

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO NA
REMOÇÃO DA COR EM MISTURAS DE CORANTES TÊXTEIS**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2015**

ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO NA
REMOÇÃO DA COR EM MISTURAS DE CORANTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada como requisito final para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Discente: Aline Raquel Müller Tones

Orientadora: Prof. Dra. Elizandra Sehn

Co-orientadora: Prof. Dra. Cristiane Lionço

**MEDIANEIRA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

T664e Tones, Aline Raquel Müller.

Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis. / Aline Raquel Müller Tones. – 2015.

70 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Elizandra Sehn

Co-orientadora: Cristiane Lionço.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2015.

Inclui bibliografias.

1. Indústria têxtil. 2. Corantes. 3. Cor no vestuário. I. Sehn, Elizandra, orient II. Lionço, Cristiane, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

CDD: 363.7 - Ed. 22

Biblioteca Câmpus UTFPR Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO DA COR EM MISTURAS DE CORANTES TÊXTEIS

Por

ALINE RAQUEL MÜLLER TONES

Essa dissertação foi apresentada às 8:30 horas, do dia trinta de março de dois mil e quinze, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Elizandra Sehn (Orientadora – PPGTAMB)

Prof. Dra. Cristiane Lionço (Coorientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dr. Cesar Henrique Lenzi (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dra. Gisele Strieder Philippsen (Membro Externo – UFPR)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo Dom da vida e por fazer possível esta conquista.

A todos os familiares pelo incansável auxílio sob todas as formas e em todos os momentos.

Ao meu esposo Juliano pelo amor, carinho e compreensão.

A professora Dra. Elizandra Sehn pela orientação, auxílio, disposição e confiança prestada.

A Co-orientadora professora Dra. Cristiane Lionço por todo auxílio técnico e colaboração com a pesquisa.

Ao professor Me. Samir Ferreira, por todo auxílio técnico na realização deste projeto.

Ao prof. Dr. Eduardo Eyng por todo o auxílio prestado.

Aos professores Éder Flores e Paulo Bittencourt, por contribuir na realização das análises e experimentos.

A todo o corpo docente do programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais.

A todos os colegas do corpo discente do programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais.

A Fundação Araucária e a Fundação Parque Tecnológico do Itaipu pelo auxílio financeiro.

Aos amigos... Enfim, a todos que direta ou indiretamente participaram deste projeto.

RESUMO

TONES, Aline Raquel Müller. **Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

Este estudo teve por objetivo aplicar a técnica de eletrofloculação na solução aquosa composta pela mistura de corantes têxteis, Azul Turquesa e Vermelho Escarlate investigando o efeito da corrente elétrica, tempo de tratamento e alumínio dissolvido com relação à remoção da cor. A análise da remoção da cor foi obtida a partir do método da deconvolução dos espectros de absorção na região do visível separando-se as bandas de absorção dos dois corantes. Posteriormente, configurou-se um sistema fotovoltaico para utilização da energia como fonte de alimentação na técnica de eletrofloculação. Para a realização da pesquisa, o procedimento experimental foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, os ensaios foram conduzidos com base em um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), composto por 12 ensaios, executados em duplicata, a fim de otimizar o processo. Utilizou-se como variáveis independentes a corrente elétrica e o tempo de tratamento, obtendo como variável dependente a porcentagem de remoção da cor em três distintos centros absorvedores. Na segunda etapa, foi utilizada a energia proveniente de painel fotovoltaico, acoplada diretamente aos eletrodos de sacrifício com corrente elétrica e tempo de tratamento otimizados, obtidos na primeira etapa. Aplicou-se este procedimento na solução mistura e no efluente sintético em duas condições meteorológicas: um dia de céu limpo e outro dia de céu parcialmente nublado. Constatou-se que a utilização do método da deconvolução foi viável, pois foi possível realizar a separação dos centros absorvedores e identificar os valores da corrente e tempo de tratamento otimizados, no processo de remoção da cor para cada um dos corantes presentes na mistura. Utilizando o tempo otimizado de 16 min e a corrente de 0,33A, obteve-se uma porcentagem de remoção média acima de 90% para ambos os corantes. Com relação a utilização de energia alternativa, conclui-se que é viável a utilização de painel fotovoltaico como fonte de alimentação na técnica de Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente têxtil, obtendo-se até 99% de remoção da cor em dia céu limpo e 97% em dia de céu parcialmente nublado.

Palavras-chave: Processo físico-químico. Corante Têxtil. Remoção da Cor. Deconvolução. Energia Fotovoltaica.

ABSTRACT

TONES, Aline Raquel Müller. **Study of the application of the technique electroflocculation technique in color removal from textile dyes mixtures.** 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

This study aimed to apply the electroflocculation technique in aqueous solution consisting of the mixture of textile dyes, Turquoise and Red Scarlet investigating the effect of electric current, treatment time and aluminum dissolved in relation to the color removal. The analysis of the color removal was obtained from the deconvolution method of the absorption spectra in the visible region separating the two dyes of the absorption bands. Subsequently, it was set up a photovoltaic system to use energy as a power source in electroflocculation technique. For the research, the experimental procedure was performed in two stages. In the first stage, tests were conducted based on central composite rotational design (CCRD), consisting of 12 trials run in duplicate, in order to optimize the process. Electrical current and treatment time were used as independent variables, obtaining, as the dependent variable, the percentage color removal centers in three separate absorbers. In the second stage was used the energy from photovoltaic panel, coupled directly to galvanic anode with electrical current and treatment time optimized, obtained in the first step. This procedure was applied to the mixture solution and synthetic sewage in two different weather conditions: on a clear sky day and on a partly cloudy day. It was found that the use of the deconvolution method was feasible, it was possible to perform the separation of absorbing centers and to identify the optimal current and the treatment time in the color removal process for each of the dyes in the mixture. Using the optimal time of 16 min and the current 0,33A were obtained an average percentage of removing over 90% for both dyes. Regarding the use of alternative energy, it is concluded that the use of photovoltaic panel as a power source in Electroflocculation technique applied in the treatment of textile effluents is feasible, resulting in up to 99% color removal on clear skies and 97 day % on partly cloudy sky.

Keywords: Physico-Chemical Process. Textile Dye. Color Removal. Deconvolution. Photovoltaic Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema da EF. 1) Corrente Elétrica Fornecida aos Eletrodos de Sacrifício; 2) Geração do Coagulante e Formação de Microbolhas de O ₂ e H ₂ ; 3) Aglomeração das partículas de Impurezas em Flocos Maiores; 4) Flocos de Impureza Absorvem as Microbolhas de O ₂ e H ₂ , levando ao contaminante até o topo da Solução.....	19
Figura 2 - Reator de EF Utilizado no Tratamento da Solução	26
Figura 3 - Arranjo do Sistema Fotovoltaico Interligado ao Reator de EF	28
Figura 4 - Espectros de Absorção dos Corantes, VE e AT e da Solução de sua Mistura	35
Figura 5 - Espectros FTIR dos Corantes VE e AT em Pó	36
Figura 6 - Espectros de Absorção da Solução Mistura Bruto e Após a EF em Diferentes Condições de Tempo e Corrente	38
Figura 7 - Ajuste Gaussiano da Solução Bruto.....	39
Figura 8 - Ajuste Gaussiano para o Ensaio 2, da Solução Eletrofloculada	40
Figura 9 - Diferentes Ensaio de EF Aplicada a Solução.....	41
Figura 10 - Gráfico de Pareto para os Centros Absorvedores (a) 498nm, (b) 607nm e (c) 667nm da Solução Mistura.....	44
Figura 11 - Superfície de Resposta e perfil de contorno em Relação à Redução da Cor para as Bandas de Absorção do Corante VE – (a) 498nm e AT – (b) 607nm e (c) 667nm	48
Figura 12 - (a) Solução Bruto (b) Solução Após a EF, Utilizando Eletrodo de Ferro; (c) Eletrodo de Alumínio	48
Figura 13 - Superfície de Resposta em Relação à Concentração de Alumínio Residual Após EF.....	51
Figura 14 - (a) Região de Menor Concentração De Alumínio Residual Dissolvido; (b) Região de Maior eficiência na Remoção do Corante VE	51
Figura 15 - Irradiância Obtida ao Longo do Dia CL.....	53
Figura 16 - Irradiância Obtida ao Longo do Dia CN	54
Figura 17 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CL	55
Figura 18 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CN	55

Figura 19 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL.....	56
Figura 20 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CN	57
Figura 21 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL.....	57
Figura 22 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CN	58
Figura 23 - Porcentagem de remoção da cor, para intervalo de hora analisada, em dia de CL.....	59
Figura 24 - Porcentagem de remoção da cor, para intervalo de hora analisada, em dia de CN	60
Figura 25 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CL	61
Figura 26 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL.....	62
Figura 27 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL.....	62
Figura 28 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos Corantes Utilizados pela Indústria Têxtil.....	16
Tabela 2 - Padrões de Lançamento de Efluentes em Corpo Hídrico Classe II, Segundo Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente.....	17
Tabela 3 - Espectro Visível e Cores Complementares.....	24
Tabela 4 - Composição da Solução	25
Tabela 5 - Composição do Efluente Sintético.....	25
Tabela 6 - Níveis Estudados para as Variáveis Independentes da Matriz	30
Tabela 7 - Métodos Analíticos Utilizados para Quantificar os Parâmetros Físico- Químicos Estudados	33
Tabela 8 - Caracterização Físico-Química da solução.....	34
Tabela 9 - Centros Absorvedores dos Corantes AT e VE	35
Tabela 10 - Grupos Funcionais Identificados nos Corantes: AT e VE, a Partir do FTIR	37
Tabela 11 - Parâmetros Analisados Após a EF do Efluente Têxtil Sintético Produzida com a Mistura dos Corantes (AT e VE), Utilizando Eletrodo de Alumínio	42
Tabela 12 - Teste da Análise de Variância do Modelo Previsto para a Redução da Cor pelo Tratamento com EF ao Nível de Significância de 95% ($P < 0,05$), para Todos os Centros Absorvedores	45
Tabela 13 - Coeficientes de Regressão para a Variável Resposta Remoção da Cor	46
Tabela 14 - Custo Operacional Total para Cada Experimento	49
Tabela 15 - Alumínio Dissolvido Após o Tratamento da Solução.....	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	14
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	15
3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E PADRÕES DE LANÇAMENTOS	16
3.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL	17
3.5 ELETROFLOCULAÇÃO.....	18
3.5.1 Eletrofloculação com o Uso de Energia Fotovoltaica	21
3.5.2 Custo Operacional na EF	22
3.5.3 Remoção da cor.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 AMOSTRA.....	25
4.2 ARRANJO EXPERIMENTAL DA EF	26
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.3.1 Fonte de Energia Obtida da Rede Elétrica.....	27
4.3.2 Fonte de Energia Obtida pelo Painel Fotovoltaico	27
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	28
4.4.1 Otimização da Corrente Elétrica e Tempo de Tratamento	28
4.4.2 Aplicação do Sistema Fotovoltaico	30
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
4.5.1 Determinação da Remoção da Cor	31
4.5.2 Espectros na Região do Infravermelho.....	32
4.5.3 Determinação dos Íons de Alumínio.....	32
4.5.4 Determinação do pH e Condutividade Elétrica	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
5.1.1 Espectros de Absorção UV/Visível	34
5.1.2 Espectros de Absorção FTIR.....	36
5.2 APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO	37
5.2.1 Determinação da Cor	37
5.2.2 Delineamento Composto Central Rotacional	41

5.3 CUSTO OPERACIONAL TOTAL PARA CADA EXPERIMENTO.....	48
5.4 ANÁLISE DO ALUMÍNIO DISSOLVIDO.....	50
5.5 APLICAÇÃO DO MÓDULO FOTOVOLTAICO NA EF	52
5.5.1 Rendimento do Módulo Fotovoltaico	52
5.3.2 Eficiência do Módulo Fotovoltaico Aplicado à EF na Remoção da Cor.....	58
5.2.3 Eficiência da Eletrofloculação Alimentada Diretamente pelo Módulo Fotovoltaico para o Tratamento do Efluente Sintético	60
7 CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

Em virtude do crescimento populacional e do aumento das atividades agrícolas e industriais, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais graves e frequentes, principalmente pela disposição inadequada de resíduos e efluentes, gerando uma preocupação mundial crescente relacionada à preservação do meio ambiente e à sustentabilidade.

A contaminação dos corpos hídricos, e seu conseqüente comprometimento, traduziu-se em um enrijecimento da legislação, principalmente em matéria de efluentes, fato que tem preocupado, em especial, as indústrias que utilizam a água como matéria-prima, a exemplo do setor têxtil.

No intuito de minimizar o volume e a toxicidade de efluentes industriais e substituir fontes de energia convencionais por fontes de energia limpa e renovável, novas tecnologias devem ser desenvolvidas ou aprimoradas, com processos de tratamentos mais eficazes e menos poluentes.

O estado do Paraná possui inúmeras indústrias têxteis (62 empreendimentos somente no oeste paranaense) (IPARDES, 2011; IAP, 2013), as quais produzem grande volume de efluentes com alta concentração de poluentes, matéria orgânica e substâncias complexas com a necessidade de tratamento adequado, para posterior destino.

O efluente gerado pela indústria têxtil possui uma grande carga de compostos orgânicos não biodegradáveis, devido à presença de diversas classes de corantes, liberados no processamento, resultado da fixação incompleta destes às fibras, dificultando o seu tratamento.

Com a finalidade de tratar efluentes complexos, com mistura de diferentes substâncias de maneira eficiente, a técnica de eletrofloculação tem mostrado ser efetiva na remoção de compostos orgânicos totais, compostos complexos e corantes (YUKSEL et al., 2011; ARSAND et al., 2013), viabilizando seu uso no tratamento de efluentes têxteis.

A eletrofloculação é uma técnica eletroquímica que necessita de uma fonte de energia, para o fornecimento de uma corrente elétrica a um eletrodo de sacrifício (alumínio ou ferro, por exemplo) para gerar o coagulante “*in situ*”, que possibilita a coagulação e posterior floculação e flotação dos compostos a serem removidos.

Devido à escassez de energia mundial e a preocupação social e ambiental, atualmente há um incentivo ao estudo e aplicação de tecnologias que envolvam fontes de energia limpa e renovável, como a energia fotovoltaica, que tem sido amplamente difundida.

O uso de painéis fotovoltaicos, para geração de energia elétrica, é uma tecnologia promissora, já que é livre, abundante, descentralizada, possui longa vida, além de baixo custo de manutenção dos sistemas. Por esses motivos, apresenta-se como uma alternativa em substituição às fontes de energia tradicionais, finitas e altamente poluentes. Conforme relatos de Valero et al. (2008), sua aplicação voltada ao tratamento físico-químico a partir da técnica de eletrofloculação é um tema atual.

Nesse estudo, destaca-se a obtenção da energia elétrica por meio de painel fotovoltaico e sua utilização como fonte de energia necessária para o tratamento de efluente produzido com mistura de corantes, objetivando a remoção da cor, pela técnica da eletrofloculação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho consiste em aplicar a técnica de eletrofloculação em mistura de corantes têxteis, Azul Turquesa e Vermelho Escarlata, para analisar a remoção da cor pelo método da deconvolução e, posteriormente, configurar um sistema fotovoltaico para utilização da energia como fonte de alimentação na técnica de eletrofloculação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do projeto consistem:

- ❖ Caracterizar os corantes têxteis, Azul Turquesa e Vermelho Escarlata e a solução de suas misturas;
- ❖ Avaliar a eficiência da eletrofloculação na remoção da cor da solução mistura a partir do Método da Deconvolução Espectral (MDE);
- ❖ Definir as condições ótimas de remoção da cor para cada corante da solução baseado no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- ❖ Analisar a utilização da energia gerada pelo sistema fotovoltaico como fonte de alimentação para a técnica de eletrofloculação a partir das condições de tempo e corrente otimizadas, sem a utilização de sistema de baterias.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é um setor importante da economia brasileira e tem sido alvo de muitas pesquisas (ALMEIDA, 2013; MARTINS et al., 2011; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; YUKSEL et al., 2011), principalmente no que tange ao tratamento de seus efluentes. O uso intenso de diversos corantes e o fato de produzirem grande volume de efluentes representam um risco ambiental, pela sua potencialidade poluidora tanto do solo, como da água (RODRIGUES et al., 2010).

De acordo com o Relatório do Sistema de Informações Ambientais do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), existem cerca de 62 empreendimentos de indústrias têxteis e lavanderias licenciadas no oeste paranaense (2003-2013), confirmando a importância e abrangência desse setor nessa região de estudo (IAP, 2013).

Por consumir consideráveis volumes de água durante o processo de tingimento e pela complexa composição dos efluentes, a indústria têxtil é considerada uma das mais poluidoras, dentre todos os setores industriais (SILVA et al., 2008). O lançamento de compostos coloridos provenientes da indústria têxtil, além de causar grande impacto visual, pode desencadear problemas de toxicidade, causando danos à vida aquática e infertilidade dos solos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

De acordo com Meireles (2013, p.2), “A presença de cor na água reduz a quantidade de luz solar para os organismos fotossintetizantes, resultando em um decréscimo nas concentrações de oxigênio nos ecossistemas aquáticos”. Cogo (2011) relata que, além dos problemas ambientais, algumas classes de corantes podem ser carcinogênicas e mutagênicas, tornando imprescindível a caracterização dos efluentes gerados, bem como seus possíveis tratamentos.

A complexidade dos efluentes têxteis tem conduzido ao desenvolvimento de novos métodos para seu tratamento (MARTINS et al., 2011). De acordo com Cerqueira (2006), vários tratamentos para descontaminação de efluentes industriais

com a utilização de reatores eletroquímicos estão sendo testadas, como é o caso da eletrofloculação.

3.2 CORANTES TÊXTEIS

O método de fixação na fibra têxtil e sua estrutura química são utilizados para classificar os corantes, que podem ser: corantes reativos, azóicos, diretos, ácidos, à cuba, dispersivos, pré-metalizados, de enxofre e branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Uma preocupação ambiental importante é a remoção dos corantes das águas residuais, pois além de afetar a estética, alteram a transparência das águas e conduzem a solubilização de gases nos corpos hídricos, causando danos à flora e à fauna (PASCHOAL; FILHO, 2005). Contudo, por possuírem uma estrutura complexa, a sua remoção de águas residuais é extremamente difícil, já que devem atender à legislação ambiental vigente, a qual estipula, dentre outros parâmetros, o limite máximo para a variável cor dos corpos aquáticos (CERQUEIRA; RUSSO; MARQUES, 2009).

De acordo com Paschoal e Filho (2005), os processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação e floculação, são as principais técnicas de tratamento, empregadas para a descoloração de rejeitos.

Na Tabela 1, é possível observar a descrição das principais classes de corantes, os poluentes inerentes a sua utilização, além da porcentagem de fixação de cada classe de corante às respectivas fibras nas quais são aplicados.

Tabela 1 - Características dos Corantes Utilizados pela Indústria Têxtil

Corantes	Descrição	Fibra	Poluentes	Fixação (%)
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida.	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.	80 - 93
Catiônicos ou básicos	Compostos catiônicos solúveis em água.	Acrílico e alguns tipos de Poliéster.	Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes.	97 - 98
Diretos	Solúveis em água e compostos catiônicos.	Algodão e demais fibras celulósicas.	Cor, sal, corantes não fixados, fixadores, agentes catiônicos surfactantes e retardantes.	70 - 95
Dispersos	Insolúveis em água, compostos não iônicos.	Poliéster, acetato e demais fibras sintéticas.	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes.	80 - 90
Reativos	Solúveis em água, classe mais importante de corante.	Algodão, lã e outras fibras celulósicas.	Cor, sal, corante hidrolisado, surfactante, antiredutor orgânico e antiespumante.	60 - 90
Sulfurosos	Mercapto corantes. Compostos contendo enxofre e polisulfetos.	Algodão e outras fibras celulósicas.	Algodão e outras fibras celulósicas.	60 - 70
Cuba ou Tina	Corante tipo Redox, insolúveis em água	Algodão e outras fibras celulósicas.	Cor, álcolis, agentes oxidantes e redutores.	80 - 95

Fonte: Bastian (2009), adaptado.

3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E PADRÕES DE LANÇAMENTOS

Com o intuito de preservar a qualidade das águas no país, estabelecendo padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, novas legislações foram criadas, como a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, auxiliando na gestão deste recurso e prevendo formas eficazes de atuação pelo setor privado, resultando na minimização da poluição hídrica.

A Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA complementa a Resolução nº 357 de 2005, prevendo no seu Art. 3º que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos hídricos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis.

Na Tabela 2, estão descritos os parâmetros usuais de caracterização de efluente têxtil, para lançamento em corpo hídrico de água doce, Classe II, comumente utilizado como receptor desses efluentes.

Tabela 2 - Padrões de Lançamento de Efluentes em Corpo Hídrico Classe II, Segundo Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente

Parâmetros	Resolução 357/2005 do CONAMA	Resolução 430/2011 do CONAMA	Unidade
Cor	75,0	Não alterado	Pt-Co
pH	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	-
Turbidez	100	Não alterado	NTU
Alumínio dissolvido	0,1	Não alterado	mg.L ⁻¹ Al

O desenvolvimento de novas tecnologias mais eficazes e menos poluentes para o tratamento de efluentes é indispensável para viabilizar seu lançamento em corpos hídricos, atendendo aos padrões exigidos pela legislação, no que se refere ao limite máximo de cada substância contida no rejeito.

3.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Conforme Crespilho, Santana e Rezende (2004), os métodos de tratamento de efluentes estão relacionados ao tipo de efluente gerado e são indispensáveis para a redução das impurezas geradas no processo de fabricação. Independente da sua qualidade, as águas residuais podem ser transformadas para atender aos padrões de lançamento da legislação nº 357 de 2005, do CONAMA. Porém, muitas

vezes o elevado custo de tratamento e manutenção pode inviabilizar o uso de determinadas técnicas.

No entanto, o tratamento de efluentes têxteis é essencial para a proteção dos recursos hídricos, devido à intensidade elevada de cor e concentração de contaminantes orgânicos que possui (COSTA, 2008).

Os métodos utilizados no tratamento de efluentes industriais podem ser divididos em químicos (MORAIS, 2005; CHEN, 2004; MARTINS et al., 2008; YUKSEL et al., 2011; ARSAND et al., 2013), físicos (SOTTORIVA, 2006; VALERO et al., 2008; MOLLAH, et al., 2001; KUNZ et al., 2002) e biológicos (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006).

Os processos físicos aliados a processos químicos, como a eletrofloculação, vêm sendo muito utilizado no tratamento de efluentes industriais têxteis, por serem mais eficazes na remoção dos corantes do que os tratamentos convencionais (CHEN, 2004; MARTINS et al., 2008; YUKSEL et al., 2011; ARSAND et al., 2013; KUNZ et al., 2002).

3.5 ELETROFLOCULAÇÃO

Nas duas últimas décadas, a técnica de eletrofloculação (EF) vem sendo aplicada no tratamento de efluentes industriais com o objetivo de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos e diminuição de resíduos, minimizando impactos ambientais (CHEN, 2004; YUKSEL et al., 2011; ARSAND et al., 2013).

A EF é uma técnica alternativa ao tratamento de efluentes, pois baseia-se na geração do coagulante em virtude da dissolução de íons de ferro ou alumínio (eletrodos de sacrifício), que ocorre pelo fornecimento de uma corrente elétrica ao processo (CERQUEIRA, 2006).

Para a EF, não é necessário a adição de produtos químicos, reduzindo a possibilidade de geração de efluentes secundários. Por requerer baixa corrente, pode ser operada pelo fornecimento de energias menos poluentes, como a fotovoltaica (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

O processo de EF ocorre em um reator monopolar, com conexões paralelas dos eletrodos. Nesse arranjo, os ânodos e cátodos são ligados em paralelo, de

modo que a corrente é dividida entre os eletrodos, o que requer menor diferença de potencial, se comparado a ligações em série, sendo a forma mais utilizada (KOBAYA et al., 2011; MOLLAH et al., 2001).

A corrente elétrica fornecida ao reator de EF provoca no ânodo, a dissolução ou oxidação de íons metálicos (coagulante), a partir dos eletrodos de sacrifício utilizados (ferro ou alumínio). Além da formação do agente coagulante, a EF gera microbolhas de gases de O_2 , formados no ânodo, e de H_2 , formadas no cátodo, responsáveis pela flotação de óleos, graxas e outros compostos particulados, conforme exemplificado na Figura 1 (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

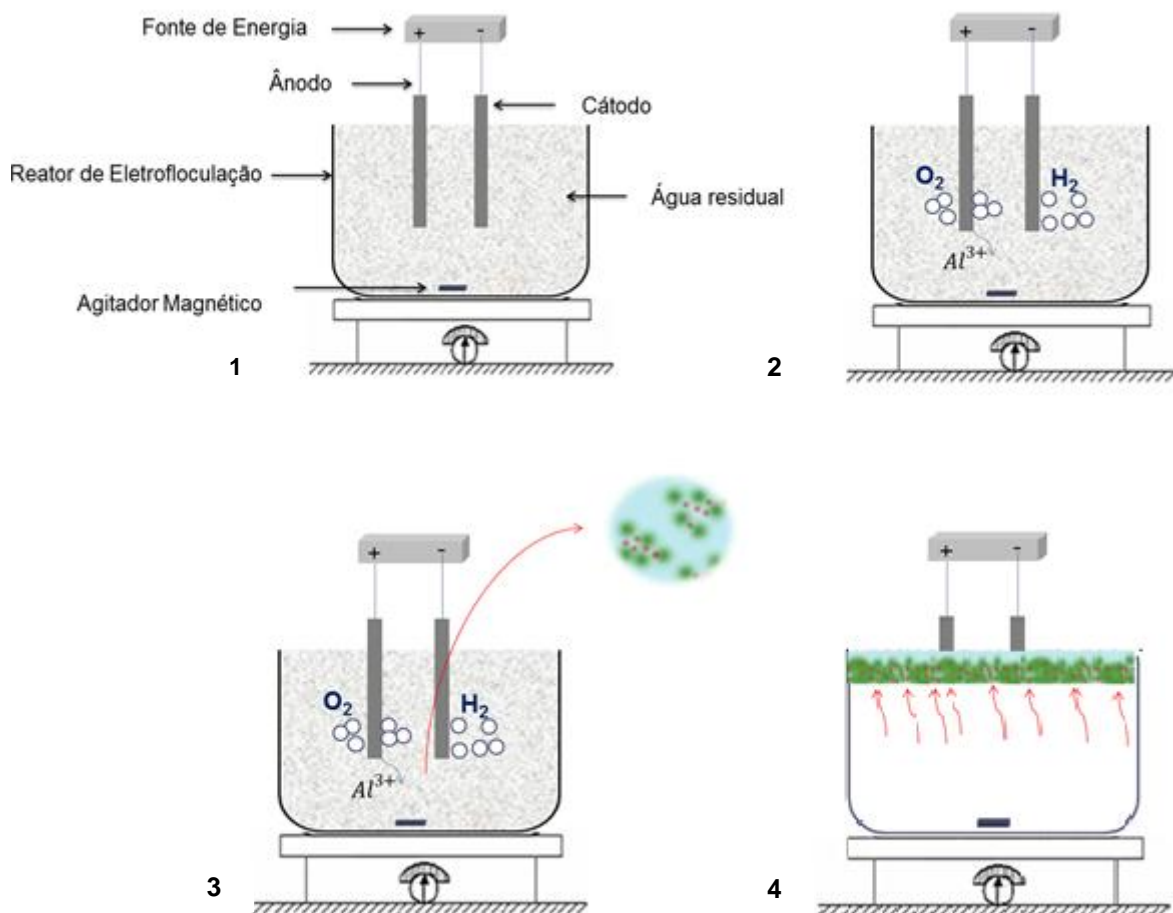


Figura 1 - Esquema da EF. 1) Corrente Elétrica Fornecida aos Eletrodos de Sacrifício; 2) Geração do Coagulante e Formação de Microbolhas de O_2 e H_2 ; 3) Aglomeração das partículas de Impurezas em Flocos Maiores; 4) Flocos de Impurezas Absorvem as Microbolhas de O_2 e H_2 , levando ao contaminante até o topo da Solução.

O coagulante gerado por meio da oxidação eletrolítica do eletrodo é responsável pela desestabilização das partículas coloidais, quebra de emulsões e favorece a etapa posterior do processo, que consiste na aglutinação das partículas desestabilizadas pelo coagulante, formando flocos. Os flocos de impurezas

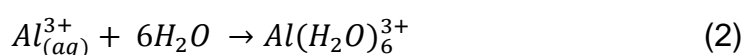
formados absorvem as microbolhas de gases geradas no processo eletrolítico, o que leva o contaminante ao topo da solução, para que possa ser removido, promovendo a clarificação do efluente (CHEN, 2004).

A seguir, são descritas as reações que ocorrem com o eletrodo de alumínio no processo eletrolítico, para a formação do agente coagulante, de acordo com Mollah et al. (2001) e Crespilho, Santana e Rezende (2004).

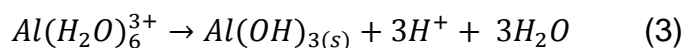
- Reação de oxidação do eletrodo de sacrifício de *Al*:



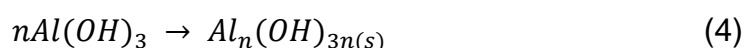
- Solvatação do cátion formado:



- Formação do agente coagulante:



- Reações secundárias:



Na Equação 4 observa-se as reações secundárias envolvidas no processo de geração do coagulante. Nota-se que vários complexos de alumínio podem ser formados, conferindo uma consistência gelatinosa ao meio aquoso (CRESPILHO, SANTANA; REZENDE, 2004).

A EF é um método que pode ser empregado para o tratamento de diferentes águas residuais. Essa característica aliada à versatilidade, eficiência energética, facilidade de operação, eficiência do custo, não utilização de coagulantes químicos, otimização do tempo de tratamento e diminuição dos resíduos restantes após o tratamento, são particularidades que tornam o processo muito atrativo para atuar na

remoção de poluentes dos efluentes gerados em diferentes processos produtivos (KHANDEGAR; SAHOBA, 2013; MOLLAH et al., 2004; VALERO et al., 2008).

A principal desvantagem vinculada ao emprego da EF é o consumo de energia elétrica, o qual pode ser dispendioso em muitos lugares (CERQUEIRA, 2006; GOBBI; 2013). Uma alternativa de energia social, ambiental e, ao longo do tempo, economicamente viável é a utilização de energia fotovoltaica como fonte de alimentação para a técnica de EF.

3.5.1 Eletrofloculação com o Uso de Energia Fotovoltaica

A energia fotovoltaica pode ser utilizada para alimentar sistemas eletroquímicos como forma de energia renovável e/ou em áreas remotas, onde não há acesso a energia convencional. A energia gerada pelo painel fotovoltaico pode ser armazenada em baterias ou, em alguns casos, ser aplicada diretamente como fonte de alimentação. Nesse último caso, há a necessidade de um dimensionamento mais detalhado, pois haverá flutuações de corrente elétrica que dependerá da irradiância sobre o painel.

A utilização de painéis fotovoltaicos como fonte de energia de um sistema de eletrodiálise (técnica baseada no transporte de íons pelas membranas seletivas sob a influência de um campo elétrico) foi utilizada por Ortiz et al. (2007) para dessalinização de água salobra. O autor conclui, a partir dos resultados experimentais, que a dessalinização de água salobra, utilizando um sistema de eletrodiálise alimentado por energia fotovoltaica, pode ser realizado com sucesso em diferentes condições meteorológicas, desde que a irradiação solar esteja acima de 200 W/m^2 , produzindo até $0,29 \text{ m}^3/\text{h}$ de água potável.

Já a eficiência da EF alimentada diretamente por energia fotovoltaica, foi estudada por Valero et al. (2008), para o tratamento do efluente têxtil sintético produzido com corante reativo Remazol Red RB 133. A viabilidade desse estudo foi comprovada pela porcentagem de remoção do corante após a EF que ficou acima de 90%.

No trabalho de Zhang et al. (2013), o estudo da remoção do fosfato de águas naturais foi realizado com a EF utilizando eletrodos de alumínio, alimentado

diretamente por módulo fotovoltaico, em que se constatou diminuição da concentração de fosfato com o aumento do tempo de eletrólise e o aumento da eficiência da EF com a adição de painéis fotovoltaicos ligados em série durante a reação.

A EF alimentada diretamente por energia fotovoltaica, também foi proposta por Dermentzisa, Marmanisa e Christoforidis (2014), objetivando reduzir os íons de cromo presentes no efluente gerado pela galvanoplastia. Os resultados experimentais mostraram que, aplicando uma densidade de corrente de 20 mA.cm², a remoção do cromo chega a 99%, consumindo cerca de 8,4 kWh para tratar 1m³ de água residual, comprovando a eficiência do processo.

3.5.2 Custo Operacional na EF

Segundo Kobya et al. (2011), na aplicação de qualquer método de tratamento, um dos parâmetros mais importantes a serem analisados é o custo operacional. Na EF, esses custos estão relacionados principalmente ao consumo dos eletrodos, custo de energia elétrica, trabalho e manutenção do reator de EF, além da disposição dos resíduos resultantes do processo. Porém, para o cálculo de custos, são considerados apenas o material e a energia requerida pelo processo.

A massa consumida do eletrodo (C_{el}) por volume, durante a EF pode ser quantificada pela Equação 5, na qual a variável i é a corrente elétrica (A), t o tempo de aplicação da corrente (s), M , a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g.mol⁻¹), n , é o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do ânodo, F , a constante de Faraday (96.500 C mol⁻¹) e por fim V , o volume do efluente tratado em m³ (CERQUEIRA, 2006).

$$M_{cel} = \frac{i \times t \times M}{(F \times n) V} \quad (5)$$

Conforme ressaltam Kobya et al. (2011), um processo tecnicamente eficiente também deve ser economicamente viável, para que sua aplicação na indústria seja uma alternativa atingível e competitiva. O consumo de energia elétrica durante a

eletrólise é um dos parâmetros associados à EF que mais contribuem para o aumento do custo operacional. Desse modo, é imprescindível que esse valor seja calculado (Equação 6).

$$C_e = \frac{U \times i \times t}{V} \quad (6)$$

Nesta equação, C_e é o consumo de energia (KWh.m⁻³); U corresponde à diferença de potencial aplicada no sistema (Volts); i a corrente elétrica aplicada (A); t o tempo de aplicação da corrente (horas) e V o volume de efluente tratado (m³) (GOBBI, 2013).

Assim, com a equação proposta por Gobbi (2013), o custo operacional é calculado pela Equação 7, em que: C_0 é o custo de operação (R\$ m⁻³ efluente); a , o custo de energia (R\$ KWh⁻¹); b , o custo mássico da placa (R\$ Kg⁻¹ eletrodo); e C_{el} , o consumo do eletrodo (Kg m⁻³).

$$C_0 = aC_e + bM_{cel} \quad (7)$$

3.5.3 Remoção da cor

A EF é uma técnica que permite eficiente remoção da cor no tratamento de diferentes efluentes, pois coagula até mesmo pequenas partículas coloidais, removendo diferentes poluentes que a coagulação química não consegue remover, formando menos lodo e levando a maioria das partículas do poluente até o topo da solução, por meio das microbolhas geradas durante o processo, no cátodo e no ânodo do eletrodo de sacrifício (KHANDEGAR, SAROHA, 2013; MOLLAH et al, 2004).

Tradicionalmente, a determinação da cor é realizada pela comparação com padrões platina-cobalto. Porém, essa metodologia pode ser empregada somente em efluentes com coloração próxima a águas naturais, não sendo válida para efluentes brutos, por exemplo. Como os efluentes têxteis possuem uma coloração variada, resultante da fixação incompleta dos corantes na etapa de tingimento e,

consequentemente, alta taxa de absorção de corante, essa metodologia não pode ser empregada para determinação da cor (APHA, 2005; SOTTORIVA, 2006).

Os corantes são substâncias que absorvem energia correspondente ao comprimento de onda da faixa do visível e podem ser identificadas em concentrações inferiores a 1mg L^{-1} , facilitando a sua detecção em corpos de água (SOTTORIVA, 2006). Na Tabela 3 observa-se as cores de cada intervalo de radiação da faixa do visível e as suas respectivas cores complementares.

Tabela 3 - Espectro Visível e Cores Complementares

Comprimento de onda (nm)	Número de ondas (10^6 m^{-1})	Cor	Cor Observada
380-420	2,63 - 2,38	Violeta	Verde-Amarela
420-440	2,38 - 2,27	Violeta-Azul	Amarela
440-470	2,27 - 2,13	Azul	Laranja
470-500	2,13 - 2,00	Azul-Verde	Vermelha
500-520	2,00 - 1,92	Verde	Púrpura
520-550	1,92 - 1,82	Amarela-Verde	Violeta
550-580	1,82 - 1,72	Amarela	Violeta-Azul
580-620	1,72 - 1,61	Laranja	Azul
620-680	1,62 - 1,47	Vermelha	Azul-Verde
680-780	1,47 - 1,28	Púrpura	Verde

Fonte: Adaptado (Basques, 2010)

A espectroscopia de absorção de radiação ultravioleta ou visível é uma técnica válida para determinações quantitativas e qualitativas de compostos, contendo grupos absorventes. Medidas espectrofotométricas qualitativas utilizam a radiação ultravioleta para identificar grupos cromóforos, responsáveis pela coloração das moléculas analisadas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Assim, torna-se viável quantificar a remoção do corante utilizando o espectro de absorção de luz visível, que pode ser obtido em espectrofotômetro de varredura, que analise o comprimento de onda dessa região (SOTTORIVA, 2006).

Para analisar e separar a absorbância de misturas de substâncias adsorventes, pode-se utilizar o método da deconvolução espectral, o qual permite determinar individualmente as concentrações de cada componente da mistura, mesmo se houver sobreposição de seus espectros (MARTINS et al., 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRA

Os corantes têxteis utilizados para o preparo das soluções foram os corantes Azul Turquesa (AT) e o Vermelho Escarlate (VE), doados pela Indústria Têxtil Texpal. As informações técnicas dos corantes, referentes à estrutura molecular, solubilidade, pH e massa molar, não foram fornecidas pela empresa.

Para um litro de solução da mistura dos corantes AT e VE, utilizou-se água ultrapura com as composições de corantes e NaCl de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Composição da Solução

Composição	Concentração (g L⁻¹)
Azul Turquesa	0,020
Vermelho Escarlate	0,020
NaCl	2,000

Na Tabela 5 pode-se observar a concentração dos diversos constituintes do efluente sintético preparado com 25% da concentração original, proposta por Mo et al. (2007). Esse efluente sintético foi utilizado somente na segunda etapa do procedimento experimental, descrito na seção 4.3.

Tabela 5 - Composição do Efluente Sintético

Composição	Concentração (g L⁻¹)
Azul Turquesa	0,020
Vermelho Escarlate	0,020
NaCl	2,000
Álcool Polivinílico	0,125
Na ₂ SO ₄	0,188

As concentrações dos corantes foram determinadas para não haver saturação no Espectro de Absorção UV/Vis de varredura, onde foram realizadas as leituras para obtenção da cor. Já a concentração de NaCl baseou-se na quantidade média encontrada no efluente têxtil industrial.

4.2 ARRANJO EXPERIMENTAL DA EF

Para o procedimento da EF, utilizaram-se dois reatores em escala laboratorial, com agitação magnética, sob temperatura ambiente. Cada reator foi constituído por uma fonte de alimentação de energia elétrica, um béquer com volume de 1 L de solução e um par de eletrodos, conforme Figura 2.

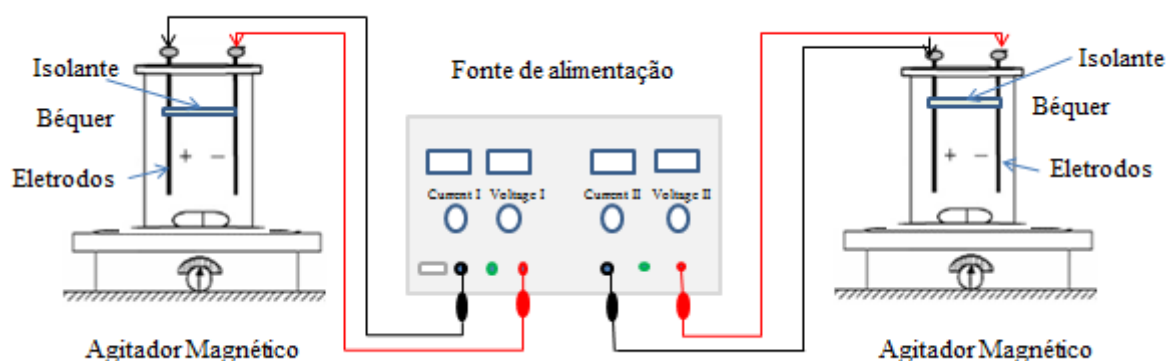


Figura 2 - Reator de EF Utilizado no Tratamento da Solução

Utilizou-se eletrodos de alumínio, com área ativa, isto é, área submersa em solução (25 cm^2 de cada eletrodo) e isolados eletricamente a uma distância de 1 cm. O tempo de estabilização da solução eletrofloculada, para posterior coleta e análise, foi fixado em 1 hora.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi realizado em duas etapas: (1) determinação de corrente e tempo otimizados com relação à remoção da cor, utilizando a técnica de EF com a energia elétrica proveniente de uma fonte de alimentação ligada a rede elétrica e; (2) aplicando a condição otimizada de corrente elétrica e tempo de tratamento, utilizando a técnica de EF com a energia gerada pelo módulo fotovoltaico sem a utilização de baterias.

4.3.1 Fonte de Energia Obtida da Rede Elétrica

Para o procedimento experimental utilizou-se como energia elétrica uma fonte da marca *Instrutherm*, modelo “FA-3050”, ligada diretamente à rede elétrica. Os ensaios foram realizados em duplicata, conforme descrito no item 4.4.

4.3.2 Fonte de Energia Obtida pelo Painel Fotovoltaico

Utilizou-se sistema fotovoltaico composto por células de Silício Policristalino, com as seguintes características de operação para uma irradiação de 1000 W m^{-2} : corrente máxima (I_{mp}) que a placa pode fornecer de 7,87 A, voltagem máxima (V_{mp}) de 17,8 V; potência máxima (P_m) de 140 W; diferença de potencial de circuito aberto (V_{oc}) de 22,2 V e corrente elétrica de curto-circuito (I_{sc}) de 8,1 A.

Foram coletados os seguintes parâmetros elétricos e meteorológicos do sistema fotovoltaico em operação na técnica de EF:

- ❖ Diferença de potencial U (Volts);
- ❖ Corrente elétrica i (A);
- ❖ Irradiância paralela ao plano dos módulos G_i (W m^{-2}).

Os parâmetros acima, fornecidos pelos sensores elétricos e meteorológicos, foram coletados e armazenados com o equipamento *datalogger*, marca *Campbell Scientific*, modelo “CR200X” e, com a utilização de *software*, os dados foram fornecidos para um microcomputador. Os dados de irradiância foram coletados por sensor de radiação marca *Campbell Scientific*, modelo *Apogee* “CS300-L12”.

A conexão do sistema fotovoltaico com a fonte de alimentação foi realizada de forma direta, sem o uso de baterias, para que a corrente contínua fosse aplicada ao tratamento de efluente têxtil pela técnica de EF, conforme Figura 3.

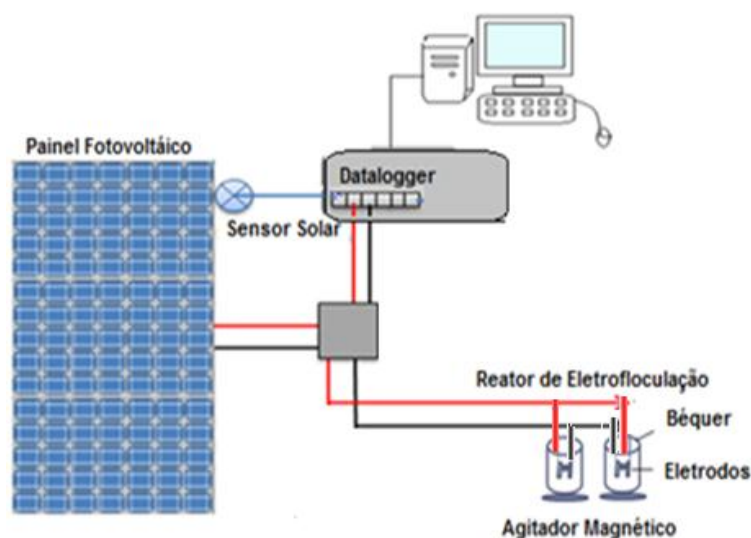


Figura 3 - Arranjo do Sistema Fotovoltaico Interligado ao Reator de EF

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Otimização da Corrente Elétrica e Tempo de Tratamento

O Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR (RODRIGUES; LEMMA, 2009) foi utilizado como ferramenta para o planejamento experimental desse estudo. A análise dos resultados obtidos prevê a obtenção de modelos empíricos de uma ou mais variáveis-resposta em função dos fatores estudados.

Assim, para a presente aplicação, objetivou-se obter a remoção da cor observando as bandas de absorção na região do visível.

A influência dos parâmetros operacionais, corrente elétrica (i) e tempo de tratamento (t) na EF, foi investigada baseada na eficiência da remoção da cor. De posse dos modelos empíricos, realizou-se a otimização do processo de tratamento das soluções, maximizando-se a eficiência de remoção da cor obtendo-se os valores ótimos dos fatores estudados.

Foram executados quatro ensaios principais, somados a quatro repetições no ponto central e quatro ensaios nos pontos axiais, totalizando-se 12 ensaios, executados em duplicata. Na Equação 8, tem-se o modelo geral para remoção da cor do efluente (absorbância).

$$\% \text{ Rem} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (8)$$

Em que $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ e β_{ij} são os coeficientes de regressão para constante de interceptação, lineares, coeficientes quadráticos e de interação, respectivamente, e X_i e X_i^2 são as variáveis independentes codificadas e ε o erro experimental.

A matriz do delineamento experimental está representada no Quadro 1; já os valores codificados das variáveis na Tabela 6.

	Ensaio	X_1	i (A)	X_2	t (min)
Pontos Fatoriais	1	1	0,30	1	15
	2	1	0,30	-1	5
	3	-1	0,10	1	15
	4	-1	0,10	-1	5
Pontos Centrais	5	0	0,20	0	10
	6	0	0,20	0	10
	7	0	0,20	0	10
	8	0	0,20	0	10
Pontos Axiais	9	1,41	0,34	0	10
	10	-1,41	0,06	0	10
	11	0	0,20	1,41	17
	12	0	0,20	-1,41	3

Quadro 1 – Matriz do DCCR

Tabela 6 - Níveis Estudados para as Variáveis Independentes da Matriz

Variável Independente	Código	-1,41	-1	0	1	1,41
Intensidade de Corrente (A)	x_1	0,06	0,10	0,20	0,30	0,34
Tempo (min)	x_2	3	5	10	15	17

A análise estatística dos resultados de todos os ensaios da matriz foi realizada por meio do *software Microsoft Excel 2007* e do programa *Statistica*^{® 11} (*Copyright 1984-2007 by Statsoft, Inc*), que possibilitou a obtenção do modelo matemático quadrático relacionando à remoção da cor com as variáveis testadas: corrente aplicada e tempo de tratamento. A representação gráfica do modelo, com o auxílio de um gráfico de superfície, orientou a determinação da região ótima de operação para EF, além das análises dos principais efeitos de interação e análise de variância.

O ajuste gaussiano, para determinação qualitativa da quantidade de substância absorvedora para os comprimentos de onda desejados, foi realizado no Programa *Origin 6.0*.

4.4.2 Aplicação do Sistema Fotovoltaico

Nesta etapa, utilizou-se como tempo de tratamento, o tempo médio otimizado fornecido pelo planejamento experimental descrito no item 4.4.1. A condutividade elétrica foi adaptada para que a corrente elétrica permanecesse em torno da corrente elétrica otimizada.

O experimento foi executado em dois diferentes dias do verão: um com céu limpo (CL) e outro com céu parcialmente nublado (CN). A cada uma hora, uma amostra foi gerada iniciando o procedimento as 7 h (nascer do sol) e finalizando às 20 h (pôr do sol). Cada amostra gerada passou por uma análise de remoção da cor a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis. Ao fim do dia, as amostras foram todas misturadas para a avaliação da remoção da cor ao longo do dia. Todos os procedimentos foram realizados em duplicada, calculando-se a média da porcentagem de remoção da cor em cada ensaio.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.5.1 Determinação da Remoção da Cor

Primeiramente, obteve-se os espectros de absorbância pelo Espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura com feixe duplo, marca *PerkinElmer*, modelo *Lambda 45*, no intervalo de 200 a 900 nm.

Para a determinação qualitativa da remoção da cor, utilizou-se o método da deconvolução (MARTINS, et al., 2008) acompanhado do ajuste gaussiano dos espectros de absorção, realizando assim a separação espectral dos centros absorvedores na região do visível. Realizou-se o ajuste com três gaussianas, a primeira para a absorbância do corante VE (498nm) e as duas seguintes para o corante AT (607nm e 667nm), analisando assim toda a região do visível, de acordo com a Equação 9 .

$$y=y_0 + \sum_{n=1}^3 \frac{A_n}{w_n \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{3(x-x_{cn})^2}{w_n^2}} \quad (9)$$

Em que y_0 é o valor da base da gaussiana no eixo y em u.a., A_n é a área da enésima gaussiana, w_n é a largura da enésima gaussiana, x_{cn} é a posição do centro da enésima gaussiana em m^{-1} e x o número de onda em m^{-1} .

A partir do ajuste, foi possível calcular a porcentagem de remoção da cor nas três bandas de absorção, a partir das alturas das gaussianas, de acordo com a Equação 10:

$$\%Rem Y_n = \left| \frac{Y_n^{bruto} - Y_n^{elet}}{Y_n^{bruto}} \right| 100 \quad (10)$$

Em que $n = 1, 2$ e 3 , Y_n^{bruto} a altura da enésima gaussiana da solução bruto e Y_n^{elet} a altura da enésima gaussiana da amostra eletrofloculada.

Em matéria de radiação eletromagnética, a frequência e a energia do fóton são proporcionais ao número de onda, expresso no Sistema Internacional em m^{-1} .

Na espectroscopia, o número de onda é definido pela divisão ($1/\lambda$), onde λ representa o comprimento de onda (BERBERAN – SANTOS, 2014). Assim, cada gaussiana corresponde a uma quantidade de energia e, por isso, realizou-se o ajuste em número de onda (cm^{-1}), já que estas grandezas físicas são diretamente proporcionais, conforme Equação 9, no qual $\nu = 1/\lambda$.

$$E = h\nu \quad (11)$$

Onde E representa a energia do fóton, h , a constante de Plank e ν , a frequência de radiação.

4.5.2 Espectros na Região do Infravermelho

Para determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes nos corantes AT e VE, utilizou-se o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com acessório de Reflectância Atenuada Total Universal (UATR), marca *PerkinElmer*, modelo “FT-IR Spectrum 100S”. Para as análises, utilizou-se as amostras de corante em pó no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.5.3 Determinação dos Íons de Alumínio

Primeiramente, as amostras de solução eletrofloculada e não eletrofloculada foram digeridas seguindo procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005). Para a obtenção da quantidade de alumínio residual, as amostras digeridas foram submetidas ao Espectrofotômetro de absorção atômica com chama e forno de grafite, marca *Varian*, modelo “AA240FS”.

4.5.4 Determinação do pH e Condutividade Elétrica

As metodologias utilizadas para a determinação dos demais parâmetros físico-químicos do efluente tratado e não tratado seguiram os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005). Em análises específicas, foram utilizadas as metodologias descritas por Martins et al. (2008) e Silverstein; Webaer e Kiemle (2007), conforme detalhado na Tabela 7.

Tabela 7 - Métodos Analíticos Utilizados para Quantificar os Parâmetros Físico-Químicos Estudados

Parâmetros	Unidade	Método	Metodologia
Condutividade elétrica	mS cm ⁻¹	Condutímetro	APHA, 2005
pH	----	Potenciômetro	APHA, 2005
Cor	nm	Espectrofotômetro de Varredura UV-Vis	(MARTINS et al., 2008)
Grupos Funcionais	----	FTIR	(SILVERSTEIN; WEBSTER E KIEMLE, 2007)

Notas: (APHA) American Public Health Association;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de verificar a eficiência do tratamento proposto, realizou-se a caracterização físico-química da solução preparada. Os resultados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização Físico-Química da Solução

Parâmetros	Solução
pH	6,08 ± 0,14
Condutividade (mS cm ⁻¹)	4,56 ± 0,42

Os parâmetros relacionados à concentração de alumínio total não foram analisados nos efluentes brutos por não se apresentarem nas amostras em concentrações relevantes.

5.1.1 Espectros de Absorção UV/Visível

Na Figura 4, é possível observar os espectros de absorção realizados nas soluções de corante têxtil. Realizou-se os espectros da solução dos corantes AT e VE, bem como a mistura desses corantes. Pode-se observar que o espectro da mistura é a soma dos espectros do AT e VE, formando assim um espectro com superposição de bandas absorvedoras.

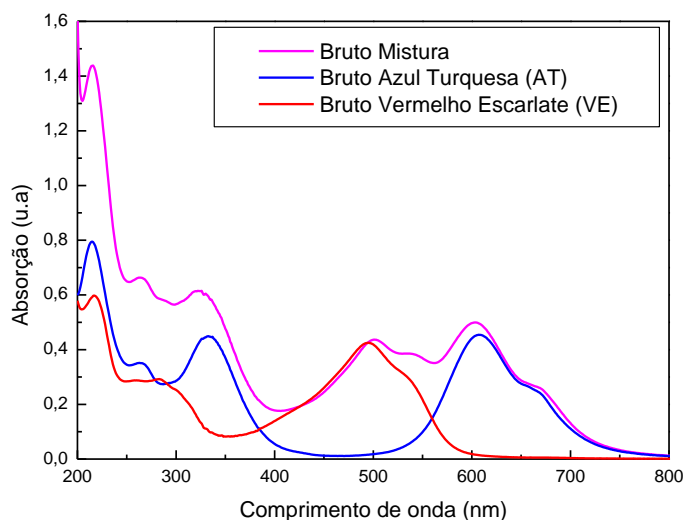


Figura 4 - Espectros de Absorção dos Corantes, VE e AT e da Solução aquosa de sua Mistura

Os picos presentes na região UV, 200 à 380 nm, corresponde ao grupo azo no qual ocorrem as absorções dos anéis de benzeno e naftaleno. Os picos presentes na região do visível, 380 à 780 nm, corresponde ao grupo cromóforo (SILVERSTEIN; WEBER; KIEMLE, 2007).

Como o objetivo do trabalho é avaliar a remoção da cor, o intervalo de 400 nm a 700 nm foi definido como região de estudo para análise da porcentagem de remoção da cor, após a EF. Na Tabela 9, pode-se observar os centros e intensidades das bandas de absorção que caracterizam a presença dos dois corantes. Os centros absorvedores foram obtidos realizando-se a derivada segunda do espectro para cada um dos corantes.

Tabela 9 - Centros Absorvedores dos Corantes AT e VE

Parâmetros	Solução		
Centro das bandas (nm)	498 ± 0,5	607±0,5	667±0,5
Absorção (u.a)	0,366	0,453	0,269

5.1.2 Espectros de Absorção FTIR

Para obter maiores informações sobre a estrutura molecular e caracterizar os grupos funcionais existentes nos corantes, obteve-se o espectro de absorção na região do infravermelho (IR), a partir do Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que possui a vantagem de conter os números de onda de interesse ($1700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, por exemplo) (SILVERSTEIN; WEBER; KIEMLE, 2007).

Na Figura 5 pode-se observar a varredura completa dos espectros ($4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$) dos corantes AT e VE, realizado para identificação dos grupamentos existentes em cada corante de acordo com a absorção. No gráfico estão identificados os principais picos presentes em ambos corantes. Observa-se que a região com maior quantidade de bandas ocorre entre $600\text{ a }1625\text{ cm}^{-1}$.

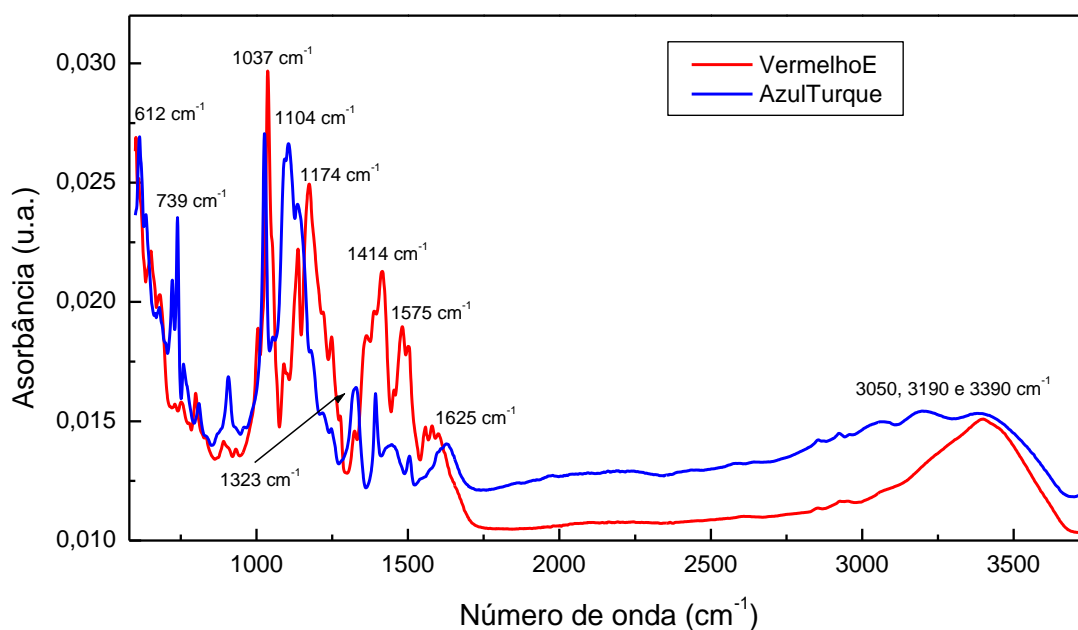


Figura 5 - Espectros FTIR dos Corantes VE e AT em Pó

A identificação dos grupos funcionais dos principais centros absorvedores está demonstrado na Tabela 10. Os dois corantes apresentam bandas de absorção

com características semelhantes, mudando apenas a intensidade e em algumas regiões o centro das bandas. Ambos apresentam bandas de absorção na região de 1610 à 1630 cm^{-1} e em torno de 1414 cm^{-1} , que corresponde ligações do tipo azo e alongamento em compostos α -componentes de $\text{N}=\text{N}$. A maioria dos corantes do tipo azo possuem esta característica de absorção (SILVERSTEIN; WEBER; KIEMLE, 2007).

Os corantes do tipo azo são amplamente utilizados na indústria têxtil, pois apresentam cores intensas e variadas e uma boa relação de custo e facilidade de síntese. Estão entre as mais importantes classes de corantes orgânicos, com cerca de três mil corantes conhecidos e usados no mundo todo. Entretanto, devido a sua alta solubilidade em água e potencial cancerígeno, apresentam vários efeitos adversos sobre a fauna e flora, tornando essencial um tratamento adequado para as águas residuais que contenham essa classe de corantes (HAQUE; SMITH; WONG; 2015; VALIZADEH, 2015).

Tabela 10 - Grupos Funcionais Identificados nos Corantes: AT e VE, a Partir do FTIR

Corantes AT e VE	
Grupos Funcionais	Faixas do Espectro de Absorbância (cm^{-1})
Ligações $\text{S}=\text{O}$, sulfônico	612
Ligações $\text{C}-\text{S}$	628
Grupo sulfônico	1037
Natureza aromática ($\text{C}-\text{N}$)	1104
Alongamento em compostos α -componentes ($\text{N}=\text{N}$)	1414
Ligações do tipo azo ($\text{N}=\text{N}$)	1610-1630
Estiramento $\text{C}-\text{H}$	3050
Estiramento $\text{C}-\text{N}$	3190
Estiramento $\text{N}-\text{H}$ (aminas primárias e secundárias)	3390

5.2 APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO

5.2.1 Determinação da Cor

Na Figura 6 observa-se os espectros de absorção obtidos com a solução sem a aplicação da EF, denominado bruto, e nos ensaios de EF 1 e 3, da matriz DCCR. Na região do visível, o pico de maior absorção ocorreu em torno de 607 nm, com um segundo pico, de menor intensidade, em 667 nm, evidenciando a presença do pigmento azul, e um terceiro pico com centro de 498nm, evidenciando a presença do pigmento vermelho.

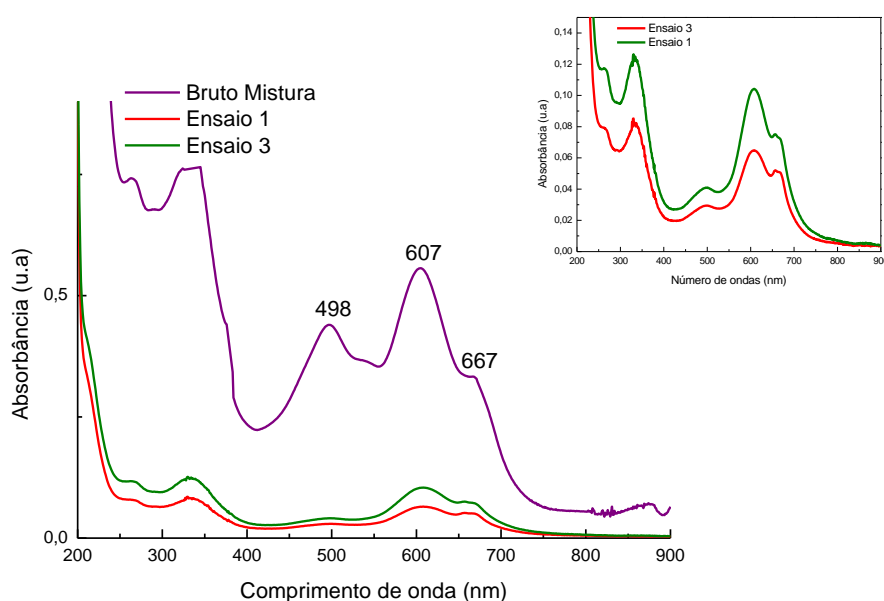


Figura 6 - Espectros de Absorção da Solução Mistura Bruto e Após a EF em Diferentes Condições de Tempo e Corrente

Em detalhe, no interior do gráfico, observa-se que apesar da redução na absorção, a qual indica a remoção do corante, os picos apresentam aproximadamente o mesmo perfil de bandas de absorção em todo o intervalo de comprimento de onda (200 – 900 nm), o que sugere que não houve a formação de nenhum centro absorvedor novo que poderia caracterizar componentes secundários.

Apesar da aparente remoção da cor, indicada pela diminuição na intensidade dos picos de absorção, observa-se que ainda ocorre a absorção dos corantes e que há diferença entre os ensaios de EF apresentados. Desse modo, as variáveis corrente e tempo de tratamento da técnica de EF podem ser otimizadas.

Para avaliar a influência na remoção da cor, utilizou-se o método da deconvolução, o que consiste no ajuste de curvas matemáticas e obtenção das

respectivas alturas, as quais representam a quantidade da substância absorvedora. Cada curva matemática gaussiana representa um centro absorvedor, que está relacionado com a quantidade de energia, por isso o espectro foi convertido de comprimento de onda (nm) para número de onda (m^{-1}), já que o número de onda é proporcional à energia.

Com todo o espectro de absorção convertido em número de ondas, o ajuste foi realizado no intervalo de $2,0 \times 10^6 m^{-1}$ à $1,3 \times 10^6 m^{-1}$, que compreende a região do visível, definido inicialmente como intervalo de estudo. Primeiramente, ajustou-se o espectro da solução bruta. Observa-se, na Figura 7, que as gaussianas com maior intensidade de absorção na região do visível foram definidas como Y1 (667nm), Y2 (607nm) e Y3 (498nm).

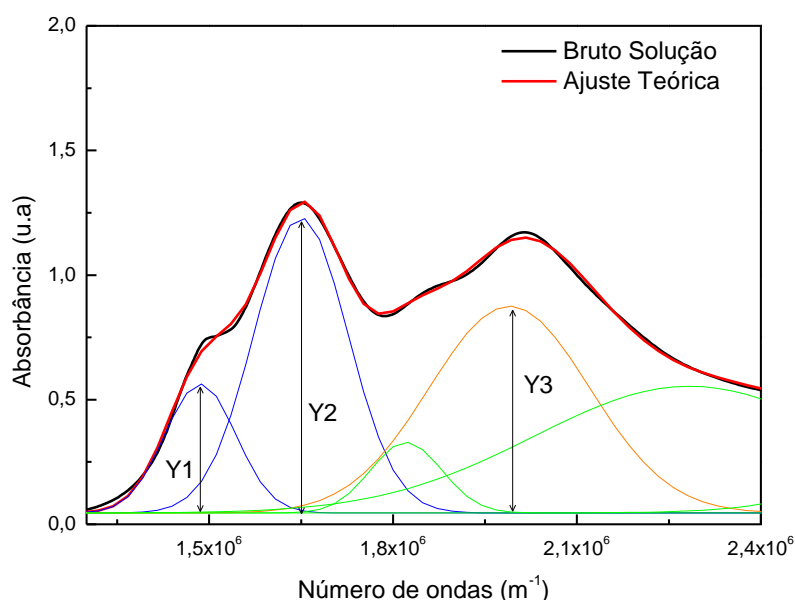


Figura 7 - Ajuste Gaussiano da Solução Bruto

As gaussianas Y1 e Y2 na cor azul, indicam a absorção promovida pelo corante AT, já a gaussina Y3 na cor laranja, corresponde a absorção do corante VE, ambas na região do visível. As demais gaussianas que estão representadas pela cor verde não foram utilizadas, por apresentarem pequena intensidade em comparação com as demais e por estarem além da região do visível, e, por isso foram desconsideradas nesse estudo. A soma das gaussianas é representada pela curva vermelha, correspondendo ao ajuste teórico realizado. Os três centros absorvedores

definidos no ajuste da solução foram utilizados para o ajuste de todos os ensaios de EF.

Para um melhor entendimento da aplicação da EF na mistura de corantes, foi determinada a porcentagem de remoção da cor em cada um dos picos da região do visível. Uma análise estatística foi aplicada a fim de verificar se a ação da EF é a mesma para os dois corantes analisados.

Na Figura 8, pode-se observar o ajuste gaussiano realizado para o ensaio 2, no qual foi aplicado uma corrente de 0,1 A durante um tempo de 15 minutos. Pode-se observar o quadro no gráfico com os valores dos centros (x_c), largura (w) e área de cada gaussiana (A) fornecidos pelo ajuste teórico.

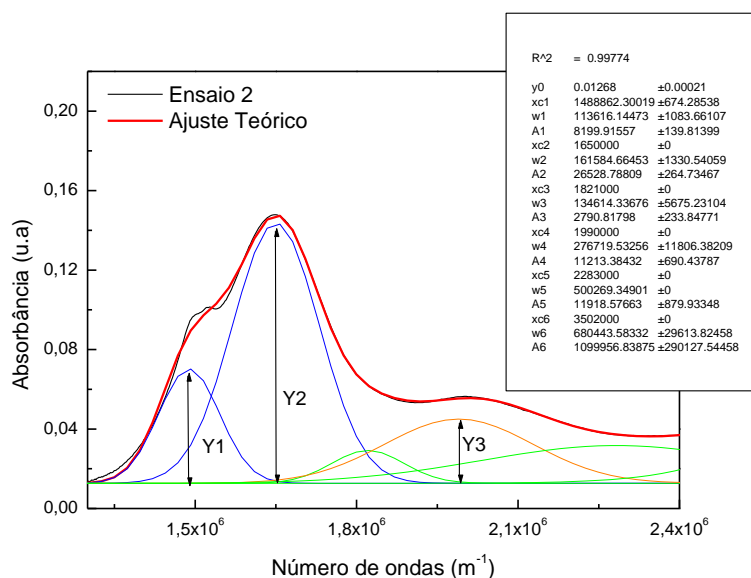


Figura 8 - Ajuste Gaussiano para o Ensaio 2, da Solução Eletrofloculada

A partir do ajuste, foi possível calcular a porcentagem de remoção da cor nas três bandas de absorção. Na banda Y1 e Y2, que absorvem o pigmento AT, a remoção da cor ficou em torno de 66% e 70%, respectivamente. Já na banda Y3, a remoção do pigmento VE foi em torno de 86%. Dessa forma, percebe-se que a remoção da cor não ocorre de forma homogênea no tratamento de diferentes corantes.

Na Figura 9, pode-se observar a eficiência da EF com relação à remoção da cor da Solução em diferentes ensaios. Nota-se que o ensaio 1 (0,3A/15min) e o 7 (0,2A/10min) foram os mais eficientes e os ensaios 10 (0,06A/10min) e 12

(0,2A/2,95min) foram os menos eficientes, dentre os ensaios apresentados na Figura 9.

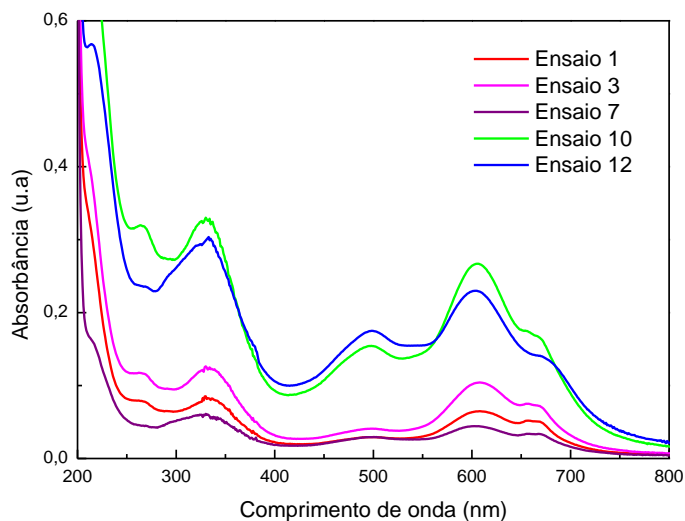


Figura 9 - Diferentes Ensaio de EF Aplicada a Solução

A diminuição dos picos de absorção implica na eficiência da EF para redução da cor da solução em questão. Pode-se observar que todo o espectro continua com os mesmos centros absorvedores, pressupondo-se que não houve a formação de nenhum centro absorvedor novo, indicativo de formação de componentes secundários, decorrentes da EF.

5.2.2 Delineamento Composto Central Rotacional

Com intuito de averiguar a eficiência do tratamento proposto neste estudo, fez-se novamente a caracterização físico-química da solução eletrofloculada, com a aferição dos parâmetros de pH e condutividade elétrica, além da determinação da cor nos três centros absorvedores definidos no intervalo de estudo. Os resultados podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros Analisados Após a EF da Solução Produzida com a Mistura dos Corantes (AT e VE), Utilizando Eletrodo de Alumínio

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis independentes		Variáveis dependentes		
	x_1	x_2	i (A)	t (min)	%Remoção Y1	%Remoção Y2	%Remoção Y3
1	1	1	0,30	15	94,14 ± 4,03	85,50 ± 2,20	81,39 ± 0,20
2	1	-1	0,30	5	89,66 ± 2,40	72,87 ± 3,86	74,20 ± 1,92
3	-1	1	0,10	15	90,47 ± 1,92	76,37 ± 3,35	76,29 ± 1,71
4	-1	-1	0,10	5	68,28 ± 1,70	61,36 ± 1,82	56,99 ± 1,52
5	0	0	0,20	10	97,45 ± 0,98	96,78 ± 2,17	86,54 ± 1,67
6	0	0	0,20	10	97,87 ± 4,60	97,30 ± 3,38	88,72 ± 0,97
7	0	0	0,20	10	95,61 ± 0,01	94,67 ± 0,32	94,74 ± 0,22
8	0	0	0,20	10	98,76 ± 0,13	98,43 ± 0,26	93,46 ± 0,39
9	1,41	0	0,34	10	98,93 ± 2,65	98,65 ± 1,26	94,36 ± 0,93
10	-1,41	0	0,06	10	65,12 ± 0,34	44,67 ± 1,62	46,12 ± 0,26
11	0	1,41	0,20	17	98,28 ± 0,01	99,26 ± 0,01	98,28 ± 0,03
12	0	-1,41	0,20	3	65,07 ± 2,31	56,35 ± 2,31	57,97 ± 6,13

Os valores de condutividade elétrica e pH, ficaram bem próximos ao do efluente bruto, com uma média de 4,25 mS cm⁻¹ e 6,18, respectivamente. A perda de massa dos eletrodos foi pequena, devido à baixa intensidade de corrente aplicada na eletrofloculação, contribuindo para a redução dos gastos operacionais.

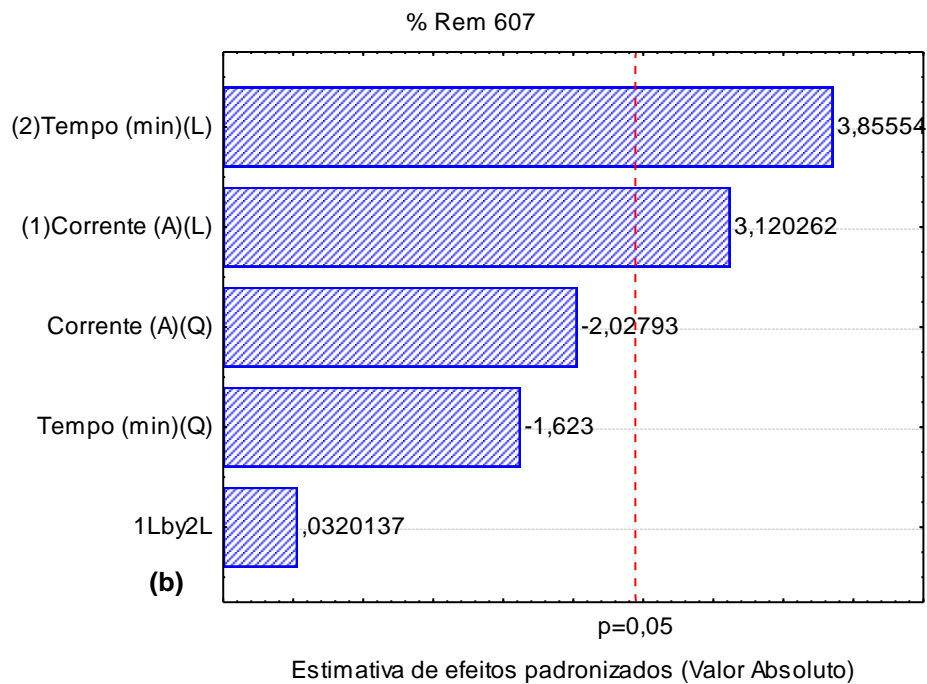
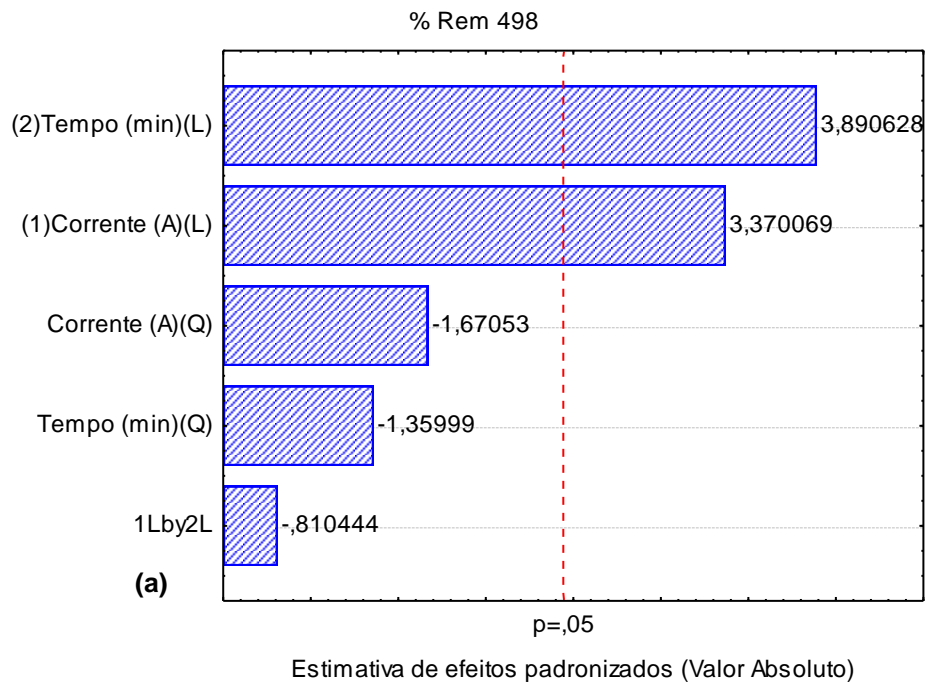
De acordo com os resultados, na análise simultânea de todos os ensaios, verificou-se que as maiores porcentagens de remoção ocorreram nos ensaios 7, 8, 9 e 11. Já a menor remoção foi observada nos ensaios 10 e 12.

Outro fator importante a se observar é que a porcentagem de remoção da cor não é a mesma para os dois corantes, o que justifica a utilização do método para se identificar e quantificar substâncias em mistura.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, realizou-se o teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a redução (%) da cor. Inicialmente, foram analisados os efeitos das variáveis, tempo de tratamento e corrente, por meio do gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 10.

O gráfico de Pareto apresenta a significância dos resultados, com 95 % de confiança, representado pela linha tracejada vermelha, correspondente ao valor de $p = 0,05$. A extensão horizontal das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis lineares (L), quadráticas (Q) e de interação linear entre as variáveis independentes. Os valores ao lado das barras indicam o tamanho do efeito. Se o

sinal do efeito for positivo, indica um aumento na remoção da cor, e os valores negativos indicam o inverso.



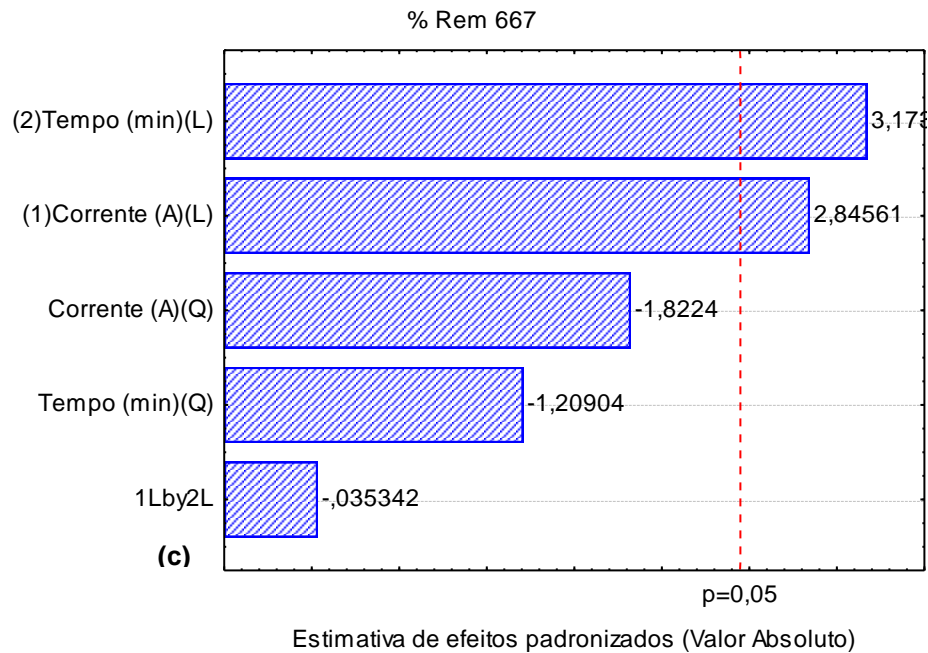


Figura 10 - Gráfico de Pareto para os Centros Absorvedores (a) 498nm, (b) 607nm e (c) 667nm da Solução Mistura

Nota-se, na Figura 10, que para as bandas Y2 e Y3, todos os termos lineares e quadráticos das variáveis analisadas, tempo de tratamento e corrente, se mostraram estatisticamente significativos no intervalo de 95% de confiança, não havendo interação entre as mesmas. Já para a banda Y1, além da interação entre as variáveis, o tempo em termos quadráticos, também não foi significativo.

Com base nessa análise, realizou-se novamente o teste ANOVA, mantendo-se apenas as variáveis significativas, a fim de averiguar sua significância na remoção da cor. Os resultados podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 - Teste da Análise de Variância do Modelo Previsto para a Redução da Cor pelo Tratamento com EF ao Nível de Significância de 95% ($P < 0,05$), para Todos os Centros Absorvedores

Parâmetro	Modelo quadrático	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F Cal./ Est.	p-Valor
Cor (498nm) Y3	Regressão	1936,173	4	484,043	14,665/4,12	0,001633
	Resíduos	231,042277	7	33,006		
	Total	2167,215	11			
Cor (607nm) Y2	Regressão	3782,234	4	945,559	12,328/4,12	0,002753
	Resíduos	536,91	7	76,701		
	Total	4319,144	11			
Cor (667nm) Y1	Regressão	2488,237	3	2173,353	8,597/4,07	0,007775
	Resíduos	771,792	8	407,504		
	Total	3260,029	11			

Na Tabela 12 observou-se que o p-valor das variáveis, tempo de tratamento e corrente, se mostraram significativos ao nível de 95% de confiança, para todos os centros absorvedores analisados. Além disso, a soma dos resíduos é menor que a soma da regressão, confirmando que o modelo proposto é válido no intervalo de confiança de 95%. Desse modo, a superfície de resposta pode ser gerada.

A Tabela 13 expõe os coeficientes de regressão, em termos lineares e quadráticos, das variáveis significativas. Assim, a equação de remoção da cor pode ser escrita para obtenção das condições ótimas de tempo de tratamento e corrente, a ser utilizado na EF, para os valores estabelecidos.

Tabela 13 - Coeficientes de Regressão para a Variável Resposta Remoção da Cor

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t (7)	p – valor
Média (498nm)	97,4114	2,8725	33,9115	$7,1 \cdot 10^{-12}$
i(L)	18,2372	4,0684	4,4826	0,0029
i(Q)	-13,5248	4,5609	-2,9654	0,0209
t(L)	18,4277	4,0684	4,5294	0,0027
t(Q)	-13,8775	4,5608	-3,0427	0,0188
	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t (7)	p – valor
Média (607nm)	96,7976	4,3789	22,1053	$6,5 \cdot 10^{-11}$
i(L)	24,2599	6,2020	3,9116	0,0058
i(Q)	-25,5769	6,9527	-3,6787	0,0078
t(L)	22,0975	6,2020	3,5629	0,0092
t(Q)	-19,3967	6,9527	-2,7898	0,0269
	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t (8)	p – valor
Média (667nm)	85,3969	3,8071	22,4308	$2,7 \cdot 10^{-10}$
i(L)	22,6487	6,9556	3,2562	0,0116
i(Q)	-18,9803	7,6445	-2,4829	0,0379
t(L)	20,8954	6,9556	3,0041	0,0169

Notas: (L)- Termos Lineares; (Q) – Termos Quadráticos; (i) Corrente; (t) Tempo.

Considerando apenas os termos significativos, o modelo de remoção da cor para os três comprimentos de onda, em que ocorre a maior absorção dos corantes VE (498nm) e AT (607 e 667nm), pode ser escrito de acordo com as Equações 10, 11 e 12.

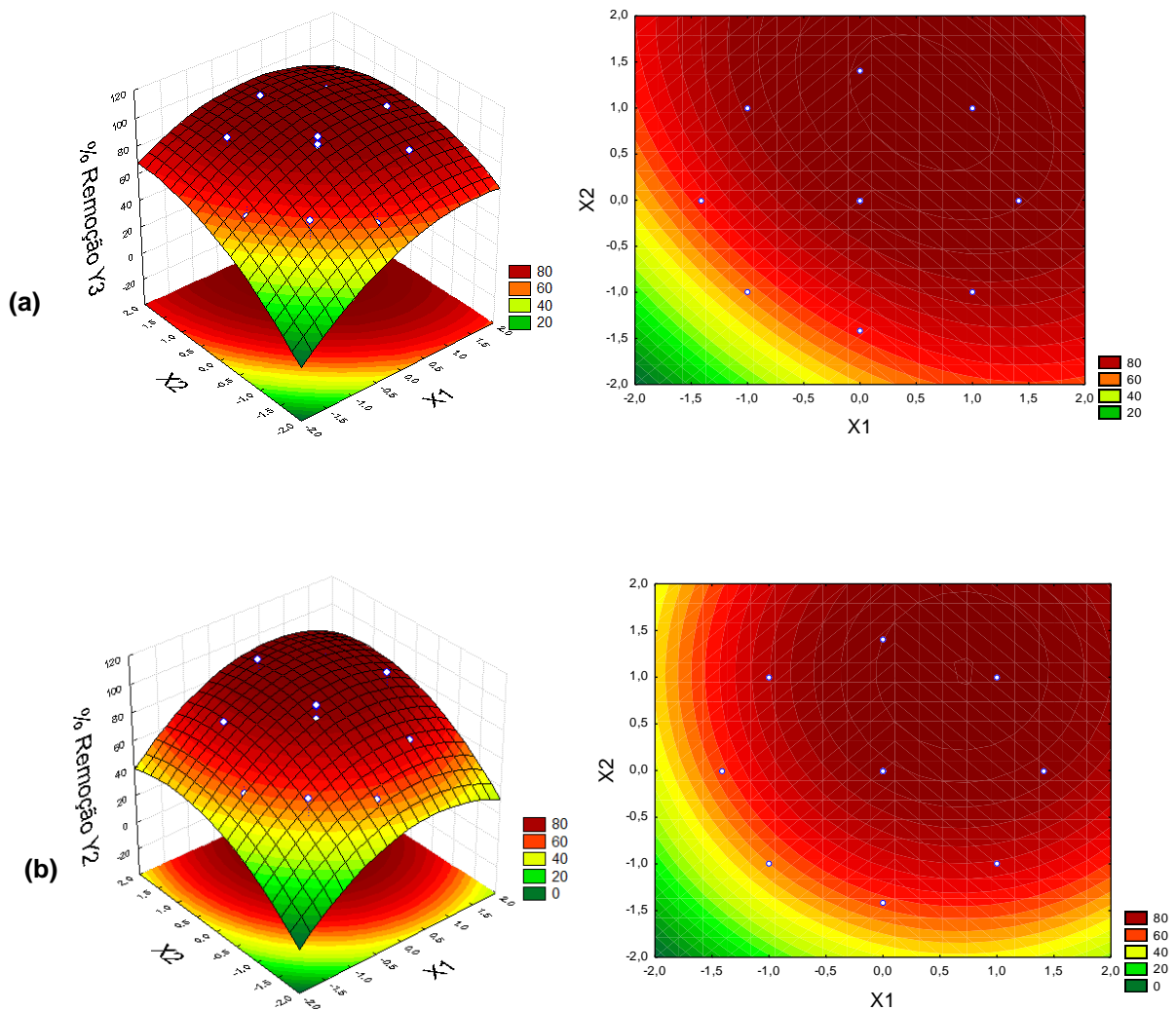
$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção da Cor (498nm)} = & 97,4114 + 18,2372x_1 - 13,5248x_1^2 + 18,4277x_2 - \\ & -13,8775x_2^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção da Cor (607nm)} = & 96,7976 + 24,2599x_1 - 25,5769x_1^2 + 22,0975x_2 - \\ & -19,3967x_2^2 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\% \text{ Remoção da Cor (667nm)} = 85,3969 + 22,6487x_1 - 18,9803x_1^2 + 20,8954x_2 \quad (14)$$

Assim, foi possível obter os valores otimizados de corrente elétrica e tempo de tratamento para ambos os corantes, realizando a derivada segunda das equações 10 e 11. De acordo com a Equação 12, obteve-se, para o corante VE, o tempo de 16,6 min e corrente de 0,33A, com uma remoção estimada em 98,4%. Já para o AT, conforme a Equação 13, obteve-se 15,7 min de tempo e uma corrente de 0,29A, com uma remoção estimada em 97,9%. Para a equação 13, obteve-se os parâmetros otimizados para o comprimento de onda de 667 nm, somente pelo gráfico de superfície.

Os resultados podem ser visualizados nos gráfico de superfície apresentados na Figura 11 (a) (b) e (c). Constatou-se que para os três centros absorvedores, a maior eficiência na remoção da cor ocorre quando a solução é submetida a uma maior corrente elétrica e maior tempo de tratamento.



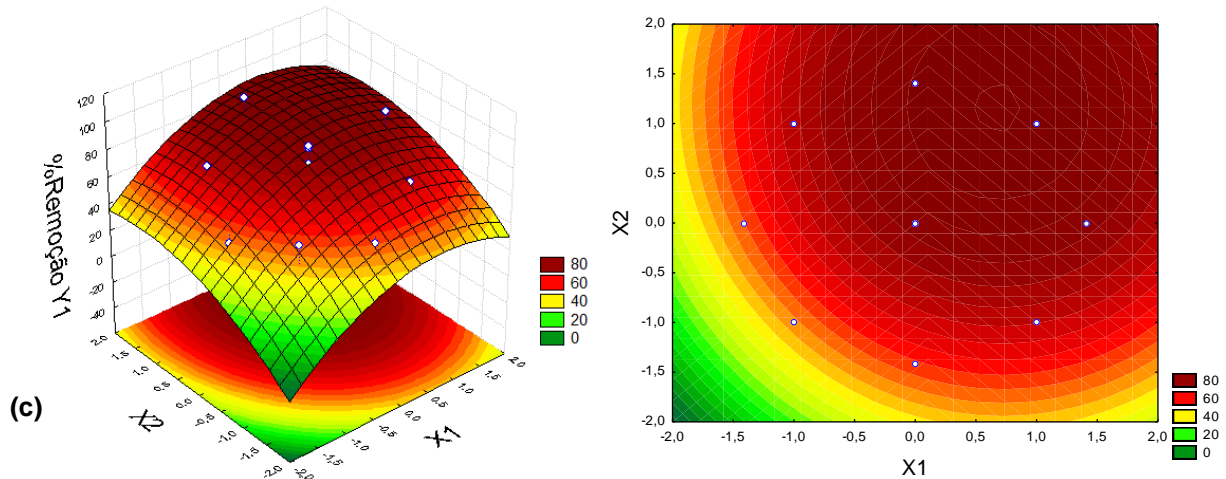


Figura 11 - Superfície de Resposta e perfil de contorno em Relação à Redução da Cor para as Bandas de Absorção do Corante VE – (a) 498nm e AT – (b) 607nm e (c) 667nm

Outros pré-testes de EF, utilizando ferro como eletrodo de sacrifício foram realizados. Diversas condições de tempo e corrente foram empregadas para o tratamento da Solução, porém sem sucesso. Além da baixa porcentagem de remoção da cor, houve elevada produção de lodo, inviabilizando o seu uso no tratamento do efluente produzido com a mistura dos corantes AT e VE.

Na Figura 12, pode-se observar a diferença da Solução, tratada com eletrodo de ferro (b), e com o eletrodo de alumínio (c), corroborando para a escolha do alumínio, como eletrodo de sacrifício da matriz tratada.



Figura 12 - (a) Solução Bruto (b) Solução Após a EF, Utilizando Eletrodo de Ferro; (c) Eletrodo de Alumínio

5.3 CUSTO OPERACIONAL TOTAL PARA CADA EXPERIMENTO

Para calcular o custo operacional total (R\$ m⁻³ de efluente tratado) inerente ao processo de EF com uso convencional de energia, foi necessário estimar o custo do consumo energético e do consumo dos eletrodos de alumínio.

O consumo energético (Wh m⁻³) da EF foi calculado pela Equação 6. A avaliação do custo (R\$ kWh) foi estimada pela tarifa estabelecida pela ANEEL (2015), que é de aproximadamente R\$ 0,32 o kWh.

O consumo dos eletrodos (Kg m⁻³) foi calculado de acordo com a Equação 5. É importante ressaltar que se utilizou a massa molar do alumínio de 26,98 g mol⁻¹ e que o número de elétrons envolvidos na reação é 3. Para estimar o custo do consumo de eletrodos (R\$ Kg de eletrodo), considerou-se o valor de R\$ 5,35 por Kg de eletrodo de alumínio, conforme cotação da ABAL (2015).

Após a estimativa de custos do consumo energético e consumo dos eletrodos, calculou-se o custo operacional total de cada experimento. Os resultados podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14 - Custo Operacional Total para Cada Experimento

Ensaio	C _{el} (kg m ⁻³)	C _e (Wh m ⁻³)	C _o (R\$ m ⁻³)
1	0,02516	240,00	0,53
2	0,00839	102,50	0,18
3	0,00839	50,00	0,17
4	0,00280	16,67	0,06
5	0,01118	83,33	0,23
6	0,01118	106,67	0,23
7	0,01118	93,33	0,23
8	0,01118	86,67	0,23
9	0,01901	175,67	0,40
10	0,00336	16,00	0,06
11	0,01901	147,33	0,39
12	0,00336	25,00	0,07

Considerando a condição otimizada pela matriz de DCCR, o custo operacional para tratar a solução produzida com mistura de corantes têxteis e o efluente sintético por EF foi de R\$ 0,93.

Evidentemente, o C_o para tratar um efluente têxtil industrial, ou qualquer outro, deverá ser maior, pois os mesmos apresentam maior carga de impureza a ser removida. Por exemplo, para o tratamento de água oleosa por EF, Gobbi (2013) obteve um custo operacional total de R\$ 3,41 m^{-3} de efluente. Já Espinoza-Quinones et al. (2009), teve um custo operacional médio de aproximadamente R\$ 4,56 para remover poluentes de efluente de curtume por eletrocoagulação.

5.4 ANÁLISE DO ALUMÍNIO DISSOLVIDO

O alumínio residual remanescente do tratamento de EF, proveniente dos eletrodos de sacrifício, foi estimado, em cada ensaio realizado, para obtenção das condições otimizadas das variáveis independentes. Os valores podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Alumínio Dissolvido Após o Tratamento da Solução

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis independentes		Variável dependente
	X_1	X_2	i (A)	T (min)	Alumínio dissolvido ($mg L^{-1}$)
1	1	1	0,30	15	$0,00498 \pm 7,07 \cdot 10^{-5}$
2	1	-1	0,30	5	$0,00647 \pm 3,32 \cdot 10^{-4}$
3	-1	1	0,10	15	$0,00410 \pm 4,24 \cdot 10^{-5}$
4	-1	-1	0,10	5	$0,00600 \pm 4,90 \cdot 10^{-5}$
5	0	0	0,20	10	$0,00120 \pm 4,24 \cdot 10^{-5}$
6	0	0	0,20	10	$0,00257 \pm 1,91 \cdot 10^{-4}$
7	0	0	0,20	10	$0,00083 \pm 1,04 \cdot 10^{-3}$
8	0	0	0,20	10	$0,00130 \pm 1,46 \cdot 10^{-3}$
9	1,41	0	0,34	10	$0,00273 \pm 1,91 \cdot 10^{-4}$
10	-1,41	0	0,06	10	$0,00122 \pm 6,36 \cdot 10^{-4}$
11	0	1,41	0,20	17	$0,00065 \pm 5,37 \cdot 10^{-4}$
12	0	-1,41	0,20	3	$0,00075 \pm 6,37 \cdot 10^{-4}$

Os resultados obtidos indicam que todos os ensaios apresentaram uma concentração de alumínio dissolvido bem abaixo do valor máximo de $0,1 mg.L^{-1}$ estipulado pela Resolução nº 357, de 2005, do CONAMA, sendo mais um indício positivo para a utilização de eletrodos de sacrifício de alumínio, no tratamento de EF.

Os resultados podem ser visualizados no gráfico de superfície de resposta em relação à concentração de alumínio residual após a EF, apresentado na Figura 13.

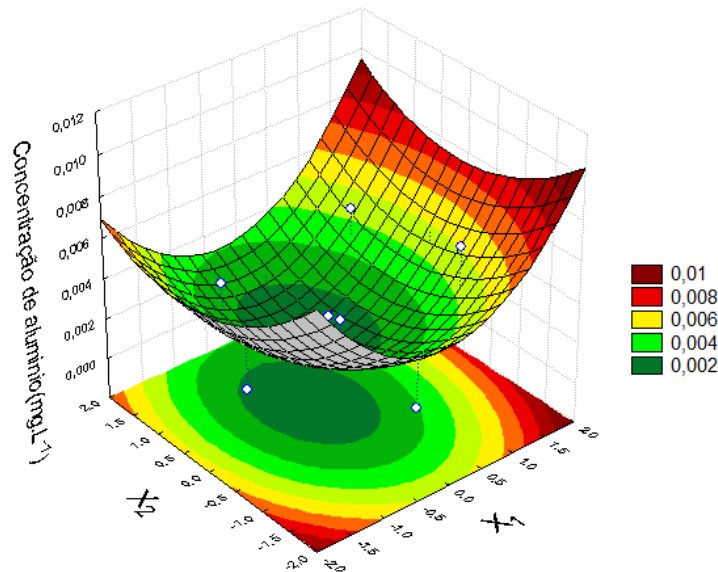


Figura 13 - Superfície de Resposta em Relação à Concentração de Alumínio Residual Após EF

A relação entre quantidade de Al residual dissolvido com a porcentagem de remoção da cor pode ser melhor visualizada a partir dos gráficos do perfil de resposta. Na Figura 14 (a) e (b), observa-se o perfil de Al residual dissolvido e porcentagem de remoção do VE.

Nota-se que a região equivalente ao mínimo Al residual dissolvido coincide com a região de maior remoção da cor, o que é extremamente importante, pois a presença do Al dissolvido em grandes quantidades pode ser tóxica.

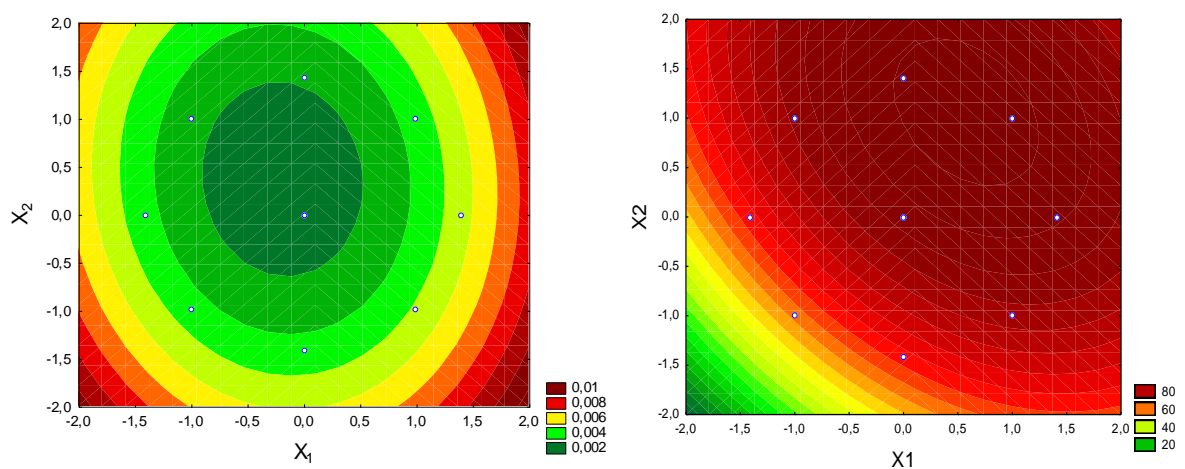


Figura 14 - (a) Região de Menor Concentração De Alumínio Residual Dissolvido; (b) Região de Maior eficiência na Remoção do Corante VE

5.5 APLICAÇÃO DO MÓDULO FOTOVOLTAICO NA EF

Conforme descrito anteriormente na metodologia, optou-se neste trabalho a utilização do módulo fotovoltaico sem a utilização da bateria e sem o controlador de carga.

Primeiramente, definiu-se como tempo de tratamento e corrente os valores otimizados obtidos pela matriz DCCR, realizando-se uma média destes valores para as três bandas. Assim, utilizou-se como tempo de tratamento 16 minutos e uma corrente média de 0,33 A.

Como a corrente elétrica gerada pelo painel fotovoltaico depende de condições meteorológicas, como a irradiância, optou-se por uma corrente média próxima ao meio dia, já que a irradiância é maior neste horário.

Para que fosse possível trabalhar com este valor de corrente, realizou-se alguns testes iniciais variando-se a condutividade elétrica da solução, para obter o valor de corrente elétrica desejado. Assim, foi necessário diminuir a quantidade de NaCl para $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, o que pode ser considerado um ponto positivo, já que a quantidade de energia gerada foi superior à necessária para este caso.

Após o acerto da condutividade elétrica da solução de acordo com a corrente desejada, foi submetida à técnica de EF alimentada com a energia gerada pelo painel fotovoltaico. O experimento foi executado em duplicata e uma nova solução foi submetida à EF a cada uma hora.

Primeiramente, serão apresentados os valores da irradiância (G_i), corrente elétrica (i) e a diferença de potencial (U). Esses valores foram coletados quando o painel estava sendo usado na técnica de EF. Posteriormente, serão expostos os resultados da porcentagem de remoção da cor. Ambos os valores serão exibidos em função do tempo (durante o dia) em dois dias distintos, considerando um dia de céu limpo (CL) e outro de céu parcialmente nublado (CN).

5.5.1 Rendimento do Módulo Fotovoltaico

Os valores de i e G_i foram coletados pelo *datalogger* e os valores de U foram adquiridos com o auxílio de um multímetro. Foi gerado um valor por minuto para cada um destes parâmetros. Os resultados serão apresentados com uma média e seu respectivo desvio padrão durante os 16 minutos de aplicação da energia do painel fotovoltaico na EF.

A irradiância foi obtida no plano do módulo fotovoltaico em um dia de céu limpo (CL), com a presença de algumas nuvens, e para um dia parcialmente nublado (CN), no período das 7 horas da manhã até às 20 horas. Os dias em que foram realizadas as análises foram: 06 de janeiro de 2015 para dia de CL e 08 de janeiro de 2015 para dia de CN. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 15 e 16.

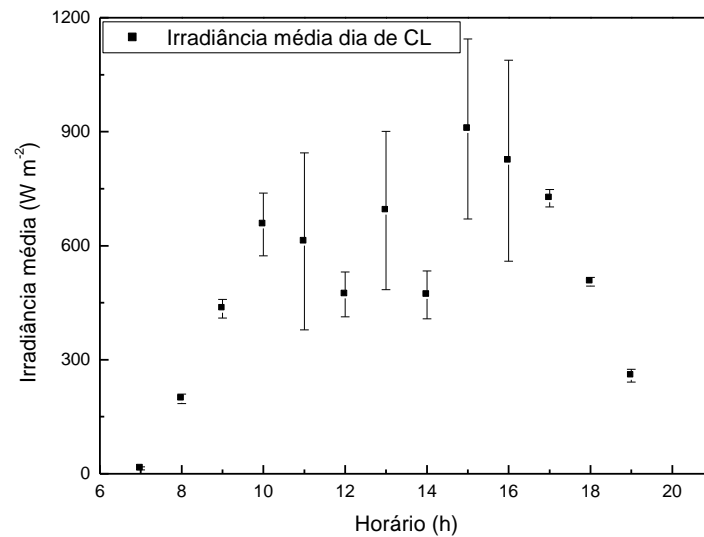


Figura 15 - Irradiância Obtida ao Longo do Dia CL

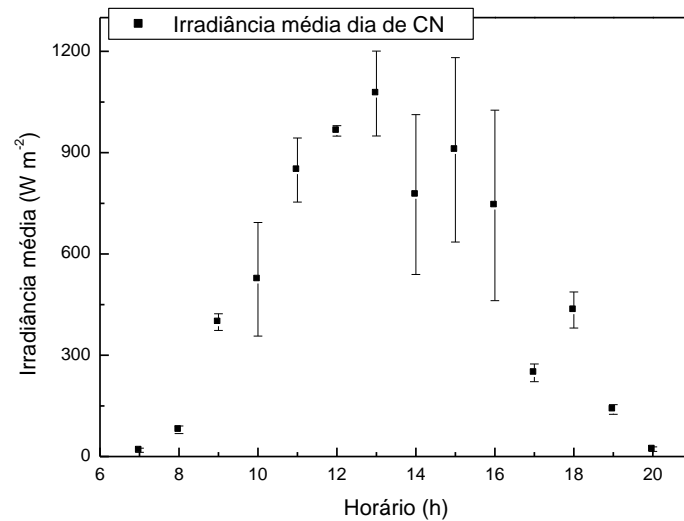


Figura 16 - Irradiância Obtida ao Longo do Dia CN

A variação da irradiação solar pode afetar a eficiência da EF ao longo do dia. Observa-se que, para o dia de CL (Figura 15), a irradiância manteve um maior índice ao longo do dia, quando comparado ao dia de CN (Figura 16), que apresentou maior variação, com taxa de aumento menor, no início da manhã e após às 16 horas. Essa diminuição dos valores de G_i e também o aumento da barra de erro são atribuídas ao aumento do número de nuvens no momento.

Nos mesmos dias em que a irradiância foi obtida, também foi coletado os valores de i e U gerados no painel fotovoltaico. A intensidade da corrente elétrica durante o processo de EF depende da irradiação solar e da temperatura do módulo fotovoltaico. Esses parâmetros não podem ser controlados em um sistema de conexão direta, como o utilizado. Nas Figuras 17 e 18, pode-se observar os valores médios da corrente elétrica para os dias de CL e CN. A linha verde foi utilizada como guia visual e corresponde ao valor de 0,66 A.

Como a aplicação da energia fornecida pelo painel fotovoltaico foi utilizada em um arranjo experimental em duplicata e a configuração utilizada foi uma ligação em paralelo, a corrente fornecida para cada experimento foi exatamente a metade da corrente apresentada, assim, considerando a Figura 17, em maior parte do dia a corrente fornecida ao sistema de EF foi em torno de 0,33 A para cada experimento.

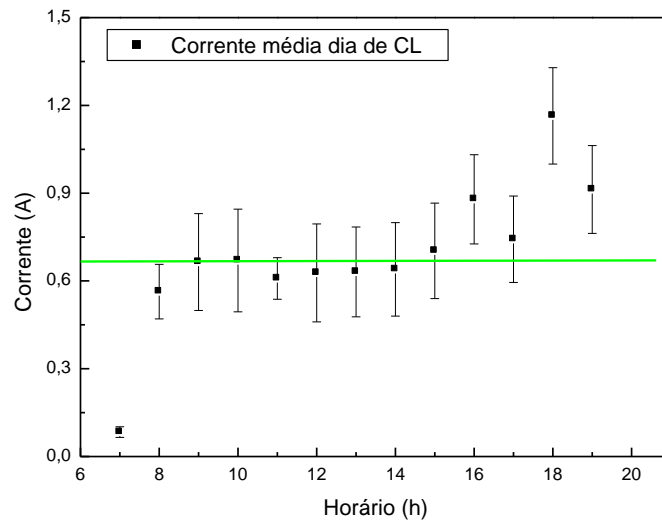


Figura 17 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CL

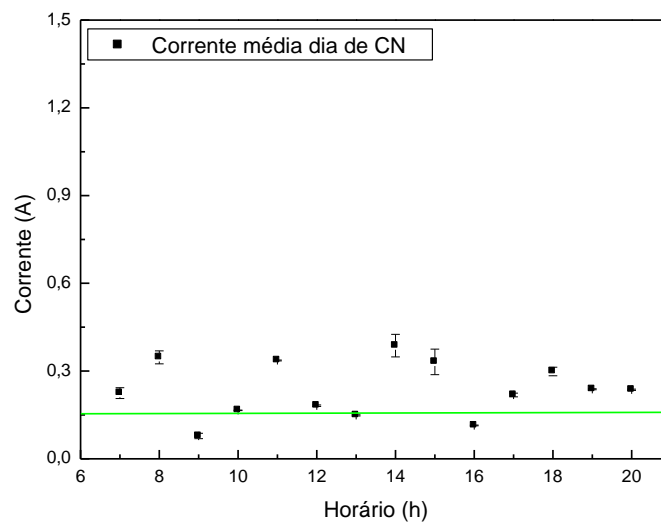


Figura 18 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CN

Já para o dia de CN, houve um decréscimo na corrente aplicada em virtude das nuvens que cobriam parcialmente o céu, acarretando a diminuição da temperatura e da irradiância que chega ao plano do módulo e, conseqüentemente, a diminuição da corrente aplicada a EF, que ficou em torno da metade da corrente média utilizada para o dia de CL.

Na matriz DCCR, a pior situação de remoção da cor, corresponde a um ensaio axial (-1,41), com corrente de 0,06A. Logo o dia de CN, corresponde a essa condição, mesmo assim, ainda foi eficiente.

Com relação a diferença de potencial aplicada na operação, pode-se observar na Figura 19, considerado dia de CL, que os valores da ddp entre as 9h e as 17 h, isto é, a maior parte do dia, mantiveram-se entre 18 e 19 V, mostrando um comportamento bem estável. Comportamento semelhante também foi observado no dia de CN (Figura 20), apenas com uma maior variação dos valores de U devido a presença maior de nuvens.

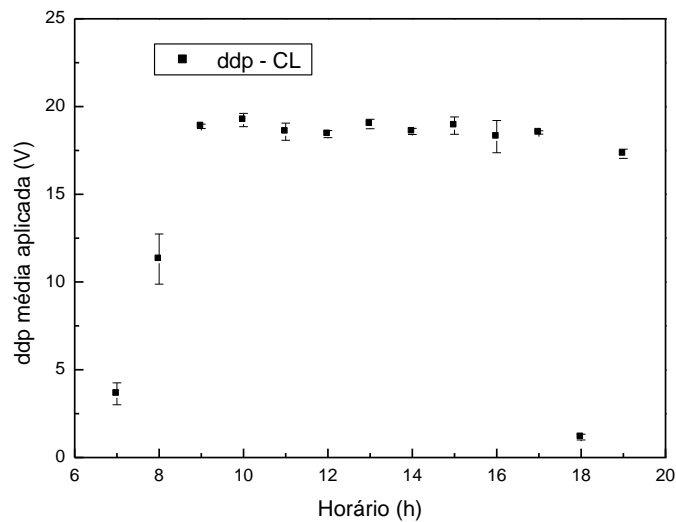


Figura 19 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL

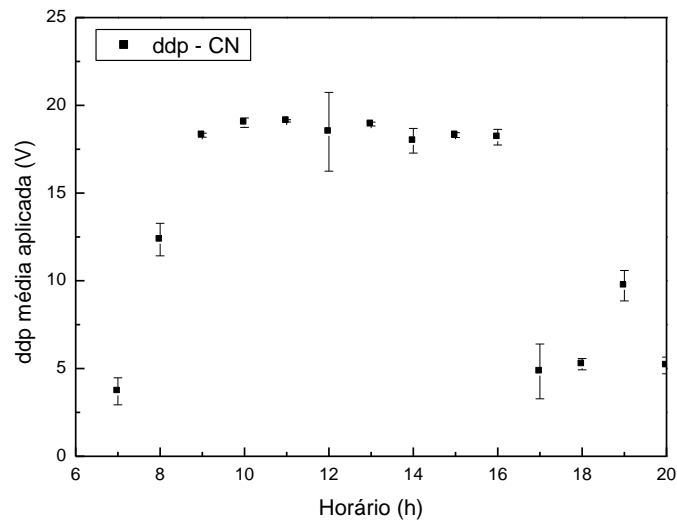


Figura 20 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CN

Por meio da multiplicação da média desses valores de i e U , foi possível determinar a potência de operação do sistema em função das horas nos dias analisados. Os resultados podem ser observados nas Figuras 21 e 22.

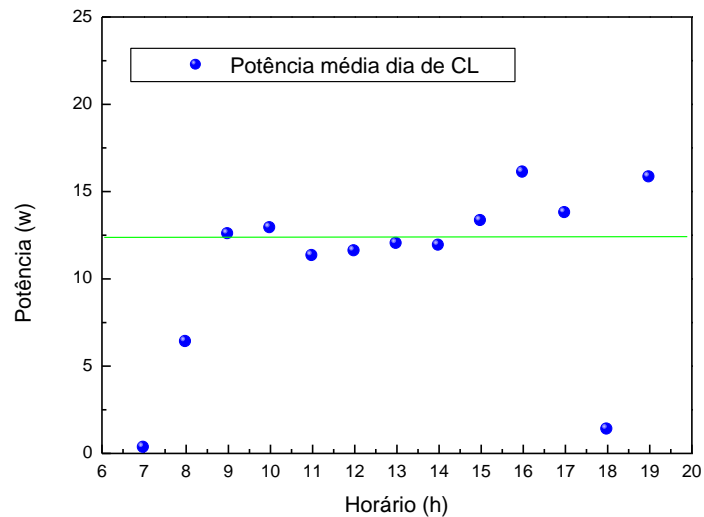


Figura 21 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL

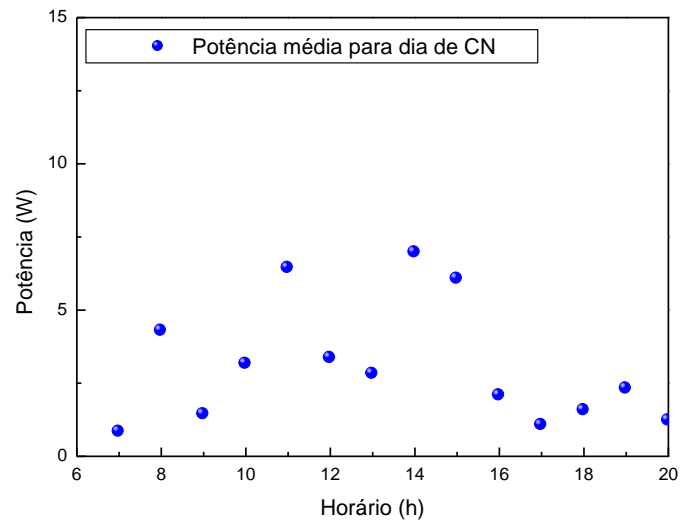


Figura 22 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CN

Ao comparar os gráficos, nota-se que o sistema operou com maior potência no dia de CL, mantendo uma estabilidade no período entre as 8 horas da manhã e as 18 horas, comportamento que não se repetiu na análise realizada no dia de CN em virtude da presença de nuvens, evidenciando a instabilidade de operação em função da mudança das condições meteorológicas.

5.3.2 Eficiência do Módulo Fotovoltaico Aplicado à EF na Remoção da Cor

Para analisar a eficiência da aplicação de energia elétrica gerada pelo sistema fotovoltaico ligado diretamente ao arranjo experimental da EF, analisou-se a porcentagem da remoção da cor. Esta análise foi realizada para as duas maiores bandas de absorção no visível em 607 nm e 498 nm, correspondendo ao AT e VE, respectivamente.

Na Figura 23 observa-se que, na maior parte do dia, a remoção da cor foi superior a 95 % para os dois corantes da solução. Constatou-se que mesmo no

início da manhã e final da tarde, onde a irradiância é menor, o sistema fotovoltaico forneceu a energia necessária para a realização da EF para a amostra em questão.

Nos ensaios realizados às 10 horas da manhã e às 16 horas, nota-se um decréscimo na porcentagem de remoção da cor, atribuído à presença de algumas nuvens que encobriram o painel fotovoltaico no período de análise, gerando uma relativamente grande variação nos valores de G_i , mantendo-se, no entanto, um percentual alto de remoção, acima de 90%.

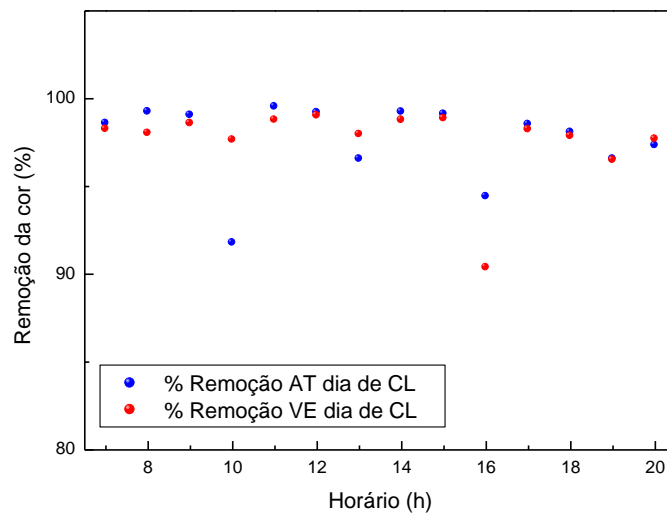


Figura 23 - Porcentagem de remoção da cor, para intervalo de hora analisada, em dia de CL

Ao final do dia, as amostras eletrofloculadas foram misturadas para a avaliação da eficiência ao longo de um dia de CL. Neste caso, obteve-se $(97,14 \pm 0,43)$ % de eficiência de remoção da cor para o corante AT e $(98,22 \pm 0,81)$ % para o corante VE.

Para o dia parcialmente nublado (Figura 24), nota-se que a eficiência da EF foi mantida, com índices elevados de remoção, alcançando uma eficiência acima de 95% na maior parte do dia para ambos os corantes. A mínima eficiência de remoção foi observada, às 7 horas da manhã, para o corante VE, com uma remoção de 71%, e às 20 horas para o corante AT, com uma remoção em torno de 67%. Na maioria dos ensaios, as eficiências de remoção da cor, para os dois centros absorvedores, ficaram bem próximas.

A eficiência da EF na remoção da cor manteve-se elevada, mesmo ao longo do dia de CN, com uma média de remoção de $(80 \pm 4,24)$ % para o corante AT e $93 \pm 2,83$ % para o corante VE.

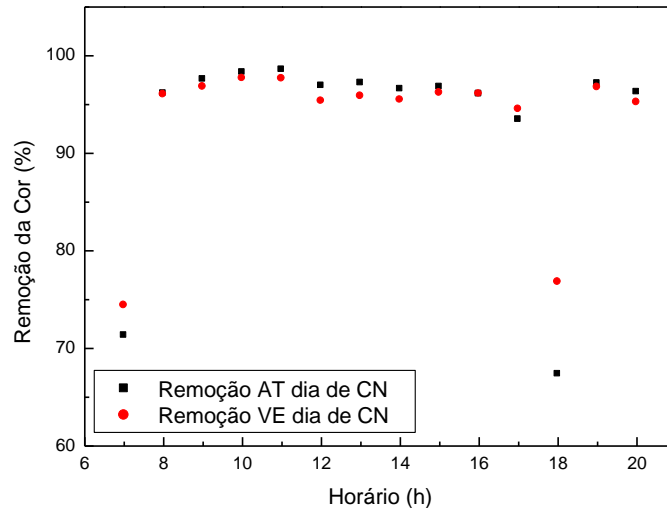


Figura 24 - Porcentagem de remoção da cor, para intervalo de hora analisada, em dia de CN

5.2.3 Eficiência da Eletrofloculação Alimentada Diretamente pelo Módulo Fotovoltaico para o Tratamento do Efluente Sintético

No tratamento da solução com as condições otimizadas, utilizando energia fotovoltaica, comprovou-se a eficiência do sistema, mesmo em condições meteorológicas adversas. Por esse motivo, optou-se por tratar o efluente sintético somente em dia de CL (09 de janeiro de 2015), evitando ensaios de EF desnecessários. Na Figura 25, observa-se a variação média da corrente ao longo do dia.

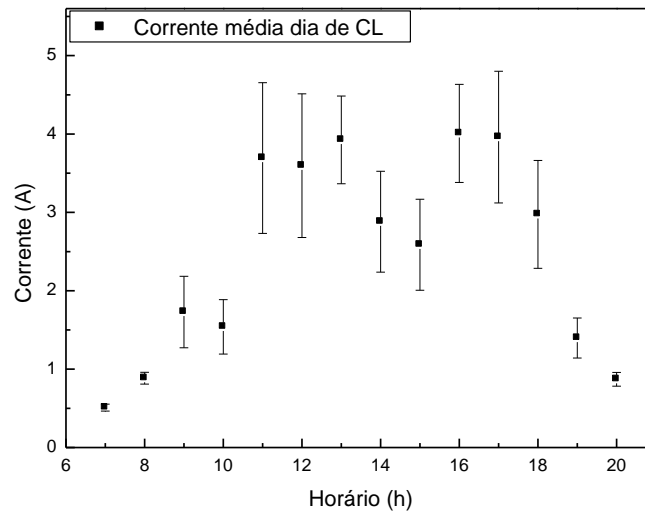


Figura 25 - Corrente média Obtida ao Longo do Dia de CL

No período inicial da manhã, a corrente apresenta valores menores, explicado pela presença de nebulosidade, diminuindo a irradiância e a temperatura do módulo, conseqüentemente, provocando a redução da corrente aplicada à EF. Após as 11 horas da manhã, observa-se aumento da corrente, mantendo-se estável até as 18 horas, quando novamente valores mais baixos de correntes são detectados.

Na Figura 26, são apresentados os valores de diferença de potencial ao longo do dia. Observa-se que os valores da ddp no período inicial da manhã, até às 10 h, variaram de 1 V a 7 V. Já entre as 11h e 17 h, a tensão manteve-se entre 13 a 16 V, mostrando um comportamento estável, sem alterações bruscas, o que é um fator importante na EF.

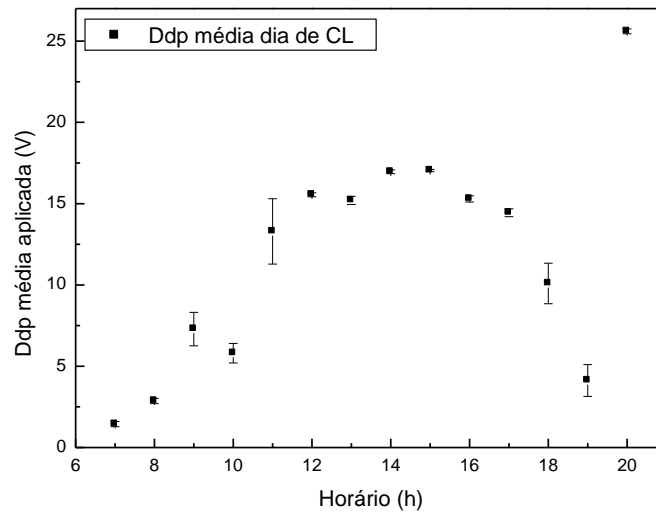


Figura 26 - Tensão de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL

Com os dados de corrente e tensão, calculou-se a potência de operação do sistema ao longo do dia de CL para tratar o efluente sintético. O resultado pode ser visualizado na Figura 27.

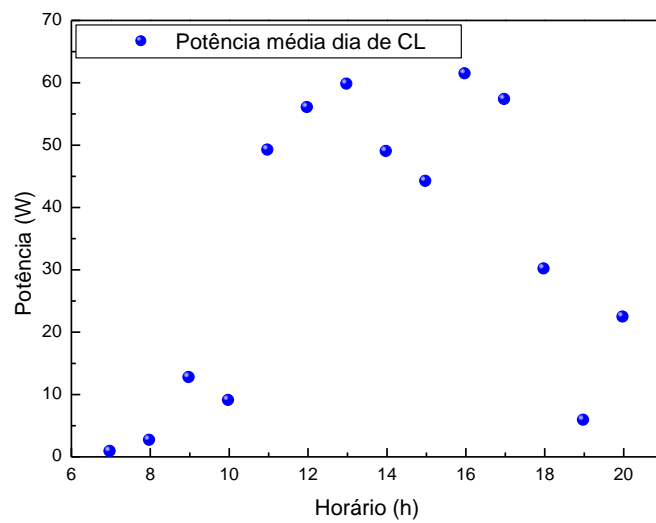


Figura 27 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL

Observa-se que a potência de operação do sistema, manteve-se estável na maior parte do dia, com eficiência menor no período inicial da manhã, quando foi observado valores menores de corrente e tensão, conforme Figuras 26 e 27.

Posteriormente, calculou-se a eficiência da EF alimentada por energia fotovoltaica, na remoção da cor do efluente sintético. O resultado pode ser visualizado na Figura 28.

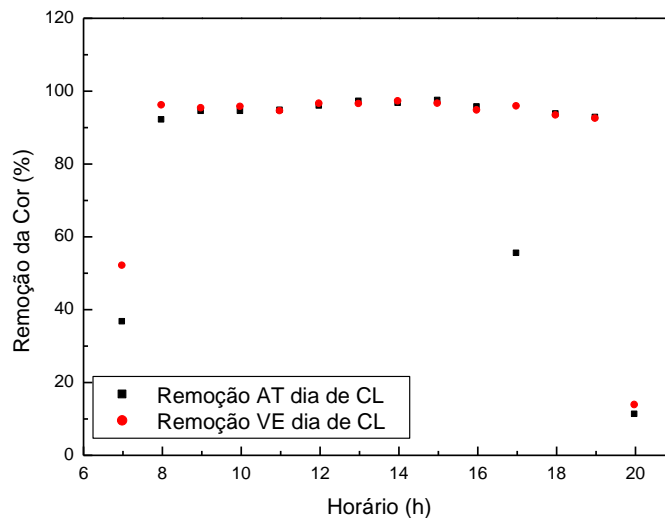


Figura 28 - Potencial de Operação do Sistema em Função das Horas Analisadas para o dia de CL

A eficiência do sistema manteve-se elevada, com índices de remoção da cor acima de 90% na maior parte do dia para ambos os corantes. No final do dia, todas as amostras foram misturadas e uma nova análise foi realizada, obtendo-se uma eficiência média de remoção de 90% para o corante AT e 89% para o corante VE, comprovando novamente a eficiência da EF, alimentada por painel fotovoltaico, tanto no tratamento da solução como para efluente têxtil sintético.

O uso do fornecimento de energia elétrica diretamente do painel fotovoltaico diminui substancialmente o custo de investimento e manutenção destes sistemas, devido ao alto preço das baterias e à dificuldade para controlar o seu estado de carga. Além disso, em um sistema contínuo de tratamento de efluente, a bomba de recirculação utilizada nestes sistemas pode também ser alimentada por módulos fotovoltaicos (VALERO et al., 2008)

Além de não utilizar o sistema de bateria e o controlador de carga, não foi necessário a utilização de um conversor de corrente, pois no caso do processo de eletrofloculação a corrente elétrica utilizada pode ser a corrente contínua, reduzindo assim mais gastos na montagem do módulo fotovoltaico.

Sendo assim, este trabalho gera perspectivas futuras para o estudo de aplicação da energia fotovoltaica na eletrofloculação aplicada no efluente industrial têxtil para a região oeste do Paraná, pois além de ser ambientalmente correto é também economicamente viável.

7 CONCLUSÃO

Avaliando os objetivos propostos no trabalho e a análise dos resultados obtidos, considera-se que a utilização do método da deconvolução foi viável, sendo possível qualificar a remoção do corante e definir critérios para melhor aplicação do processo de EF, pois possibilitou um estudo individual dos corantes presentes na mistura.

O DCCR utilizado, bem como a análise estatística, foram de extrema importância para afirmar com confiabilidade estatística a significância das variáveis tempo de tratamento e corrente envolvidas no processo para obtenção da variável resposta, representada pela porcentagem de remoção da cor da solução testada.

Analisando os ensaios de EF realizados com as condições otimizadas na solução, observa-se que a remoção ao longo de um dia de CL foi de 97% para o corante AT e 98% para o corante VE. Para um dia de CN, essa remoção foi de 80% para o corante AT e 93% para o VE. No tratamento do efluente têxtil sintético, os índices de remoção da cor ao longo do dia, foram de 90% para o corante AT e 89% para o corante VE.

Fica evidente a diferença na porcentagem de remoção da cor, para as bandas características de absorção dos pigmentos azul e vermelho nas mesmas condições de teste, comprovando a importância da análise individual das bandas, para melhor otimização do processo.

A utilização do painel fotovoltaico como fonte de alimentação pode ser um indício positivo da viabilidade dessa fonte alternativa de energia no tratamento diário de efluentes têxteis por meio da EF, pois, tanto em dias de CL como em dia de CN, a eficiência da EF na remoção da cor foi elevada, acima de 90%, tanto no tratamento da solução como para o efluente sintético, que possui uma composição mais complexa.

Além disso, comprovou-se que o tempo de tratamento otimizado e a corrente aplicada, para tratar a solução sem uso da bateria, se mostrou ideal também para o tratamento do efluente sintético. A ausência de bateria no sistema contribui para significativa diminuição no custo de investimento, pois além do alto preço do produto, existe ainda o custo de manutenção inerente à dificuldade no controle de seu estado de carga.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio. **Preços médios de alumínio pago pela indústria.** Disponível em: <http://www.abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/preco-da-sucata/>. Acesso em: 02. Fev. 2015.

ALMEIDA, A.A. **Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de fenton modificadas.** 2013. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Tarifas vigentes por Estado .** 2012. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/493.htm> > Acesso em: 31 Jan. 2015.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ARSAND, D.R. et al. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. **Science of the Total Environment.** p.351–357, 2013.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo, CETESB: SINDITEXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/textil.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2014.

BASQUES, J.C. **Fotometria e Padronização.** 2010. Disponível em: <www.labtest.com.br/download.php?a=6766>. Acesso em: 15 jul. 2014.

BERBERAN – SANTOS, M.N. **Espectroscopia: princípios de química-física.** Instituto Técnico Lisboa, 2014. Disponível em: <<http://web.ist.utl.pt/berberan/PQF/Introducao%20a%20Espectroscopia.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

CERQUEIRA, A. A., **Aplicação da técnica de EF no tratamento de efluentes têxteis.** 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 26, n. 4, dez. 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater Treatment. **Separation and Purification Technology**. v.38, p.11–41, out. 2004.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. **Química Nova**, São Carlos, v.27, n.3, p.387-392, 2004.

COGO, M.C. **Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do estado do Rio Grande do Sul**. 2011. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso Superior em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/38373/000823871.pdf?...1>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências**. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. DOU: Diário Oficial da União, p. 58-63.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **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**. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011.

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 Recife**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível em: <http://www.unicap.br/tede//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=374>. Acesso em: 01 jul. 2014.

DERMENTZISA, K.; MARMANISA, D; CHRISTOFORIDIS, A. Photovoltaic electrocoagulation process for remediation of chromium plating wastewaters. **Desalination and Water Treatment**. Ago, 2014.

ESPINOZA-QUINONES, F.R. et al. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chem. Eng.**, v, 151, p. 59-65, 2009.

GOBBI, L. C. A. **Tratamento de água oleosa por EF**. 2013. 120f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, São Mateus, 2013. Disponível em: <http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_6753_LorenaGobbi.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, Araraquara, p.71-79, mar. 1999.

HAQUE, Md. M.; SMITH, W.; WONG, D.K.Y. Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v.283, p. 164–170, 2015.

HOLLER, F.J; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 6.ed, 2009.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Relatórios do SIA – Sistemas de Informações Ambientais**. Cascavel – PR, 2013.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Paraná em Números: setores econômicos**. 2011. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/>>. Acesso em: 19 ago. 2014.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Eletrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v.128, p.949-963, 2013.

KOBYA, M., et al. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, p. 283–293, 2011.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Campinas, v.25, n.1, p. 78 – 82, 2002.

MARTINS, A.F. et al. COD Evaluation of Hospital Effluent by Means of UV-Spectral Deconvolution. **Clean**, Santa Maria, v.36, p.875 – 878, 2008.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v.16, n.3, set. 2011.

MEIRELES, G. **Avaliação eco/genotóxica dos corantes têxteis Reactive Blue 4 e Reactive Blue 15**. 2013. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013. Disponível em: < www.teses.usp.br/teses/.../60/.../Dissertacao_Corrigida_Simplificada.pdf >. Acesso em: 20 Jan. 2014.

MO, J. et al. Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Dyes and Pigments**, v, 72, p. 240-245, 2007.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M.Y.A. et al. Electrocoagulation (EC): science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 185f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/3523/TESE%20DOUT%20PPGQ%20JOSMARIA%20LOPES%20DE%20MORAIS.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 01 jul.2014.

ORTIZ, J.M. et al. Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behavior. **Science Direct – Desalination**, v.208, p.89- 100, dez. 2007.

PASCHOAL, F. M. M; FILHO, G. T. Aplicação da tecnologia de EF na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Quim. Nova**, vol. 28, n.5, p.766-772, 2005 . São Paulo, 2005.

RODRIGUES, K. et al. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15 n.1, p.99-106, 2010.

RODRIGUES, M. I. LEMMA, A.R. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2 ed – Campinas, São Paulo: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

SILVA, R.L.L et al. **Remoção de cor de efluente sintético com cogumelos *Agaricus bispora***. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: < <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/viewFile/6339/6339> >. Acesso em: 20 jan. 2014.

SILVERSTEIN, R.M; WEBER, F.X; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processo de oxidação avançada integrados a lodos ativados**. 2006. 192f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo, 2006.

VALIZADEH, H. et al. Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions. **Dyes and Pigments**, v.113, p. 522-528, 2015.

VALERO, D. et al. Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behavior. **Science Direct: Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p.291–297, 2008.

ZHANG, S. et al. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 117, p.73-80, 2013.

YUKSEL, E. et al. Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation: techno-economic comparison. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.131, n.4, p.524-535, jul. 2011.