eletrocoagulação é apresentada na Figura 16.

Figura 16 – Comparativo dos valores iniciais e finais de condutividade das amostras de efluente eletrocoagulado.



Fonte: Autoria própria (2019).

Reduções entre os valores iniciais e finais de condutividade foram observadas nos ensaios 1, 3, 5, 7, realizados em pH 3, com densidades de corrente e tempos de reação variados (10 e 25 mA/cm<sup>2</sup>/15 e 30 minutos, respectivamente) e nos experimentos 9, 10, 11, relativos à triplicata do ponto central (pH 7; 17,5 mA/cm<sup>2</sup>; 22,5 minutos). Nos ensaios realizados em pH ácido, a maior redução no valor de condutividade ocorreu no ensaio 1 (de 12,48 para 10,00 mS/cm), enquanto que nos ensaios referentes à triplicata do ponto central, observou-se uma variação média de  $12,33 \pm 0,17$  a  $11,43 \pm 0,11$  mS/cm. Em contrapartida, nos ensaios 2, 4, 6 e 8, efetuados em pH 11 e em densidades de corrente e tempos de reação variáveis (10 e 25 mA/cm<sup>2</sup>/15 e 30 minutos, respectivamente) foram verificadas elevações entre os valores iniciais e finais de condutividade. Entre esses ensaios, o aumento mais pronunciado ocorreu após a execução do ensaio 8 (de 11,67 para 17,03 mS/cm).

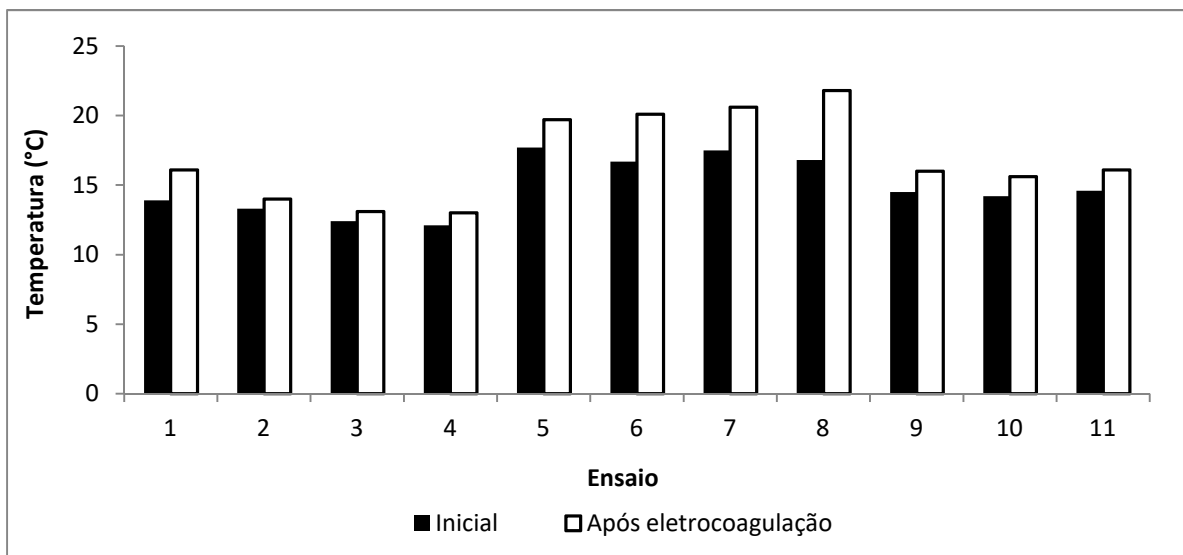
A condutividade é um parâmetro diretamente proporcional à presença de íons em solução. Portanto, os declínios entre os valores iniciais e finais de condutividade observados em pH ácido e neutro podem ser atribuídos a diminuição da quantidade

de íons e/ou espécies monoméricas de ferro dissolvidas no meio aquoso (FERREIRA, 2006). Com relação ao aumento da condutividade em pH básico, deve-se considerar o efeito da adição de NaOH ao meio aquoso, para ajuste do pH inicial de trabalho. O NaOH adicionado ao efluente fornece íons à solução, através da dissociação da molécula. O ajuste do pH original do efluente (pH 2,70) para pH alcalino (pH 11) demanda um volume de NaOH mais elevado quando comparado ao necessário para ajuste do pH ácido (pH 3) e neutro (pH 7), o que justifica a maior presença de íons em solução, e conseqüentemente, em uma condutividade elevada, observada em pH alcalino.

O aumento da condutividade final observado no ensaio 8 (pH 11, 25 mA/cm<sup>2</sup> e 30 minutos) pode ter relação, além dos fatores já mencionados, ao incremento na taxa de desprendimento de íons de ferro dos ânodos, proporcionada pela elevada densidade de corrente aplicada ao sistema. Resultados similares aos obtidos nesse estudo foram verificados por Zarei et al. (2018) e Afsharnia e Saeidi (2018).

Na Figura 17 são apresentadas as variações na temperatura do efluente galvânico, antes e após o tratamento de eletrocoagulação.

Figura 17 – Comparativo da temperatura inicial e final das amostras de efluente eletrocoagulado.



Fonte: Autoria própria (2019).

As medições de temperatura avaliadas foram realizadas no inverno, quando da execução dos ensaios de eletrocoagulação. No período da realização dos testes (16

a 29 de julho) a temperatura ambiente variou de 9 a 15 °C, o que se refletiu na temperatura inicial do efluente, que por estar acondicionado à T ambiente, manteve-se de um pouco acima desses valores.

Os dados apresentados na Figura 17 indicam elevações na temperatura final do efluente tratado, independentemente do ensaio e da condição experimental considerada. De um modo geral, observou-se que quando a densidade de corrente aplicada era baixa (10 mA/cm<sup>2</sup> - ensaios 1 a 4), a temperatura final do efluente com pH inicial ácido foi maior ou igual que a do efluente com pH inicial alcalino. À medida que a densidade de corrente aplicada foi elevada (25 mA/cm<sup>2</sup> - ensaios 5 a 8), verificou-se o comportamento inverso, com as maiores temperaturas finais observadas em pH alcalino. Identificou-se também o aumento da temperatura final do efluente em tempos de reação superiores (30 minutos – ensaios 3, 4, 7 e 8), independentemente do pH inicial analisado.

O aumento da temperatura final observado experimentalmente deve-se às reações eletrolíticas que se desenvolvem durante a eletrocoagulação e que dependem do tempo de reação, tipo de eletrodo utilizado e potencial elétrico aplicado (DEGHLES, 2019). Conforme Daneshvar et al. (2004) e Ferreira (2006), o aumento da temperatura da solução é benéfico e contribui para o acréscimo da eficiência de remoção, ocasionado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos, o que facilita a colisão deles com o coagulante formado. Resultados similares aos obtidos nesse estudo foram observados por Gluszczak (2018), Zarei et al. (2018), Afsharnia e Saeidi (2018) e Deghles (2019).

#### *4.2.4 Determinação da condição ideal para execução dos ensaios de eletrocoagulação*

A Figura 18 apresenta o aspecto das amostras de efluente galvânico após a realização dos ensaios de eletrocoagulação e da remoção do lodo gerado (sedimentação e posterior filtração do sobrenadante).

Figura 18 – Aspecto das amostras de efluente tratado via eletrocoagulação, nas diferentes condições experimentais avaliadas.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Tabela 8 são elencadas as condições experimentais onde foram alcançados os percentuais de remoção máximos dos metais  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , as concentrações iniciais e finais desses metais e os respectivos ensaios de eletrocoagulação onde foram obtidos esses resultados.

Tabela 8 – Síntese dos resultados obtidos para o  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  após os tratamentos propostos.

Metal	Concentração no efluente bruto (mg/L)	Concentração após tratamento (mg/L)	Remoção máxima (%)	Ensaio
$\text{Cr}^{6+}$	188,01	0,05 a 0,00	99,97 a 100,00	6, 7, 8, 9, 10, 11
$\text{Cr}^{3+}$	4801,41	< 0,40	99,99	6, 8, 9, 10, 11

Fonte: Autoria própria (2019).

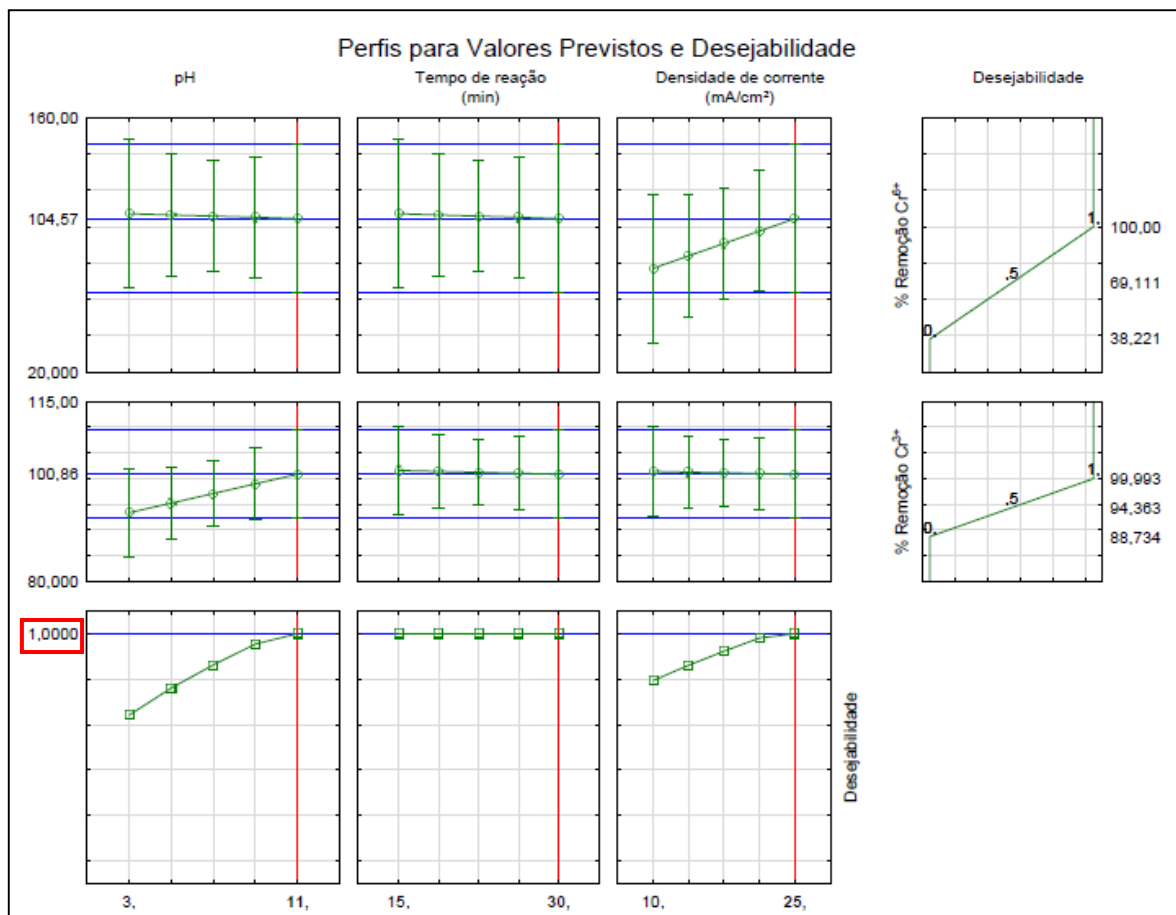
A partir das informações presentes na Tabela 8, verifica-se que os percentuais de remoção máximos de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram obtidos em diferentes ensaios de eletrocoagulação, executados em condições experimentais distintas. Nota-se que, na maioria dos casos, as remoções máximas dos metais analisados ocorreram em pH neutro ou básico. Os percentuais de remoção máximos observados para ambas espécies de cromo exigiram uma densidade de corrente mínima de  $17,5 \text{ mA/cm}^2$ . Com relação ao tempo de reação, foram obtidas remoções máximas de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  após 15 minutos de tratamento.

Considerando esses aspectos, a escolha dos valores ideais de pH, tempo de reação e densidade de corrente a serem aplicados no tratamento para remoção

simultânea dos contaminantes foi baseada nos ensaios 6, 8, 9, 10 e 11 que aparecem entre os quais foram obtidas as remoções máximas das duas espécies de cromo avaliadas. As condições experimentais desses ensaios (dados apresentados na Tabela 8) foram as seguintes: o ensaio 6 foi conduzido em pH 11, pelo período de 15 minutos e em densidade de corrente de 25 mA/cm<sup>2</sup>, enquanto que o ensaio 8 desenvolveu-se nos mesmos valores de pH e densidade de corrente, porém pelo tempo total de 30 minutos. Os ensaios 9, 10 e 11 (relativos à triplicata do ponto central), foram realizados em pH 7, tempo de reação de 22,5 minutos e densidade de corrente de 17,5 mA/cm<sup>2</sup>.

A confirmação estatística da condição ideal (relativa aos valores de pH, T e DC) a ser aplicada nos ensaios de eletrocoagulação foi realizada através da função *desirability*, disponível no software Statistica® 10.0, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Análise da condição ideal do processo de eletrocoagulação para remoção dos metais Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> através da função *desirability*.



Fonte: Obtido através do software STATISTICA (2019).



Na análise da condição ideal para condução do processo de eletrocoagulação foram considerados os percentuais de remoção mínimos, máximos e do ponto central obtidos experimentalmente para as espécies avaliadas. A análise forneceu uma função global com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 1,000 (indicado em vermelho na Figura 19), demonstrando que a resposta do sistema foi muito desejável. A condição ideal para os ensaios de eletrocoagulação, identificada a partir da função global, foi a seguinte: pH inicial igual a 11; tempo de reação de 30 minutos; e densidade de corrente de 25 mA/cm<sup>2</sup>. Essa condição experimental, apontada como ideal na função *desirability*, equivale ao ensaio 8 executado nesse estudo.

Entretanto, ao comparar o resultado ideal indicado estatisticamente e os percentuais de remoção obtidos experimentalmente, nota-se que as remoções das espécies Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> foram idênticas em pH 7 e 11; tempo de reação de 15, 22,5 e 30 minutos; e densidade de corrente de 17,5 e 25 mA/cm<sup>2</sup> (parâmetros operacionais aplicados nos ensaios 6, 8, 9, 10 e 11). Nesse contexto, a escolha da condição experimental ideal a ser empregada no tratamento deve ser baseada em uma análise prévia de custo-benefício, que considere os custos operacionais envolvidos no processo (apresentados no item 4.2.4.1).

#### 4.2.4.1 Estimativa preliminar dos custos operacionais das condições experimentais ideais

A Tabela 9 apresenta a listagem dos custos relacionados à energia elétrica e compra de chapas de ferro e de hidróxido de sódio (para ajuste do pH inicial do efluente), que serviram como base para o cálculo da estimativa preliminar dos custos operacionais referentes às condições experimentais ideais (Tabela 10). A estimativa dos custos operacionais de todos os ensaios realizados é detalhada no Apêndice D.

Tabela 9 – Custo da energia elétrica, chapas de ferro e hidróxido de sódio.

<b>Item</b>	<b>Preço</b>
<b>Energia elétrica (R\$/KWh)</b>	0,52
<b>Chapas de ferro (R\$/Kg)</b>	5,50
<b>Hidróxido de sódio/soda cáustica (R\$/Kg)</b>	2,75

Fonte: ANEEL (2019); SOLOSTOCKS (2019).

Tabela 10 – Custo operacional do tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluente galvânico bruto via eletrocoagulação (considerando ou não o custo relacionado ao uso de NaOH).

Ensaio	Consumo ânodos de ferro (Kg/m <sup>3</sup> )	Consumo energia elétrica (kWh/m <sup>3</sup> )	Custo compra chapa de ferro (R\$/Kg)	Custo energia elétrica (R\$/kWh)	Custo NaOH (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo operacional total (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo operacional total + NaOH (R\$/m <sup>3</sup> )
6	0,57	1,47	5,50	0,52	6,95	3,92	10,87
8	1,09	2,95	5,50	0,52	6,95	7,51	14,46
9	0,71	1,13	5,50	0,52	4,63	<b>4,49</b>	<b>9,12</b>
10	0,73	1,13	5,50	0,52	4,63	<b>4,59</b>	<b>9,22</b>
11	0,67	1,13	5,50	0,52	4,63	<b>4,27</b>	<b>8,90</b>

Fonte: Autoria própria (2019).

A análise preliminar dos custos operacionais dos ensaios onde foram obtidas as remoções máximas de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> indica que dentre as condições consideradas ideais, o menor custo operacional corresponde aos ensaios 9, 10 e 11, referentes à triplicata do ponto central. O custo operacional médio desses ensaios foi de R\$ 4,45 ± 0,17 e R\$ 9,08 ± 0,17, sendo que no valor mais elevado incluiu-se o custo com o hidróxido de sódio utilizado no ajuste de pH.

Dentre os valores que compõem o custo operacional total, nota-se que o reagente químico utilizado nos ajustes de pH inicial do efluente (NaOH) representa de 48,1 a 63,9% do custo total do tratamento realizado em pH alcalino e de 50,2 a 52,1% do custo da eletrocoagulação efetuada em pH neutro. Apesar de compor uma parcela substancial do custo operacional total do processo, o ajuste do pH inicial do efluente se faz necessário, visto que em pH ácido (pH 3) não foi possível remover muitos dos metais ali contidos, como é o caso do cromo (Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup>), cobre, ferro e níquel, por exemplo (conforme detalhamento dos resultados apresentado no Apêndice B).

A título de comparação, os custos operacionais relacionados ao tratamento convencional<sup>1</sup> de 1m<sup>3</sup> de efluente galvânico de cromo concentrado variam entre R\$ 110,00 a 143,13 (ARAÚJO, 2012; VALENZUELA, 2008), enquanto que o custo médio de tratamento via eletrocoagulação (nas condições ideais e incluindo os custos com a aquisição de hidróxido de sódio) é de R\$ 9,08. Não foram

<sup>1</sup> Envolve os tratamentos de redução do Cr<sup>6+</sup>, coagulação-floculação e posterior precipitação química dos contaminantes.

contemplados na análise os custos relativos ao descarte do lodo gerado no processo.

Os custos operacionais evidenciam que o processo de eletrocoagulação é notoriamente mais econômico quando comparado ao método convencional de tratamento, e possibilita uma redução de 91,7 a 93,7% do custo operacional relacionado ao tratamento do efluente galvânico concentrado. A redução do custo total do tratamento deve-se principalmente ao fato de que a eletrocoagulação promove a geração de espécies coagulantes *in situ* a partir da oxidação dos ânodos metálicos, da redução do cátodo e da reação de hidrólise da água. Nesse processo, a demanda por reagentes químicos é reduzida, podendo envolver a adição de hidróxido de sódio e/ou ácido sulfúrico para ajuste do pH inicial de trabalho e a aplicação de sais (como o cloreto de sódio) para aumento da condutividade inicial, caso seja necessário. O método convencional de tratamento envolve a utilização de elevadas quantidades e volumes de reagentes químicos diversos (como cal hidratada, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, hipoclorito e metabissulfito de sódio, cloreto férrico, polímeros aniônicos, entre outros), o que se converte em um custo operacional mais elevado.

Considerando-se os aspectos discutidos, acredita-se que a eletrocoagulação apresenta-se como uma alternativa eficaz e economicamente viável para o tratamento de efluentes galvânicos concentrados, uma vez que foram obtidos elevados percentuais de remoção de metais pesados a um custo operacional reduzido.

### **4.3 Caracterização do efluente tratado, do lodo gerado e comparativo com a legislação vigente – Etapa 3**

A Tabela 11 apresenta a caracterização do efluente tratado a partir da condição experimental identificada como ideal nas análises (ensaios 9, 10 e 11). Como essa condição corresponde à triplicata do ponto central, optou-se por apresentar os resultados a partir da média das concentrações dos metais/elementos químicos identificados no efluente tratado e seu respectivo desvio padrão.

Tabela 11 – Caracterização do efluente tratado e avaliação dos resultados quanto ao atendimento (ou não) dos limites máximos previstos nas legislações nacional e estadual.

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente tratado (Ensaio 9, 10 e 11)	Res. CONAMA 430/2011 <sup>1</sup>	Res. CONSEMA 355/2017 <sup>1</sup>
Alumínio total (mg/L)	16,29	1,37 ± 0,67	n.e.	Atende
Arsênio (mg/L)	< 2,00	< 2,00 ± 0,00	Não atende	Não atende
Bário total (mg/L)	4,48	0,87 ± 0,25	Atende	Atende
Cádmio total (mg/L)	0,47	< 0,20 ± 0,00	Atende	Não atende
Cálcio total (mg/L)	336,77	265,31 ± 106,77	n.e.	n.e.
Chumbo total (mg/L)	2,15	< 2,00 ± 0,00	Não atende	Não atende
Cobalto total (mg/L)	1,51	< 0,40 ± 0,00	n.e.	Atende
Cobre total (mg/L)	25,29	< 0,60 ± 0,00	Atende	Não atende
Condutividade (mS/cm)	12,54	11,43 ± 0,11	n.e.	n.e.
Cromo Hexavalente (mg/L)	188,00	0,03 ± 0,02	Atende	Atende
Cromo total (mg/L)	4989,42	< 0,40 ± 0,00	n.e.	Atende
Cromo trivalente (mg/L)	4801,42	0,37 ± 0,02	Atende	n.e.
Enxofre total (mg/L)	177,92	139,58 ± 63,14	n.e.	n.e.
Ferro total (mg/L)	3085,79	< 4,00 ± 0,00	Atende	Atende
Fósforo total (mg/L)	6,33	2,51 ± 3,48	n.e.	n.e.
Magnésio total (mg/L)	283,48	139,79 ± 2,36	n.e.	n.e.
Manganês total (mg/L)	130,65	< 4,00 ± 0,00	Não atende	Não atende
Níquel total (mg/L)	3560,09	0,45 ± 0,09	Atende	Atende
pH	2,70	7,59 ± 0,07	Atende	Atende
Potássio total (mg/L)	4,95	26,06 ± 3,37	n.e.	n.e.
Selênio (mg/L)	< 4,00	< 4,00 ± 0,00	Não atende	Não atende
Sódio total (mg/L)	448,88	1934,16 ± 66,07	n.e.	n.e.
Temperatura (°C)	13,10	15,9 ± 0,26	Atende	Atende
Turbidez (NTU)	205,00	3,64 ± 1,29	n.e.	n.e.
Vanádio total (mg/L)	< 0,20	< 0,20 ± 0,00	n.e.	Atende
Zinco total (mg/L)	14,21	< 2,00 ± 0,00	Atende	Atende

n.e.: Não especificado.

<sup>1</sup>As concentrações máximas de metais pesados para lançamento de efluentes (estabelecidas nas resoluções Conama e Consema) são apresentadas na Tabela 8 (item 4.1).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados da Tabela 11 indicam que a eletrocoagulação foi um processo eficiente na remoção da maioria dos metais e/ou elementos químicos contidos originalmente no efluente galvânico. Além dos resultados obtidos para as espécies de Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> (discutidas no item 4.2), merecem destaque os percentuais de remoção alcançados para os metais níquel (99,99 % ± 0,01), ferro (99,87 % ± 0,00) e manganês (96,94 % ± 0,00), que são condizentes com os resultados obtidos por Krystynik et al. (2019), Bhagawan et al. (2017) e Al-Shannag et al. (2015).

Na condição ótima de tratamento foi possível atender às concentrações máximas para lançamento de efluentes no meio aquático (previstas nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017) para a maioria dos elementos avaliados. As exceções foram o arsênio, chumbo, manganês e selênio, cujas concentrações no efluente tratado foram superiores às previstas em ambas resoluções e os elementos cádmio e cobre, que não atenderam aos limites estabelecidos na Resolução CONSEMA 355/2017. Nota-se também que a eletrocoagulação foi ineficaz na remoção de arsênio, selênio e vanádio, visto que as concentrações iniciais e finais desses elementos no efluente foram iguais.

Uma alternativa para a remoção dos elementos químicos citados seria a execução do processo de eletrocoagulação combinado à precipitação química, uma vez que os metais cádmio, cobre, chumbo e manganês precipitam sob a forma de hidróxidos metálicos em valores de pH elevado (METCALF e EDDY, 2016; KABDAŞLI et al., 2012; MORUZZI e REALI, 2012). A remoção do arsênio e selênio residuais também pode ser realizada via precipitação química, com a adição de sulfetos. Considerando-se que os elementos químicos citados estão presentes no efluente tratado em concentrações reduzidas (de < 0,20 a < 4,00 mg/L), o custo do tratamento complementar seria baixo, visto que demandaria um menor volume de reagentes para ajuste de pH.

Outro aspecto observado na comparação entre o efluente bruto e tratado foi o aumento da concentração dos elementos químicos sódio e potássio (nos ensaios 9, 10 e 11), enxofre e cálcio (no ensaio 11), conforme detalhamento dos resultados dos ensaios de eletrocoagulação, apresentados no Apêndice B. A justificativa para as elevações das concentrações de sódio e enxofre no efluente tratado está centrada na aplicação de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para ajuste do pH inicial antes dos ensaios de eletrocoagulação (pH 2,7 a 7,0).

Como o aumento na concentração de enxofre foi pontual (ocorreu somente no ensaio 11), provavelmente nesse ensaio foi aplicado um volume superior de solução de  $H_2SO_4$  1 mol/L no ajuste de pH. No que concerne à elevação da concentração de potássio, imagina-se que possa ter sido ocasionada por uma eventual contaminação do hidróxido de sódio utilizado para preparo da solução de ajuste de pH, uma vez que o aumento da concentração de potássio foi observado em maior ou menor grau em todos os ensaios realizados (Apêndice B). A presença de cálcio em

concentração superior à verificada no efluente bruto possivelmente foi causada por uma contaminação isolada da amostra, visto que somente ocorreu no ensaio 11.

#### 4.3.1 Caracterização do lodo gerado

A Figura 20 mostra o aspecto do lodo galvânico gerado nas condições operacionais ideais de tratamento (ensaios 9, 10 e 11). Nessas condições foi obtida uma massa média de  $12,67 \pm 0,35$  g de lodo galvânico<sup>2</sup>.

Figura 20 – Aspecto do lodo galvânico referente aos ensaios 9, 10 e 11.



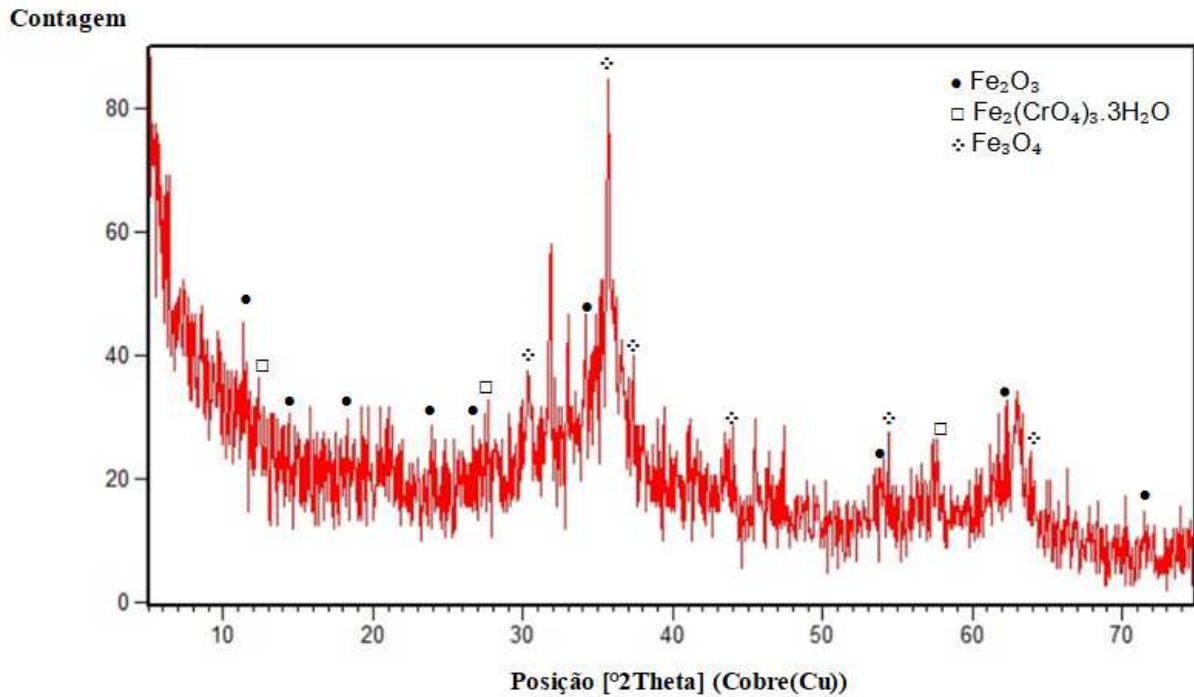
Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 21 é apresentado o difratograma obtido após a análise de DRX da amostra de lodo. A análise do difratograma evidencia que o lodo galvânico gerado nas condições ideais de eletrocoagulação apresentou baixa cristalinidade, com a presença de alguns picos de difração de intensidade reduzida. A baixa cristalinidade parece ser uma característica específica do lodo galvânico proveniente de efluentes reais ou sintéticos, sendo descrita em outros estudos, como os de Chen et al. (2018b), Li et al. (2018) e Xia et al. (2020). Apesar desse aspecto, foi possível identificar a presença de picos de difração característicos do óxido de ferro (III)/maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ( $2\theta = 11,35^\circ, 14,90^\circ, 18,20^\circ, 23,85^\circ, 26,03^\circ, 34,11^\circ, 53,96^\circ, 62,80^\circ$  e  $71,40^\circ$ ), do óxido de ferro (II) e diferro (III)/magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ( $2\theta = 30,40^\circ, 36,06^\circ, 37,97^\circ, 44,06^\circ, 54,47^\circ$  e  $63,92^\circ$ ) e do cromato de ferro (III) trihidratado ( $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ( $2\theta = 12,32^\circ, 28,11^\circ$  e  $58,00^\circ$ ). Esses compostos apresentaram, respectivamente, estruturas cristalinas tetragonal, cúbica e monoclinica e foram indexados às fichas de informações cristalográficas COD 1528612, 9002323 e

<sup>2</sup>As demais massas de lodo galvânico relacionadas aos ensaios de eletrocoagulação 1 a 8 são apresentadas no APÊNDICE E.

2106426 (COD, 2019). Não foram identificados picos de difração característicos do níquel<sup>3</sup>, possivelmente em razão da característica amorfa desse metal na amostra de lodo avaliada.

Figura 21 - Difratoograma obtido para a amostra de lodo galvânico gerado nas condições ideais de tratamento.

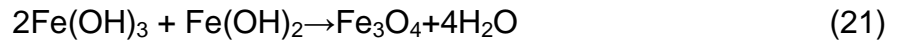


Fonte: Autoria própria (2020).

A presença de compostos de ferro na amostra de lodo é justificada pela elevada concentração inicial do metal no efluente bruto (3085,79 mg/L), pelo percentual de remoção obtido nas condições ideais de tratamento (99,87 %) e devido à contribuição do ferro desprendido dos ânodos durante a eletrocoagulação (apresentada no APÊNDICE C). Outro aspecto observado diz respeito aos compostos de ferro identificados no lodo galvânico analisado no presente estudo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Estes têm sido frequentemente identificados em difratogramas relacionados a lodos obtidos após o tratamento de efluentes de diferentes fontes através da eletrocoagulação com eletrodos de ferro, como nos estudos de Aytac e Un (2018), Hafez et al. (2018) e Fu et al. (2020). A partir das reações de formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Equações (20) e (21)) sugeridas por Moreno-Casillas (2007) e

<sup>3</sup>Metal presente no efluente galvânico bruto em concentração elevada e que foi quase totalmente removido nas condições ideais de tratamento (remoção de 99,99 %  $\pm$  0,01).

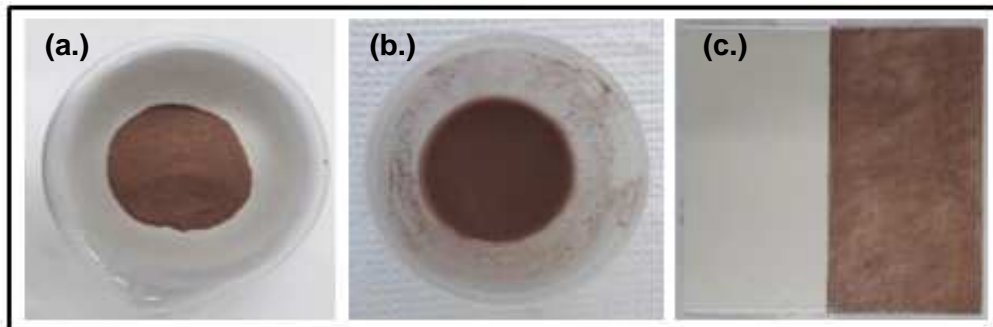
Aytac e Un (2018), pode-se inferir que a remoção de metais contidos no efluente galvanico avaliado no presente estudo ocorreu com a contribuição dos coagulantes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .



#### 4.4 Produção de pigmentos inorgânicos - Etapa 4

A Figura 22 apresenta o aspecto do pigmento calcinado, da mistura de pigmento com esmalte incolor e a coloração final após a aplicação em azulejo. Obteve-se 8,2749 g de pigmento inorgânico marrom a partir de 10 g da mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e lodo galvanico, o que representa uma perda de 17,25 % do material após calcinação.

Figura 22 – Etapas do processo de pigmentação do azulejo: (a.) Pigmento inorgânico, (b.) Mistura de pigmento + esmalte incolor, (c.) Aspecto do azulejo antes e após a aplicação do pigmento.

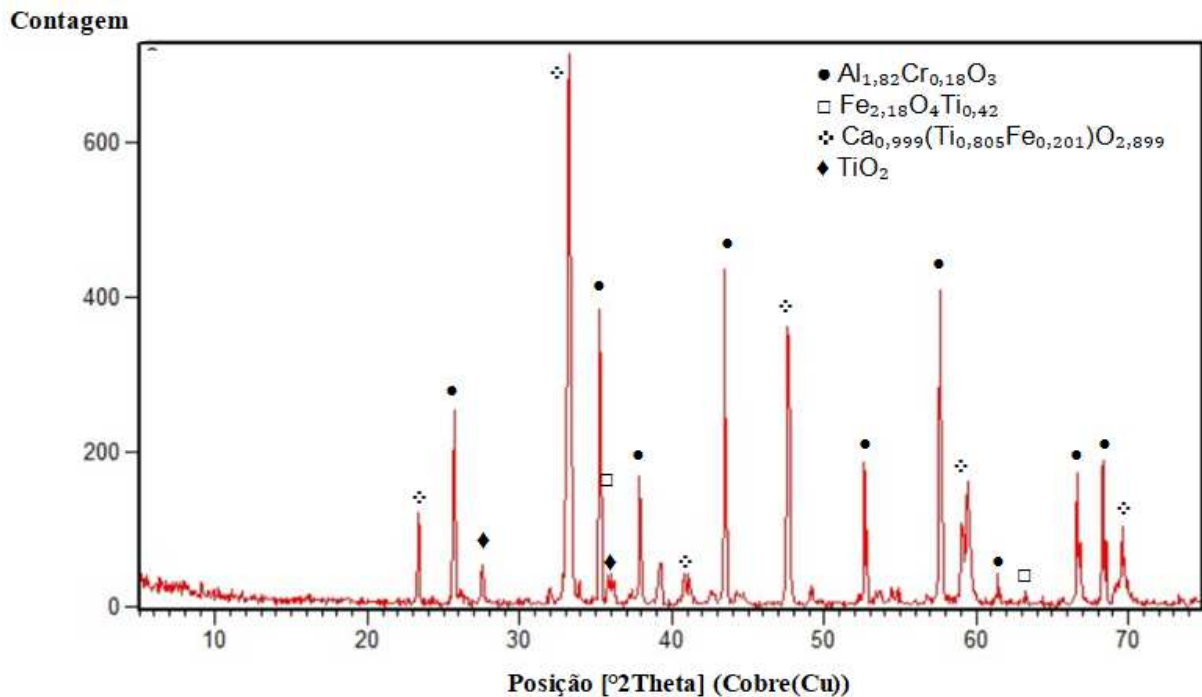


Fonte: Autoria própria (2019).

A mistura de pigmento e esmalte apresentou boa aderência na peça de azulejo, permanecendo intacta mesmo após sucessivas lavagens. Na Figura 23 é apresentado o difratograma obtido para o pigmento inorgânico.



Figura 23 – Difratoograma obtido para o pigmento inorgânico produzido a partir da mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e 10% de lodo galvânico.



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir do difratograma apresentado na Figura 23, verifica-se que o pigmento inorgânico produzido apresenta fases cristalinas associadas aos compostos  $\text{Al}_{1,82}\text{Cr}_{0,18}\text{O}_3$ /coríndon ( $2\theta = 25,62^\circ, 35,21^\circ, 37,85^\circ, 43,42^\circ, 52,64^\circ, 57,59^\circ, 61,35^\circ, 66,64^\circ$  e  $68,31^\circ$ ),  $\text{Ca}_{0,999}(\text{Ti}_{0,805}\text{Fe}_{0,201})\text{O}_{2,899}$  ( $2\theta = 23,30^\circ, 33,17^\circ, 40,68^\circ, 47,59^\circ, 59,04^\circ$  e  $69,57^\circ$ ),  $\text{Fe}_{2,18}\text{O}_4\text{Ti}_{0,42}$ /titanomaghemita ( $2\theta = 35,82^\circ$  e  $63,19^\circ$ ) e  $\text{TiO}_2$  ( $2\theta = 27,48^\circ$  e  $35,98^\circ$ ). Os compostos mencionados apresentaram, respectivamente, estrutura cristalina trigonal, ortorrômbica, cúbica e tetragonal e foram indexados às fichas de informações cristalográficas COD 9008094, 1525942, 9001114, 4102355 (COD, 2019).

A identificação de dois picos de baixa intensidade relacionados ao  $\text{TiO}_2$ , indica que o óxido não reagiu totalmente com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e demais componentes do lodo galvânico durante a produção do pigmento, possivelmente devido à adição em excesso do  $\text{TiO}_2$  ao meio reacional. Comportamento similar foi observado nos estudos de Un et al. (2017) e Verger et al. (2018), que identificaram, respectivamente, a presença de  $\text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em excesso durante a produção de pigmentos inorgânicos. Além da contribuição dos metais alumínio e titânio (adicionados à mistura sob a forma de óxidos), observou-se a presença de cromo,

ferro e cálcio nos compostos que formam o pigmento. Esses últimos são provenientes do lodo galvânico, o que demonstra que os metais contaminantes e impurezas presentes no lodo aumentam a reatividade da mistura (Un et al., 2017), contribuindo no processo de formação do pigmento.

Os resultados obtidos sugerem a viabilidade técnica da produção de pigmentos inorgânicos a partir da mistura de lodo galvânico e óxidos metálicos, demonstrando que essa é uma alternativa promissora para o reaproveitamento do lodo gerado durante o tratamento de efluentes galvânicos via eletrocoagulação.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível constatar que a eletrocoagulação é uma técnica eficiente e promissora para o tratamento de um efluente galvânico rico em cromo, proveniente do processo de cromagem de uma indústria metalmeccânica. Ao final do tratamento proposto, foi possível reaproveitar o lodo galvânico na fabricação de um pigmento inorgânico.

Através do planejamento experimental realizado, verificou-se que os percentuais de remoção máximos de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram obtidos nos ensaios de eletrocoagulação 6, 8, 9, 10 e 11, executados em condições experimentais distintas. Os percentuais máximos de remoção das espécies de cromo ocorreram em pH neutro ou básico, em uma densidade de corrente mínima de  $17,5 \text{ mA/cm}^2$  e a partir de 15 minutos de tratamento. Dentre esses experimentos, os ensaios 9, 10 e 11 (triplicata do ponto central) apresentaram o menor custo operacional, de R\$  $4,45 \pm 0,17$  e R\$  $9,08 \pm 0,17$  (incluindo a compra de NaOH para ajuste de pH) e foram considerados a condição experimental ideal para tratamento do efluente.

A comparação entre os custos operacionais relacionados ao tratamento convencional de  $1\text{m}^3$  de efluente galvânico de cromo concentrado (obtidos na literatura) e o custo médio de tratamento via eletrocoagulação (presente estudo), mostrou que a eletrocoagulação é muito econômica quando comparada ao método convencional, permitindo reduzir de 91,7 a 93,7% do custo operacional do tratamento do efluente avaliado. A diferença entre os custos dos tratamentos deve-se especialmente a geração de espécies coagulantes *in situ* durante a eletrocoagulação, que reduz a demanda por reagentes químicos.

A eletrocoagulação foi um processo eficiente na remoção da maioria dos metais e/ou elementos químicos contidos originalmente no efluente galvânico, destacando-se as remoções de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $99,99 \pm 0,00\%$ ),  $\text{Cr}^{6+}$  ( $99,98 \pm 0,01\%$ ), Ni ( $99,99 \% \pm 0,01$ ), Fe ( $99,87 \% \pm 0,00$ ) e Mn ( $96,94 \% \pm 0,00$ ). Nessa condição de tratamento foi possível atender às Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017, para a maioria dos elementos avaliados.

A caracterização do lodo galvânico obtido nos ensaios 9, 10 e 11 evidenciou que a amostra sólida apresentou baixa cristalinidade, com picos de difração característicos do óxido de ferro (III)/maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro (II) e difero (III)/magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e cromato de ferro (III) trihidratado ( $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Dentre

os compostos identificados no lodo galvânico, destacam-se o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formados, respectivamente, a partir dos coagulantes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ , o que evidencia a atuação dessas espécies na remoção de metais pesados e outros elementos químicos contaminantes durante o processo de eletrocoagulação.

A produção de pigmentos inorgânicos mostrou-se tecnicamente viável, sendo possível obter 8,2749 g de pigmento inorgânico marrom a partir de 10 g da mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e 10% de lodo galvânico. Durante a caracterização do lodo galvânico verificaram-se fases cristalinas associadas principalmente aos compostos  $\text{Al}_{1,82}\text{Cr}_{0,18}\text{O}_3$ /coríndon,  $\text{Ca}_{0,999}(\text{Ti}_{0,805}\text{Fe}_{0,201})\text{O}_{2,899}$  e  $\text{Fe}_{2,18}\text{O}_4\text{Ti}_{0,42}$ /titanomaghemita.

Os resultados obtidos nesse estudo demonstram que a eletrocoagulação é uma alternativa eficaz e economicamente viável para o tratamento de efluentes galvânicos concentrados. A viabilidade técnica preliminar do reaproveitamento de lodo galvânico na fabricação de pigmentos inorgânicos foi confirmada experimentalmente através da produção dessa matéria-prima, que apresentou boa aderência durante o teste de aplicação. Considerando os aspectos mencionados, a principal contribuição desse estudo está centrada no tratamento completo das parcelas de efluente galvânico e de lodo, possibilitando adequar o efluente tratado às normas ambientais vigentes e transformando um resíduo originalmente contaminante em um produto com aplicações industriais.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- realizar testes para determinação da toxicidade das amostras de efluente bruto e tratado nas diferentes condições previstas no planejamento experimental;
- analisar a adição de catalisadores durante o processo de eletrocoagulação, visando reduzir o tempo de reação necessário para a remoção dos contaminantes, e
- avaliar a aplicação de outros óxidos metálicos combinados ao lodo galvânico, com o objetivo de obter colorações diferentes de pigmento inorgânico.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16092010-111529/en.php>>. Acesso em: 02 jun. 2018.
- ACOSTA, J. A.; MARTÍNEZ, S. M.; PAGÁN, P. M.; BELMONTE, R. Z.; GARCÉS, D. M. C.; CANO, A. F. Estudio de estabilidad en depósitos de lodos del distrito minero de Mazarrón (SE España): riesgos potenciales sobre la rambla de las Moreras. **Boletín Geológico y Minero**, v. 122, n. 2, p. 145-160, 2011.
- AFSHARNIA, M.; SAIEDI, M. Evaluating the effectiveness of electrocoagulation (EC) process in reducing the COD of simulated urban runoffs. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 1, p. 5172-5183, 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Relatório Consumidores, Consumo, Receita e Tarifa Média – Região, Empresa e Classe de Consumo**. Disponível em: <[http://relatorios.aneel.gov.br/\\_layouts/xlviewer.aspx?id=/RelatoriosSAS/RelSAMPRegiaoEmp.xlsx&Source=http%3A%2F%2Frelatorios%2Eaneel%2Egov%2Ebr%2FRelatoriosSAS%2FForms%2FAIItems%2Easpx&DefaultItemOpen=1](http://relatorios.aneel.gov.br/_layouts/xlviewer.aspx?id=/RelatoriosSAS/RelSAMPRegiaoEmp.xlsx&Source=http%3A%2F%2Frelatorios%2Eaneel%2Egov%2Ebr%2FRelatoriosSAS%2FForms%2FAIItems%2Easpx&DefaultItemOpen=1)>. Acesso em: 05 nov. 2019.
- AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 214-222, 2011.
- ALI, H.; KHAN, E.; ILAHI, I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. **Journal of Chemistry**, v. 2019, n. 1, p. 1-14, 2019.
- AL-NAGGAR, Y.; KHALIL, M. S.; GHORAB, M. A. Environmental pollution by heavy metals in the aquatic ecosystems of Egypt. **Open Access Journal of Toxicology**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2018.
- AL-QODAH, Z.; AL-SHANNAG M. Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: a comprehensive review. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 2649-2676, 2017.
- AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M. R.; ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 749-756, 2015.
- ALVES, L. C.; SEO, E. S. M. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, n. 4, 423-434, 2014.
- AMARAL, C. V. **Aplicação do protocolo de avaliação de resíduos solidificados aos lodos de galvanoplastia (metais cromo e zinco), incorporadas em matrizes**

**de cimento Portland**. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/79857>>. Acesso em 02 jun. 2018.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: Apha, Awwa, Wef, 2012.

ANDRADE, R. C. S. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita**. 1997. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267490>. Acesso em 12 jul. 2019.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; CANNIO, M.; FERRARI, A. M.; LANCELLOTTI, I. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 466-471, 2008.

ARAÚJO, P. Crescimento e manutenção da produção galvânica com sustentabilidade. *In*: Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície III Interfinish Latino-Americano (EBRATS), 14., 2012, São Paulo. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <[www.abts.org.br](http://www.abts.org.br) > biblioteca-anais-ebrats-download>. Acesso em: 09 nov. 2019.

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

AYDIN, A. A.; AYDIN, A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, n. 1, p. 35-44, 2014.

AYTAC, E.; UN, U. T. Removal of Reactive Scarlet dye and COD using cylindrical iron rod anodes in a semi-continuous reactor. **International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology**, v. 4, n. 8, p. 517-525, 2018.

BALLA, W.; ESSADKI, A. H.; GOURICH, B.; DASSAA, A.; CHENIK, H.; AZZI, M. Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 710-716, 2010.

BARROS, S. S. **Galvanoplastia**: controle ambiental no Brasil e na Alemanha, suas bases legais e tecnológicas. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/47883>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 423-430, 2008.

BHAGAWAN, D.; POODARI, S.; CHAITANYA, N.; RAVI, S.; RANI, Y. M.; HIMABINDU, V.; VIDYAVATHI, S. Industrial solid waste landfill leachate treatment using electrocoagulation and biological methods. **Desalination and Water Treatment**, v. 68, n. 1, p. 137-142, 2017.

BHATTI, M. S.; THUKRAL, A. K.; REDDY, A. S.; KALIA, R. K. Chapter 1: RSM and ANN-GA experimental design optimization for electrocoagulation removal of chromium. *In*: KURISU, F.; RAMANATHAN, A. L.; KAZMI, A. A.; KUMAR, M. (Eds.) **Trends in Asian water environmental science and technology**. Cham: Springer, 2017. p. 3-21.

BOCANEGRA, J. J. C.; MORA, E. E.; GONZÁLEZ, G. I. C. Galvanic sludges: effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties. **Environmental Technology and Innovation**, v. 16, n. 1, p. 100459, 2019.

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Syntheses of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, p. 723-729, 1998.

BORGO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <[https://docs.ufpr.br/~bleninger/dissertacoes/104-Simone\\_Canfield\\_Borgo.pdf](https://docs.ufpr.br/~bleninger/dissertacoes/104-Simone_Canfield_Borgo.pdf)>. Acesso em: 08 mai. 2018.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 1. ed. São Paulo, SP: Cetesb, 1993.

BRASIL. **Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2018.

BRASIL, F. M. **Transformação de lodo galvânico em pigmentos inorgânicos**. 2017. 51 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017. Disponível em: <<http://200.129.163.131:8080/handle/tede/5994>>. Acesso em: 03 jun. 2018.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: an updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

CAI, W.; LI, Z.; WEI, J.; LIU, Y. Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, n. 1, p. 23-32, 2018.

CAN, B. Z.; BONCUKCUOGLU, R.; YILMAZ, A. E.; FIL, B. A. Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 95, p. 1-10, 2014.

CAÑIZARES, P.; MARTINEZ, F.; JIMENEZ, C.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Coagulation and electrocoagulation of oil in water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 44-51, 2008.

CARNEIRO, J.; CAPELA, M. N.; TOBALDI, D. M.; NOVAIS, R. M. SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Red mud and electroplating sludge as coloring agents of distinct glazes: the influence of heat treatment. **Materials Letters**, v. 223, p. 166-169, 2018.

CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico**. 1997. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/258474>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Cetem/Mct, 2008.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 1. ed. São Paulo, SP: Engenho, 2009.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. 1, p. 463–472, 2019.

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

CHEN, Q.; XU, W.; GE, Q. Novel multicharge hydroacid complexes that effectively remove heavy metal ions from water in forward osmosis processes. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 7, p. 4464-4471, 2018.

CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J.; HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. 1, p. 289-300, 2018a.

CHEN, X.; REN, P.; LI, T.; TREMBLY, J. P.; LIU, X. Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: processing, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, n. 1, p. 358-367, 2018b.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**. 2001. 66 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Vera%20Chepcanoff\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Vera%20Chepcanoff_M.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2018.



COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível em: <[http://www.unicap.br/tede/tde\\_arquivos/6/TDE-2010-04-19T161332Z-242/Publico/dissertacao\\_andrea\\_costa.pdf](http://www.unicap.br/tede/tde_arquivos/6/TDE-2010-04-19T161332Z-242/Publico/dissertacao_andrea_costa.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2018.

COSTA, G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A.; DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 157-164, 2008.

COSTA, M. G. C. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor**. 2009. 206 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/2321/1/201000235.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

COSTA, P. R. F. **Tratamento eletroquímico de efluente proveniente de caixas separadoras de água e óleo de postos revendedores de combustíveis**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Engenharia e Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12996/1/PatriciaRFC\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12996/1/PatriciaRFC_DISSERT.pdf)>. Acesso em: 20 mai. 2018.

COSTA, G.; HAJJAJI, W.; RIBEIRO, M. J.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Pigmentos cerâmicos formulados com resíduos industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 2, p. 14-21, 2015.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. 6. ed. Charlotte, NC: John Wiley & Sons, 1999.

CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE (COD). **COD Inorganics, Revisão 218120**. 2019. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

DALL AGNOL, B. B. **Estabilização e solidificação de Cromo (VI) por biocimentação**. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018. Disponível em: <<http://tede.upf.br/jspui/handle/tede/1520>>. Acesso em: 28 abr. 2020.

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

DANESHVAR, N.; SORKAHABI, H. A.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1-2, p. 55-62, 2004.

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

DAY, R. A.; UNDERWOOD, A. L. **Quantitative Analysis**. 6. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.

DEGHLES, A. Treatment of tannery wastewater by the application of electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 119-134, 2019.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E.; LAZARIDOU, A.; KOKKINOS, N. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes. **Global Nest Journal**, v. 13, n. 4, p. 412-418, 2011.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**: volume 2. 1. ed. São Carlos, SP: Ldibe, 2009.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; ABDEL-AZIZ, M. H.; SEDAHMED, G. H. Simultaneous removal of greases and hexavalent chromium from electroplating and chromate conversion coating waste solution by electrocoagulation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 1, p. 325, 2018.

EL-TAWEEL, Y. A.; NASSEF, E. M.; ELKHERIANY, I.; SAYED, D. Removal of Cr (VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 2, p. 183-192, 2015.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA JR, F. G. S.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D. TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1, p. 59-65, 2009.

EZECHI, E. H.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; YAQUB, A. Boron removal from produced water using electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 1, p. 509-514, 2014.

FELISBERTO, R.; SANTOS, M. C.; ARCARO, S.; BASEGIO, T. M.; BERGMANN, C. P. Assessment of environmental compatibility of glass-ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda-lime glass residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 120, n. 1, p. 72-78, 2018.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; MARTÍN-LARA, M. A.; MORENO, J. A.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: scale-up and preparation of zinc-based biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, n. 1, p. 634-644, 2019.

FERNIZA-GARCÍA, F.; AMAYA-CHÁVEZ, A.; ROA-MORALES, G.; BARRERA-DÍAZ, C. E. Removal of Pb, Cu, Cd, and Zn present in aqueous solution using coupled electrocoagulation-phytoremediation treatment. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2017, n. 1, p. 1-11, 2017.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266170>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

FERREIRA, D. S. **Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro**. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://epqb.eq.ufrj.br/download/coagulacao-floculacao-e-eletrocoagulacao-no-tratamento-delixiviado.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

FIERGS. FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Panorama econômico do Rio Grande do Sul – Setor secundário: Indústria**. 2015. Disponível em: <[http://www.fiergs.org.br/sites/default/files/panorama\\_industria.pdf](http://www.fiergs.org.br/sites/default/files/panorama_industria.pdf)>. Acesso em: 09 fev. 2020.

FU, X.; LI, L.; YANG, G.; XU, X.; HE, L.; ZHAO, Z. Removal of trace thallium from industrial wastewater by Fe<sup>0</sup>-electrocoagulation. **Water**, v. 12, n. 163, p. 1-18, 2020.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

GAUTAM, P. K.; GAUTAM, R. K.; BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; PANDEY, J. D. Chapter 4 - Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. *In*: PATHANIA, D. (Org.). **Heavy Metals: Sources, toxicity and remediation techniques**. London: Nova Science Publishers, 2016. p. 1-29.

GENAWI, N. M.; IBRAHIM, M. H.; EL-NAAS, M. H.; ALSHAIK, A. E. Chromium removal from tannery wastewater by electrocoagulation: optimization and sludge characterization. **Water**, v. 12, n. 1374, p. 1-12, 2020.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 651, n. 1, p. 551–560, 2019.

GLUSCZAK, A. G. **Água de abastecimento com elevada turbidez: electrocoagulação/flotação como pré-tratamento em estações de tratamento de água**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de

Santa Maria, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/16329>>. Acesso em: 03 nov. 2019.

GONÇALVES, J. C. **Tabela atômica**. 2012. Disponível em: <<http://www.tabelaatomica.com.br>>. Acesso em: 03 abr. 2018.

GONZALES, L. G. V.; TOREM, M. L. O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 6, n. 2, p.57-67, 2008.

HAFEZ, O. M.; SHOEIB, M. A.; EL-KHATEEB, M. A.; ABDEL-SHAFY, H. I.; YOUSSEF, A. O. Removal of scale forming species from cooling tower blowdown water by electrocoagulation using different electrodes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 136, n. 1, p. 347-357, 2018.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P. NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: a review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HAMDAN, S. S.; EL-NAAS, M. H. Characterization of the removal of Chromium (VI) from groundwater by electrocoagulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2775-2781, 2014.

HANSON, M. HexChrom. **Professional Safety**, v. 48, n. 1, p. 40-44, 2003.

HARGREAVES, A. J.; CONSTANTINO, C.; DOTRO, G.; CARTMELL, E.; CAMPO, P. Fate and removal of metals in municipal wastewater treatment: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 7, n. 1, p. 1-18, 2018.

HASHIM, K. S.; ALKHADDAR, R.; SHAW, A.; KOT, P.; AL-JUMEILY, D.; ALWASH, R.; ALJEFERY, M. H. Electrocoagulation as an eco-friendly river water treatment method. **Advances in Water Resources Engineering and Management**, v. 39, n. 1, p. 219-235, 2020.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. 2001. 232 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266215>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Cr (VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. **Separation Purification Technology**, v. 61, n. 1, p. 15-21, 2007.

HOU, Y.; LIU, H.; ZHAO, X.; QU, J.; CHEN, J. P. Combination of electroreduction with biosorption for enhancement for removal of hexavalent chromium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 385, n. 1, p. 147-153, 2012.

HUSSAIN, C. M.; KEÇILI, R. **Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants**. 1. ed. New York, NY: Elsevier, 2020.

ILHAN, F.; ULUCAN-ALTUNTAS, K.; AVSAR, Y.; KURT, U.; SARAL, A. Electrocoagulation process for the treatment of metal-plating wastewater: kinetic modeling and energy consumption. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 13, n. 5, p. 1-8, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indústrias extrativas e de transformação**: pesquisa industrial anual. 2015. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/downloads-estatisticas.html>>. Acesso em: 09 fev. 2020.

JOSE, S.; NARENDRANATH, S. B.; JOSHY, D.; SAJITH, N. V.; KURUP, M. R. P.; PERIYAT, P. Low temperature synthesis of NIR reflecting bismuth doped cerium oxide yellow nano-pigments. **Materials Letters**, v. 233, n. 1, p. 82–85, 2018.

JUNG, J.; LEE, J. W.; PARK, K. Y.; WON, S. Pilot scale membrane separation of plating wastewater by nanofiltration and reverse osmosis. **Membrane Water Treatment**, v. 10, n. 3, p. 239-244, 2019.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KHAN, S. U.; ISLAM, D. T.; FAROOQI, I. H.; AYUB, S.; BASHEER, F. Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, n. 1, p. 118-130, 2019.

KIM, T.; KIM, T. K.; ZOH, K. D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. 1, p. 101109, 2020.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. São Paulo, SP: Bookman, 2012.

KOBYA, M.; ULU, F.; GEBOLOGLU, U.; DEMIRBAS, E.; ONCEL, M. S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 1, p. 283-293, 2011.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, n. 1, p. 373-385, 2017.

KOLLER, M.; SALEH, H. M. Introductory chapter: Introducing heavy metals. *In*: SALEH, H. E-D.M.; AGLAN, R. F. (Eds.). **Heavy Metals**, London: IntechOpen, 2018. p. 3-11.

KRYSTYNIK, P.; MASIN, P.; KRUSINOVA, Z.; KLUSON, P. Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents. **International**

**Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 8, p. 4167–4172, 2019.

KUBIAKI, B. T. **Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de destacamento em camada de cromo duro funcional**. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/969>>. Acesso em: 29 mai. 2018.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 1. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1999.

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 Environmental Science**, v. 5, n. 1, p. 111-120, 2014.

LEWIS, P. A. **Pigment handbook: properties and economics volume I**. 2. ed. New York, NY: Wiley, 1988.

LI, S.; HU, Z.; XIE, S.; LIU, H.; LIU, J. Removal of Cr(VI) from electroplating industry effluent via electrochemical reduction. **International Journal of Electrochemical Science**, v.13, n. 1, p. 655-663, 2018.

LI, X.; TAN, W. Y.; LU, J. G.; ZHANG, H. Y.; LI, H.; ZHOU, C.; CHEN, J. W. Removal of Cl<sup>-</sup> from WFGD wastewater by electrocoagulation using layered double hydroxide compounds as granule electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 1, p. 8296 – 8310, 2019.

LOPES, A. C. D. F. **Formação de radicais livres induzida por cromo trivalente (Cr<sup>3+</sup>) e hexavalente (Cr<sup>6+</sup>)**. 2013. 139 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <[http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13646/1/2013\\_AnaCarolinadeFreitasLopes.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13646/1/2013_AnaCarolinadeFreitasLopes.pdf)>. Acesso em: 10 mar. 2018.

MACHADO, R. M. **Caracterização e avaliação da redução da toxicidade dos efluentes de uma indústria metal-mecânica**. 2014. 237 f. Dissertação (Mestrado Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/110764/000952997.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

MAITLO, H. A.; KIM, K. H.; PARK, J. Y.; KIM, J. H. Removal mechanism for chromium (VI) in groundwater with cost-effective iron-air fuel cell electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 213, n. 1, p. 378-388, 2019.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2016.

MANSOORIAN, H. J.; MAHVI, A. H.; JAFARI, A. J. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and

alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 135, n. 1, p. 165-175, 2014.

MANSOUR, L. B.; CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 5, p. 577-581, 2006.

MAO, L.; GUO, H.; ZHANG, W. Addition of waste glass for improving the immobilization of heavy metals during the use of electroplating sludge in the production of clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 163, n. 1, p. 875-879, 2018.

MARSCHNER, P. **Marschner's mineral nutrition of higher plants**. 3. ed. London, UK: Academic, 2012.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Chapter 7 - Environmental Contamination by Heavy Metals. *In*: SALEH, H. E-D.M.; AGLAN, R. F. (Eds.). **Heavy Metals**, London: IntechOpen, 2018. p. 115-133.

MAZUR, L. P. CECHINEL, M. A. P.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 223, n. 1, p. 215-253, 2018.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/87302/000910418.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 11 mai. 2018.

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.

MENON, B. C. **Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicados no tratamento de efluente têxtil**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/185446>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo**. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais e Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/acesoConteudo.php?nrseqoco=39772>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre, RS: Amgh, 2016.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/84616>>. Acesso em: 08 jun. 2018.

MISHRA, S.; BHARAGAVA, R. N.; MORE, N.; YADAV, A.; ZAINITH, S.; MANI, S.; CHOWDHARY, P. Chapter 5 - Heavy metal contamination: an alarming threat to environment and human health. *In*: SOBTI, R. C.; ARORA, N. K.; KOTHARI, R. (Eds.). **Environmental biotechnology: for sustainable future**, Singapore: Springer, 2019.p. 103-125.

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

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.

MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de resíduos siderúrgicos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004. Curitiba. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2004/artigos/48cb-c-4-23.pdf>>. Acesso em: 27 mai. 2018.

MORADI, M.; MOUSSAVI, G. Enhanced treatment of tannery wastewater using the electrocoagulation process combined with UVC/VUV photoreactor: parametric and mechanistic evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. 1, p. 1038-1046, 2019.

MORENO-CASILLAS, H. A.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 2, p. 204-211, 2007.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; DE PETRIS-WERY, M.; AYEDI, H. F. Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 983-991, 2009.

MOURA, D. C. **Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos**. 2014. 166 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/19803/1/DayanneChiancaDeMoura\\_TESE.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/19803/1/DayanneChiancaDeMoura_TESE.pdf)>. Acesso em: 15 mai. 2018.



MOURA, E. S. M. **Aplicação e otimização de métodos eletroquímicos combinados para remoção e determinação de cromo e hexavalente em efluentes simulados**. 2015. 152 f. Tese (Doutorado em Química), 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/20754>>. Acesso em 29 out. 2019.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, n. 1, p. 24-41, 2017.

MUKHOPADHYAY, B.; SUNDQUIST, J.; SCHMITZ, R. J. Removal of Cr (VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). **Journal of Environmental Management**, v. 82, n. 1, p. 66-76, 2007.

MYMRINE, V.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; KAMINARI, N. M. S.; PAWLOWSKY, U.; SOLYON, G. J. P. Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 360-364, 2013.

NARAYANAN, N. V.; GANESAN, M. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 575-580, 2009.

NETO, A. P.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008.

NONATO, T. C. M. **Integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente para o tratamento de água de produção de petróleo**. 2017. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/176912>>. Acesso em: 26 mai. 2018.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6. ed. Aracajú, SE: J. Andrade, 2012.

ODEN, M. K.; SARI-ERKAN, H. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: optimization and process performance. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, n. 1, p. 207-217, 2018.

PAN, C.; TROYER, L. D.; CATALANO, J. G.; GIAMMAR, D. E. Dynamics of chromium(VI) removal from drinking water by iron electrocoagulation. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 24, p. 13502-13510, 2016.

PAUL, D. Research on heavy metal pollution of river Ganga: a review. **Annals of Agrarian Science**, v. 15, n.1, p. 278–286, 2017.

PAULI, A. R. **Tratamento em duas fases na purificação de efluentes de lixiviados pela integração dos processos de eletrocoagulação e oxidação**

**biológica**. 2018. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/3578>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

PENG, H.; LENG, Y.; GUO, J. Electrochemical removal of chromium (VI) from wastewater. **Applied sciences**, v. 1156, n. 1, p. 1-9, 2019.

PÉREZ-VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; CARRASCO-HURTADO, B.; ELICHE-QUESADA, D.; UREÑA-NIETO, C.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 89-99, 2015.

PICHORIM, A. **Cerâmica vermelha a partir de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio e areia de fundição**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3148>>. Acesso em: 28 mai. 2018.

PIMENTEL, M. A. S. **Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente**. 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/4782/2/597.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

PRASETYANINGRUM, A.; JOS, B.; DHARMAWAN, Y.; PRABOWO, B. T.; FYROUZABADI, M. F. Influence of electrode type on electrocoagulation process for removal of chromium (VI) metal in plating industrial wastewater. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1025, n. 1, p. 1-5, 2018.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo - SP**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-02052007-114138/en.php>>. Acesso em: 01 mai. 2018.

PUTZ, H.; BRANDENBURG, K. **Match! - Phase Identification from Powder Diffraction, Crystal Impact**. 2019. Disponível em: <<http://www.crystalimpact.com/match>>. Acesso em 20 fev. 2020.

RAI, P. K.; LEE, S. S.; ZHANG, M.; TSANG, Y. F.; KIM, K. H. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, v. 125, n. 1, p. 365-385, 2019.

RASO, C. C. M. **Estudo da remediação eletrocinética de cromo em solo contaminado por processos galvânicos**. 2017. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em: <[http://www.prppg.ufpr.br/pgmec/wp-content/uploads/2018/04/Tese\\_057\\_Cristiane-Cecchin-Monte-Raso.pdf](http://www.prppg.ufpr.br/pgmec/wp-content/uploads/2018/04/Tese_057_Cristiane-Cecchin-Monte-Raso.pdf)>. Acesso em: 12 mai. 2018.

RIBEIRO, T. S. **Aspectos fundamentais da remoção de boro contido em efluentes aquosos por eletrocoagulação**. 2017. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/36398/36398.PDF>>. Acesso em 30 out. 2019.

RIBEIRO, D. **Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados**. 2019. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/196082>>. Acesso em: 8 fev. 2020.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Consema nº 355, de 13 de julho de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 19 jul. 2017. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/resolucoes>>. Acesso em: 02 abr. 2018.

ROCHA, P. C. F. **Estudo dos efeitos no comportamento em fadiga das camadas de níquel eletrolítico, processo sulfamato, em aços de alta resistência**. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2005. Disponível em: <[https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/97134/rocha\\_pcf\\_me\\_guara.pdf;sequence=1](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/97134/rocha_pcf_me_guara.pdf;sequence=1)>. Acesso em 03 mai. 2018.

ROCHA, R. D. C.; ZOREL, H. E.; LANDO, T. Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais. **Cerâmica**, v. 63, n. 1, p. 1-10, 2017.

ROSA, M. C. **Influência da temperatura e da composição química do banho de cromo sobre as propriedades do revestimento de cromo duro**. 2019. 89 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/199868>>. Acesso em 08 fev. 2019.

SAINI, S.; GILL, J. K.; KAUR, J.; SAIKIA, H. R.; SINGH, N.; KAUR, I.; KATNORIA, J. K. Biosorption as environmentally friendly technoque for heavy metal removal from wastewater. *In*: QADRI, H.; BHAT, R.; MEHMOOD, M.; DAR, G. (Org.). **Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation**, Singapore: Springer, 2020.p. 167-181.

SALVADÓ, J. A.; FERRERO, E.; NAVEA, S.; REPOLLÉS, C.; JIMENEZ, L.; CLIMENTE, A. M.; MALFEITO, J. J. Hexavalent chromium removal from tunneling wastewater using chemical and electrochemical techniques. **Desalination and Water Treatment**, v. 157, n. 1, p. 315–323, 2019.

SANDOVAL, O. G. M.; TRUJILLO, G. C. D.; OROZCO, A. E. L. Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the

regeneration of industrial pre-treated wastewater. **Water Resources and Industry**, v. 20, n. 1, p. 15-22, 2018.

SANGWONG, N.; SUWAN, M.; SUPOTHINA, S. Effect of calcination temperature and dolomite or  $Al_2O_3$  doping on properties of NIR-reflective  $CoFe_2O_4$  black pigment. **Materials Today: Proceedings**, V. 17, N. 4, P. 1595-1601, 2019.

SANTOS, A. C. S.; WEIDIG, H. P.; ALCÂNTARA, L. B.; TRINDADE FILHO, M. T.; KASHIWABARA, T. G. B. Capítulo 11: Dermatoses ocupacionais por compostos de cromo. *In*: KASHIWABARA, T. G. B.; ROCHA, L. L. V.; BARROS, N.; LIMA, L. G. C. S.; CARVALHO, E. V.; KASHIWABARA, Y. M. B.; KASHIWABARA, Y. B.; KASHIWABARA, Y. B.; KASHIWABARA, L. M. R. (Org.). **Medicina Ambulatorial VI com ênfase em medicina do trabalho**. Montes Claros, MG: Dejan, 2019. p.131-140.

SEN, S.; PRAJAPATI, A. K.; BANNATWALA, A.; PAL, D. Electrocoagulation treatment of industrial wastewater including textile dyeing effluent – a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 161, n. 1, p. 21–34, 2019.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 2008.

SILLANPÄÄ, M.; SHESTAKOVA, M. **Electrochemical water treatment methods - Fundamentals, methods and full scale applications**. 1. ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2017.

SILVA, C. S. **Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvanicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas**. 2. ed. São Paulo, SP: Fundacentro, 2010.

SILVA, M. F. D. **Pigmento a base de xisto retornado impregnado com metais para aplicação em esmaltes cerâmicos**. 2017. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/24352>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

SILVA, A. A. R.; CAMARA, C. A. P.; LOBO, I.; SCARMÍNIO, I. S.; ALVES, J. C. Otimização dos parâmetros operacionais de eletrocoagulação aplicada à recuperação de efluentes de lavagem de veículos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 1, p. 179-186, 2017.

SINGH, H.; SONAL, S.; MISHRA, B. K. Hexavalent chromium removal by monopolar electrodes based electrocoagulation system: optimization through Box-Behnken design. **Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua**, v. 67, n. 2, p.147-161, 2018.

SINOTI, A. L. L.; SOUZA, M. A. A. Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Campo Grande. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org>>

rg/bvsacd/abes23/II-047.pdf>. Acesso em: 27 mai. 2018.

SOFIŃSKA-CHMIEL, W.; KOŁODYŃSKA, D. Application of ion exchangers for the purification of galvanic wastewater from heavy metals. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 7, p. 1097-1106, 2018.

SOLOSTOCKS. **Soda Caustica Escama 98% - Hidróxido de Sódio**. 2019. Disponível em: <<https://www.solostocks.com.br/venda-produtos/compostos-quimicos-uso-comum/soda-caustica-escama-98-hidroxido-de-sodio-carbocloro-grau-rayon-2158030>>. Acesso em 01 out. 2019.

SOUSA, V. F. O.; SANTOS, G. L. Elemento cromo na nutrição mineral de plantas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 16, n. 2, p. 1-7, 2018.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15918>>. Acesso em: 12 jul. 2019.

STEPANOV, S.; MOROZOV, N.; MOROZOVA, N.; AYUPOV, D.; MAKAROV, D.; BAISHEV, D. Efficiency of use of galvanic sludge in cement systems. **Procedia Engineering**, v. 165, p. 1112-1117, 2016.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/1891>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

UN, U. T.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 428-433, 2009.

UN, U. T.; ONPEKER, S. E.; OZEL, E. The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 196-203, 2017.

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. 2. ed. São Paulo, SP: Páginas & Letras, 2008.

VEPSÄLÄINEN, M.; SELIN, J.; RANTALA, P.; PULLIAINEN, M.; SÄRKKÄ, H.; KUHMONEN, K.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Precipitation of dissolved sulphide in pulp and paper mill wastewater by electrocoagulation. **Environmental Technology**, v. 32, n. 12, p. 1393-1400, 2011.

VERGER, L.; DARGAUD, O.; CHASSÉ, M.; TRCERA, N.; ROUSSE, G.; CORMIER, L. Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres. **Journal of Cultural Heritage**, Elsevier, v. 30, n. 1, p.26-33, 2018.

VIGNESH, A.; SIDDARTH, A. S.; BABU, B. R. Electro-dissolution of metal scrap anodes for nickel ion removal from metal finishing effluent. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, n. 1, p. 155–162, 2017.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de resíduos**. 3. ed. Belo Horizonte, BH: Desa, 2005.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007.195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/acesoConteudo.php?nrseqoco=37590>>. Acesso em: 30 mai. 2018.

XIA, M.; MUHAMMAD, F.; LI, S.; LIN, H.; HUANG, X.; JIAO, B.; LI, D. Solidification of electroplating sludge with alkali-activated fly ash to prepare a non-burnt brick and its risk assessment. **RSC Advances**, v. 10, n. 1, p. 4640–4649, 2020.

XU, X.; ZHU, X. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. **Chemosphere**, v. 56, p. 889–894, 2004.

YADAV, A.; KHANDEGAR, V. Dataset on statistical reduction of highly water-soluble Cr(VI) into Cr(III) using RSM. **Data in Brief**, v. 22, n. 1, p. 1074–1080, 2019.

YAN, X.; LIU, M.; ZHONG, J.; GUO, J.; WU, W. How human activities affect heavy metal contamination of soil and sediment in a long-term reclaimed area of the Liaohe river delta, North China. **Sustainability**, v. 338, n. 10, p. 1-19, 2018.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, Ü.B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, n. 1, p. 151-158, 2018.

YIN, K.; WANG, Q.; LV, M.; CHEN, L. Microorganism remediation strategies towards heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. 1, p. 1553-1563, 2019.

ZAREI, A.; BIGLARI, H.; MOBINI, M.; DARGAHI, A.; EBRAHIMZADEH, G.; NAROOIE, M. R.; MEHRIZI, E. A.; YARI, A. R.; MOHAMMADI, M. J.; BANESHI, M. M.; KHOSRAVI, R.; POURSADEGHIYAN, M. Disinfecting poultry slaughterhouse wastewater using copper electrodes in the electrocoagulation process. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 27, n. 4, p. 1907-1912, 2018.

ZEWAIL, T. M.; YOUSEF, N. S. Chromium ions ( $\text{Cr}^{6+}$  &  $\text{Cr}^{3+}$ ) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 735, n. 1, p. 123-128, 2014.

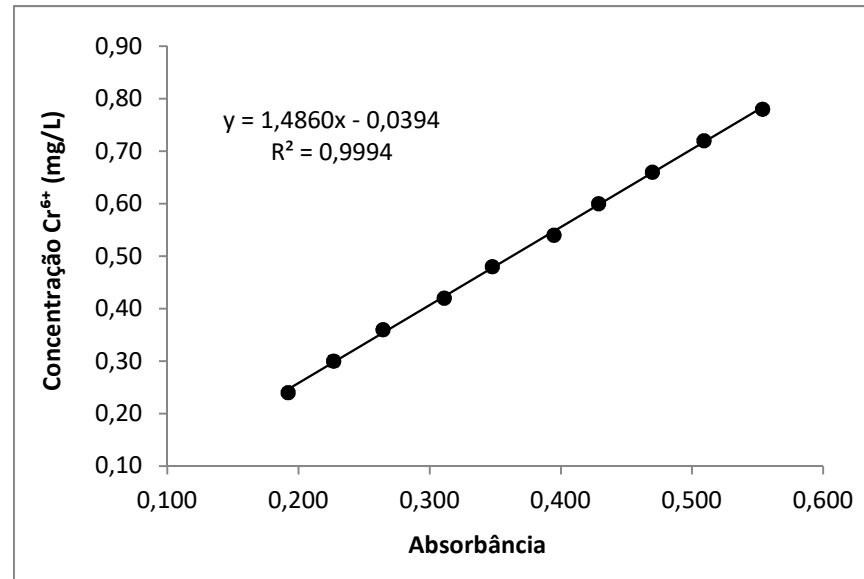
ZHANG, Y.; XU, M.; LI, H.; GE, H.; BIAN, Z. The enhanced photoreduction of Cr (VI) to Cr (III) using carbon dots coupled  $\text{TiO}_2$  mesocrystals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 213-219, 2018a.

ZHANG, M.; CHEN, C.; MAO, L.; WU, Q. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: characterization and environmental risk evaluation. **Construction and Building Materials**, v. 159, n. 1, p. 27-36, 2018b.

ZHONGFU LI, Y. D.; ZHONGTAO, C.; DANDAN, S.; CHAOFENG, Z. Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12693-12699, 2015.

## APÊNDICE A

Figura 24 – Curva de calibração do  $\text{Cr}^{6+}$ .



Fonte: Autoria própria (2019).



## APÊNDICE B

Tabela 12 - Concentrações de metais pesados e outros elementos químicos no efluente antes e após os tratamentos.

Elemento químico	Bruto (mg/L)	Ensaio 1 (mg/l)	Ensaio 2 (mg/L)	Ensaio 3 (mg/L)	Ensaio 4 (mg/L)	Ensaio 5 (mg/L)	Ensaio 6 (mg/L)	Ensaio 7 (mg/L)	Ensaio 8 (mg/L)	Ensaio 9 (mg/L)	Ensaio 10*	Ensaio 11*
Al	16,29	5,66	0,61	4,16	1,07	6,51	1,59	3,98	1,20	0,98	0,98	2,14
As	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00
Ba	4,48	0,63	< 1,00	< 1,00	< 1,00	1,24	1,97	< 1,00	< 1,00	< 1,00	0,58	1,02
Ca	336,77	272,45	24,30	264,30	4,11	261,30	4,77	241,32	3,37	200,44	206,96	388,54
Cd	0,47	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Co	1,51	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Cr total	4989,42	652,77	84,84	328,07	65,94	541,16	< 0,40	394,90	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Cr <sup>6+</sup>	188,01	116,15	71,82	80,66	56,55	0,23	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,02
Cr <sup>3+</sup>	4801,41	536,62	13,02	247,41	9,39	540,93	< 0,40	394,90	< 0,40	0,37	0,35	0,39
Cu	25,29	3,27	< 0,60	1,15	< 0,60	3,27	< 0,60	1,74	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60
Fe	3085,79	143,50	1,01	819,02	1,86	147,91	< 4,00	107,59	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00
K	4,95	10,60	27,92	15,29	34,53	19,97	23,44	12,36	26,82	24,54	23,72	29,92
Mg	283,48	188,87	0,62	179,55	0,22	181,89	0,21	170,76	0,16	138,70	142,50	138,16
Mn	130,65	21,58	< 4,00	27,08	< 4,00	24,15	< 4,00	18,75	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00
Na	448,88	752,25	2655,30	764,20	2910,24	803,66	2593,67	890,51	2953,84	1860,40	1987,94	1954,13
Ni	3560,09	459,03	< 0,40	386,61	< 0,40	455,13	< 0,40	375,13	< 0,40	< 0,40	0,55	< 0,40
P	6,33	0,91	0,38	0,95	0,09	1,22	0,81	0,69	0,36	0,31	0,70	6,52
Pb	2,15	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00
S	177,92	140,71	257,00	74,26	382,83	65,80	239,68	93,88	468,47	98,48	107,98	212,27
Se	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00
V	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Zn	14,21	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	7,58	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00

**Legenda:**

	Atende à legislação (CONAMA 430/11 e/ou CONSEMA 355/17)
	Não atende à legislação
	Limite máximo não mencionado na legislação

\* Ensaio onde foram aplicadas as condições experimentais consideradas ideais para o tratamento do efluente galvânico.

Fonte: Autoria própria (2019).

## APÊNDICE C

Tabela 13 - Desgaste dos ânodos e valores das massas experimentais e teóricas de ferro após os ensaios de eletrocoagulação para tratamento de 950 mL de efluente bruto.

Ensaio	Massa inicial dos eletrodos (g)		Média da massa inicial (g)	Massa final dos eletrodos (g)		Média da massa final (g)	Massa experimental de ferro (g)	Massa teórica de ferro (g)
	Ânodo 1	Ânodo 2		Ânodo 1	Ânodo 2			
<b>1</b>	191,92	191,83	191,88	191,59	191,63	191,61	0,2650	0,1563
<b>2</b>	191,59	191,63	191,61	191,36	191,34	191,35	0,2600	0,1563
<b>3</b>	191,36	191,34	191,35	190,83	190,96	190,90	0,4550	0,3125
<b>4</b>	190,83	190,96	190,90	190,68	190,29	190,49	0,4100	0,3125
<b>5</b>	190,68	190,29	190,49	189,74	190,04	189,89	0,5950	0,3646
<b>6</b>	189,74	190,04	189,89	189,26	189,43	189,35	0,5450	0,3646
<b>7</b>	189,26	189,43	189,35	188,09	188,22	188,16	1,1900	0,7292
<b>8</b>	188,09	188,22	188,16	187,45	186,79	187,12	1,0350	0,7292
<b>9</b>	187,45	186,79	187,12	186,07	186,82	186,45	0,6750	0,3906
<b>10</b>	186,07	186,82	186,45	185,48	186,02	185,75	0,6930	0,3906
<b>11</b>	185,48	186,02	185,75	184,75	185,48	185,12	0,6370	0,3906

Fonte: Autoria própria (2019).

## APÊNDICE D

Tabela 14 - Estimativa preliminar dos custos operacionais dos ensaios de eletrocoagulação previstos no planejamento experimental, considerando o tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluente bruto.

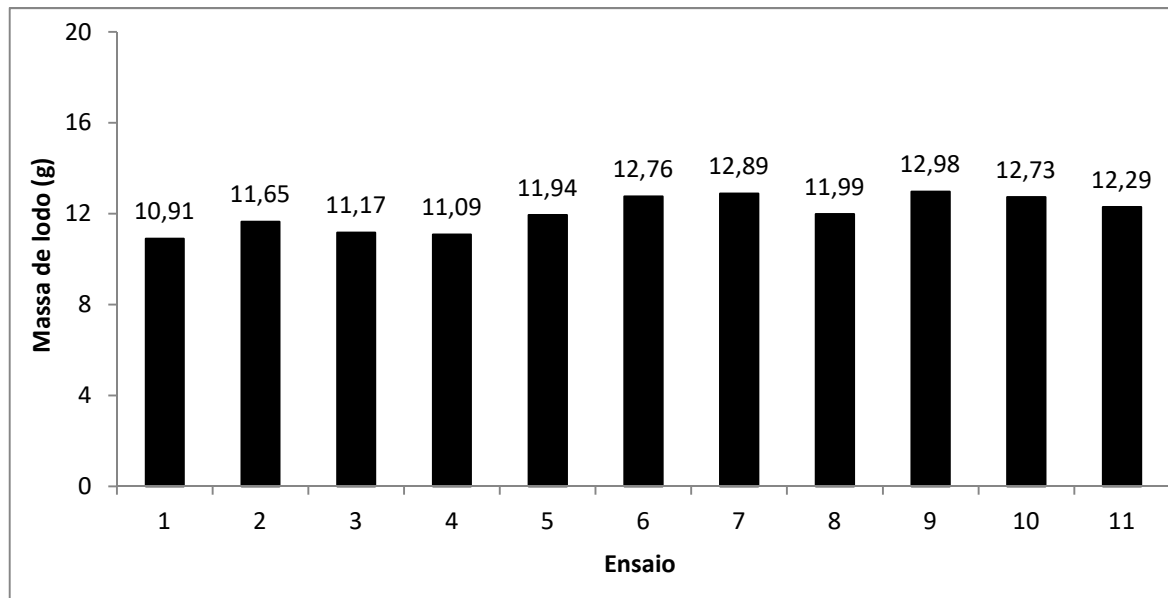
Ensaio	Custo operacional real (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo operacional teórico (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo operacional real + NaOH* (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo operacional teórico + NaOH* (R\$/m <sup>3</sup> )
<b>1</b>	1,74	1,11	2,90	2,27
<b>2</b>	1,71	1,11	8,66	8,06
<b>3</b>	3,04	2,22	4,20	3,37
<b>4</b>	2,78	2,22	9,73	9,17
<b>5</b>	4,20	2,87	5,36	4,03
<b>6</b>	3,92	2,87	10,87	9,82
<b>7</b>	8,41	5,74	9,57	6,90
<b>8</b>	7,51	5,74	14,46	12,69
<b>9</b>	4,49	2,84	9,12	7,47
<b>10</b>	4,59	2,84	9,22	7,47
<b>11</b>	4,27	2,84	8,90	7,47

\*Consumo de NaOH 1M estimado com base no volume real gasto para ajuste dos valores de pH 3 (10 mL), 7 (40 mL) e 11 (60 mL) no tratamento de 950 mL de efluente galvânico bruto. Através dessa estimativa, foram considerados os seguintes volumes de NaOH 1M consumidos no tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluente bruto: 10,53 L (pH 3), 42,11 L (pH 7) e 63,18 L (pH 11) de solução de NaOH 1M, que correspondem a 0,421 Kg, 1,684 Kg e 2,523 Kg de NaOH, respectivamente.

Fonte: Autoria própria (2019).

## APÊNDICE E

Figura 25 – Massas de lodo geradas após os ensaios de eletrocoagulação.



Fonte: Autoria própria (2019).