

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Remoção de boro de efluente de indústria de mineração e
de efluente sintético por eletrocoagulação utilizando
eletrodos de alumínio**

Boron removal from effluent from mining industry and from synthetic effluent by
electrocoagulation using aluminum electrodes.

Douglas Mark Lopes da Silva

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória
2019

Douglas Mark Lopes da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química

Linha de pesquisa: Eletroquímica Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro.

VITÓRIA

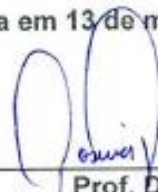
2019

**Remoção de boro de efluente de indústria de
mineração e de efluente sintético por eletrocoagulação
utilizando eletrodos de alumínio**

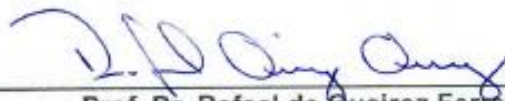
Douglas Mark Lopes da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 13 de março de 2019 por:



Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo

Dedico a minha família que é minha fortaleza e a alegria da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças todos os dias de minha vida.

Agradeço ao Professor Doutor Josimar Ribeiro pela orientação e contribuição para a minha formação científica e pessoal.

Agradeço ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) e ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica (LPDE) da UFES por prover estrutura para o desenvolvimento de pesquisas em eletroquímica.

Agradeço ao Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da UFES pelas análises realizadas para este trabalho de pesquisa.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Vale S.A pelo custeio de materiais e equipamentos utilizados na realização de estudo de pesquisa.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Representação do processo de eletrocoagulação em um reator eletrolítico com a produção do agente coagulante e dos gases *in loco*.....22
- FIGURA 2:** Representação de uma partícula coloidal de um contaminante estabilizada pelas cargas superficiais e rodeada pela DCE.....23
- FIGURA 3:** Etapas do processo de desestabilização do sistema coloidal pelo processo de coagulação, seguido por floculação, flotação e sedimentação do contaminante.....25
- FIGURA 4:** Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o alumínio relacionando as espécies formadas em determinadas faixas de pH.....29
- FIGURA 5:** Número de publicações a respeito do tema sobre remoção de Boro por Eletrocoagulação nos últimos 10 anos obtido a partir do site SCIENCE DIRECT ELSEVIER (2018) com o título de pesquisa *removal of boron by electrocoagulation*.....30
- FIGURA 6:** Representação de um equipamento de *Jar Test* utilizado para a coagulação química de efluentes.....37
- FIGURA 7:** Representação de um reator eletrolítico utilizado no processo de eletrocoagulação com encaixe rosqueável das placas de alumínio.....42
- FIGURA 8:** Reator eletrolítico com um sistema de encaixe dos eletrodos à tampa de acrílico.....42
- FIGURA 9:** Equipamento de *Jar Test* utilizado para o teste de jarros durante o processo de coagulação química do efluente sintético na remoção de Boro.....45
- FIGURA 10:** Diagrama de fluxo com as etapas de trabalho para o tratamento do efluente sintético por meio da eletrocoagulação utilizando sulfato de sódio como

eletrólito suporte e HCl 1,00 mol L⁻¹ para controle do pH e para coagulação química utilizando *Jar Test* e sulfato de alumínio como agente coagulante.....50

FIGURA 11: Diagrama de fluxo com as etapas de trabalho para o tratamento do efluente real coletado da empresa de mineração por meio da eletrocoagulação, utilizando cloreto de potássio como eletrólito suporte e HCl 1,00 mol L⁻¹ para controle do pH e para a coagulação química, utilizando equipamento de *Jar Test* e sulfato de alumínio como agente coagulante.....51

FIGURA 12: Percentual de remoção de boro em função do tempo de eletrocoagulação, utilizando densidade de corrente 14,42 mA cm⁻² e eletrólito suporte na concentração de 0,200 mol L⁻¹ para os tempos de eletrocoagulação de 30, 60, 90 e 120 minutos.....54

FIGURA 13: Percentual de remoção de boro por eletrocoagulação utilizando densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻², NaNO₃ 0,200 molL⁻¹ como eletrólito suporte, tempo de eletrocoagulação de 120 minutos em duas faixas de pH (7,50 e 13,00) e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹, onde o controle do pH na faixa de 7,50 foi realizada com adição de ácido clorídrico (HCl) 1,000 mol L⁻¹.....56

FIGURA 14: Percentual de remoção de boro do efluente sintético em função da variação da concentração do eletrólito suporte, utilizando densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻², tempo de 30 minutos e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹.....58

FIGURA 15: Resultados do percentual de remoção de Boro nas densidades de corrente de 4,81 e 14,42 mA.cm⁻², com um tempo de eletrocoagulação de 30 minutos, concentração de eletrólito suporte (NaNO₃) de 0,200 molL⁻¹ e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹.....60

FIGURA 16: Percentual de remoção de boro de efluente sintético nos tempos de 30 e 60 minutos de eletrocoagulação, utilizando NaNO₃ 0,200 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, densidade de corrente 14,42 mA cm⁻² e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹, bem como percentual de remoção de boro de efluente sintético de concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹, por Coagulação Química nos tempos de 30 e 60 minutos, utilizando Al₂(SO₄)₃ como agente coagulante.....63

FIGURA 17: Comparação entre o percentual de remoção de boro por eletrocoagulação do efluente sintético e por eletrocoagulação do efluente real. O efluente sintético foi tratado durante um tempo de 120 minutos, pH igual a 7,5, densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de eletrólito suporte de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$. O efluente real da empresa de mineração foi tratado em um tempo de 90 minutos, concentração de eletrólito suporte de $1,000 \text{ mol L}^{-1}$, pH na faixa 7,5 e densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$66

FIGURA 18: Percentual de remoção de boro de efluente real da empresa de mineração por eletrocoagulação, utilizando tempo de 90 minutos, concentração inicial de boro de $16,220 \text{ mg L}^{-1}$, densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, pH igual a 7,5 e concentração de eletrólito suporte (KCl) nas concentrações de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,000 \text{ mol L}^{-1}$68

FIGURA 19: Comparação entre os resultados obtidos para a eletrocoagulação e a coagulação química (CQ) para o efluente real no tempo de 90 minutos. O processo de eletrocoagulação foi realizado utilizando concentração de eletrólito suporte $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ (EC $0,400 \text{ mol L}^{-1}$) e a $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ (EC $1,000 \text{ mol L}^{-1}$), com pH igual a 7,5 e densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$. Na coagulação química foi utilizado sulfato de alumínio como agente coagulante.....69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Características do efluente coletado na ETE da mineradora, bem como a composição de boro e demais espécies conforme laudo fornecido pela empresa de mineração Vale S.A.....	44
TABELA 2: Condições instrumentais e parâmetros utilizados na análise das amostras do efluente sintético por ICP-MS.....	47
TABELA 3: Condições instrumentais e parâmetros utilizados na análise das amostras do efluente real por ICP-OES.....	47
TABELA 4: Resultados obtidos para os testes de eletrocoagulação e coagulação química para um efluente sintético com concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} e para o efluente real com concentração inicial de $16,220 \text{ mg L}^{-1}$	53
TABELA 5: Dados experimentais para cálculo do custo operacional da eletrocoagulação do efluente sintético nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, onde ES corresponde a massa de eletrólito suporte (nitrato de sódio), CE o consumo energético e ME a massa do eletrodo consumida.....	70
TABELA 6: Dados experimentais para cálculo do custo operacional da eletrocoagulação do efluente real da empresa de mineração no tempo de 90 minutos, onde ES corresponde a massa de eletrólito suporte (cloreto de potássio), CE o consumo energético e ME a massa de eletrodo consumido. A eletrocoagulação do efluente real foi realizada com concentrações de eletrólito suporte nas concentrações de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,000 \text{ mol L}^{-1}$	70
TABELA 7: Custo energético e custo operacional para o processo de EC realizado nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos para o efluente sintético e o efluente real, com densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$. Para o efluente sintético usou-se eletrólito suporte $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ e para o efluente de mineração o eletrólito suporte foi de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$	71
TABELA 8: Comparação do custo operacional na eletrocoagulação (EC) e na coagulação química (CQ), para um efluente sintético no tempo de 60 minutos e para	

o efluente real em 90 minutos, utilizando densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, concentração de eletrólito suporte de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente sintético e de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente de mineração. Também foi comparada a remoção de boro nos dois métodos.....72

TABELA 9: Resultado do custo operacional por massa de boro removido do sistema por eletrocoagulação e por coagulação química para os efluentes sintético e real.....72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ÁCIDO-H – Ácido 8-amino-2-naftol-3,6-dissulfônico

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CE – Consumo energético

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CO – Custo operacional

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQ – Coagulação química

DC – Direct current

DCE – Dupla camada elétrica

DLVO – Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

EC – Eletrocoagulação

ECpH – Eletrocoagulação com controle de pH

Eh-pH – Potencial (V)/Potencial hidrogeniônico

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

ES – Eletrólito suporte

ETE – Estação de tratamento de efluente

FAPES – Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo

ICP-MS – Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

LEA – Laboratório de Espectrometria Atômica

LPDE – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica

ME – Massa do eletrodo

M^{n+} – Cátion metálico

MOH – Hidróxido metálico

OMS – Organização Mundial de Saúde

pH – Potencial hidrogeniônico

rpm – Rotação por minutos

S.A – Sociedade Anônima

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área dos eletrodos

Eh – Potencial

E° – Potencial padrão de redução

F – constante de Faraday

i – Corrente

j – Densidade de corrente

k – Condutividade da solução

l – Distância entre eletrodos

m – Massa

M – Massa molar

n – Quantidade de matéria de elétrons

pKa – Logaritmo negativo da constante de ionização ácida

R – Resistência da solução

t – Tempo

U – Potencial aplicado sobre a célula em volt

V – volume da solução

RESUMO

A eletrocoagulação é um importante método de remoção de resíduos em efluentes líquidos, apresentando importantes resultados na literatura e diversas vantagens, como o baixo custo operacional, a produção do agente coagulante *in situ*, a baixa produção de resíduos secundários, entre outros. Assim, neste estudo, a eficiência do método de eletrocoagulação foi investigada para a remoção de boro residual de um efluente sintético e de um efluente coletado em uma indústria de mineração. Também foram testados para um efluente sintético preparado a partir de uma solução de ácido bórico 200 mg L⁻¹ e para um efluente real coletado de uma empresa de mineração localizada na cidade de Vitória diferentes parâmetros de análise, como tempo de eletrocoagulação, densidade de corrente, pH e concentração de eletrólito suporte. Os resultados obtidos mostraram um percentual de remoção de boro superior a 60% para o efluente sintético e próximo de 70% para o efluente real coletado da indústria de mineração, quando utilizados eletrodos de alumínio, pH de 7,5, densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻² e eletrólito suporte na concentração de 0,200 mol L⁻¹ para o efluente sintético e de 0,400 mol L⁻¹ e 1,000 mol L⁻¹ para o efluente real. Neste estudo também foram comparados o método de eletrocoagulação e o método convencional de coagulação química. A partir da comparação entre os dois métodos, obteve-se uma remoção de boro por eletrocoagulação do efluente real 56,30% maior do que pelo método de coagulação química. Assim como o percentual de remoção, o método de eletrocoagulação também apresentou-se mais vantajoso quanto ao custo operacional, tendo este um custo operacional duas vezes menor quando comparado a método de coagulação química. Assim, a eletrocoagulação demonstrou ser um eficiente método de remoção do boro tanto de efluente sintético quanto efluente real coletado da indústria de mineração, especialmente quando os parâmetros apropriados foram aplicados.

Palavras-chave: eletrocoagulação. Remoção de boro. Coagulação química

ABSTRACT

Electrocoagulation is an important method of waste removal in liquid effluents, presenting important results in the literature and several advantages, such as low operating cost, production of coagulant in situ, low production of secondary residues, among others. Thus, in this study, the efficiency of the electrocoagulation method was investigated for the removal of residual boron from a synthetic effluent and from a mining effluent. Also tested for a synthetic effluent prepared from a 200 mg L⁻¹ boric acid solution and for a real effluent collected from a mining company located in the city of Vitória, different analysis parameters such as electrocoagulation time, current density, pH and supporting electrolyte concentration. The results obtained showed a percentage of boron removal higher than 60% for the synthetic effluent and close to 70% for the mining effluent, when using aluminum electrodes, pH of 7.5, current density of 14.42 mA cm⁻² and supporting electrolyte at the concentration of 0.200 mol L⁻¹ for the synthetic effluent and of 0.400 mol L⁻¹ and 1.000 mol L⁻¹ for the mining effluent. In this study, the electrocoagulation method and the conventional method of chemical coagulation were also compared. From the comparison between the two methods, boron removal by electrocoagulation of the mining effluent was 56.30% higher than by the chemical coagulation method. As with the removal percentage, the electrocoagulation method was also more advantageous in terms of operational cost, which had a twice as low operating cost when compared to a chemical coagulation method. Thus, electrocoagulation proved to be an efficient method of removing boron from both synthetic effluent and mining effluent, especially when appropriate parameters were applied.

Keyword: Electrocoagulation. Boron removal. Chemical coagulation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Tratamento de água e efluentes industriais	19
1.2. Desenvolvimento histórico da eletrocoagulação	19
1.3. Fundamentos da eletrocoagulação	20
1.3.1. Formação do coagulante por oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício e produção de gases	21
1.3.2. Processos de floculação, flotação e sedimentação	22
1.4. O boro: características gerais e aplicações	26
1.5. Remoção de boro por eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio	27
1.6. Fatores que afetam o processo de remoção de boro	31
1.6.1. Tempo de eletrocoagulação	31
1.6.2. Concentração do eletrólito suporte	32
1.6.3. Densidade de corrente	33
1.6.4. pH do sistema	34
1.6.5. Concentração inicial de boro	34
1.7. Quantificação de boro removido pelo método de eletrocoagulação	34
1.8. Teste de jarros	36
1.9. Vantagens do método de eletrocoagulação	37
1.9.1. baixo custo operacional	37
1.9.2. Menor produção de resíduos e maior efetividade na floculação	38
1.9.3. Produção de gases e remoção por flotação	39
1.10. Desvantagens da eletrocoagulação	39
1.11. Tratamento do lodo produzido	40
2. OBJETIVOS	41
2.1. Objetivos gerais	41
2.2. Objetivos específicos	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1. Célula de Eletrocoagulação	42
3.2. Efluente sintético	43

3.3 Efluente real coletado na empresa de mineração.....	43
3.4 Teste de jarros para o efluente sintético.....	44
3.5 Teste de jarros para o efluente real da empresa de mineração.....	46
3.6 Análise das amostras produzidas.....	46
3.6.1 Análise das amostras produzidas a partir do efluente sintético.....	46
3.6.2 Análise das amostras produzidas a partir do efluente real da empresa de mineração.....	47
3.7 Custo operacional.....	48
3.8 Diagrama de fluxo para a eletrocoagulação e coagulação química dos efluentes sintético e real.....	49
3.8.1 Diagrama de fluxo das etapas de trabalho para o efluente sintético.....	50
3.8.2 Diagrama de fluxo das etapas de trabalho para o efluente real da empresa de mineração.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Remoção de boro em função do tempo de eletrocoagulação e variação do pH para o efluente sintético.....	54
4.2 Percentual de remoção de boro em função da variação da concentração do eletrólito suporte para o efluente sintético.....	57
4.3 Percentual de remoção de boro em função da variação da densidade de corrente para o efluente sintético.....	59
4.4 Comparação entre o percentual de remoção de boro na eletrocoagulação e na coagulação química para o efluente sintético.....	62
4.5 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação e na coagulação química para o efluente real coletado na empresa de mineração e a comparação entre os percentuais de remoção nos dois métodos e com o efluente sintético..	66
4.5.1 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação do efluente real da empresa de mineração e comparação com o resultado de eletrocoagulação do efluente sintético.....	67
4.5.2 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação do efluente real para as diferentes concentrações de eletrólito suporte.....	67
4.5.3 Comparação entre os resultados obtidos para a eletrocoagulação e a coagulação química para o efluente real da empresa de mineração.....	68

4.6 Custo operacional da eletrocoagulação e da coagulação química para o tratamento do efluente sintético e do efluente real da empresa de mineração....	69
5. CONCLUSÃO.....	75
6. PERSPECTIVA.....	76
7. REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

1.1 Tratamento de água e efluentes industriais

Os primeiros indícios de tratamento de águas residuais surgiram no início do século XIX, mas um tratamento sistemático destas águas só se verificou no final desse século e inícios do século XX, impulsionada pelo desenvolvimento da teoria do germe descrita por Koch e Pasteur em meados do século XIX, que marcou uma nova era sanitária.¹

Existem variados métodos de tratamento de resíduos em sistemas líquidos que, em geral, envolvem abordagens biológicas e químicas.²

Os tratamentos biológicos são eficazes, mas requerem longos períodos de tratamento, grandes instalações e apresentam elevados custos operacionais. Já as abordagens químicas, que envolvem a adição de produtos químicos para extrair ou precipitar o poluente, são muito eficazes na remoção do poluente-alvo, mas o ânion do sal adicionado pode causar poluição secundária e grandes quantidades de lodo.²

Como uma importante alternativa surgem as técnicas eletroquímicas que, neste caso, demonstram ser promissoras devido à sua versatilidade, segurança, seletividade, facilidade de automação e compatibilidade ambiental. Assim, a técnica de eletrocoagulação parece ser uma das abordagens mais eficazes devido ao seu elevado potencial de remoção de resíduos, as vantagens ambientais e ao baixo custo operacional.²

1.2 Desenvolvimento histórico da eletrocoagulação

A técnica de eletrocoagulação é conhecida há mais de um século e foi patenteada pela primeira vez em 1909 nos Estados Unidos por J. T. Harries, tendo seus estudos intensificados na metade do século XX.^{3,4} Em seu trabalho J. T. Harries utilizou eletrodos de sacrifício de alumínio e ferro, que eram dissolvidos formando agentes coagulantes para o processo de coagulação química e tratamento da água.³

Mesmo antes de sua patente no início do século XX, um modelo já havia sido proposto em Londres em 1889 para o tratamento de esgoto, no qual era adicionada água do mar ao sistema e, em seguida, eletrolisado.^{3,5}

Embora os estudos da técnica de eletrocoagulação já aconteciam desde o início do século XX, esta somente começou a ser utilizada para o tratamento de resíduos industriais e de água potável em meados século XXI. Tal fato deveu-se ao alto investimento e ao elevado custo da eletricidade utilizada na técnica na época, não demonstrando a princípio ser um método vantajoso para a remoção de resíduos em sistemas aquosos.⁴ Assim, o método eletrolítico passou a ser utilizada para o tratamento de água potável em 1946 nos Estados Unidos, quando a partir de então foi percebida a eficiência do método para a remoção de resíduos e tratamento de água.^{5,6}

A partir de 1970 a tecnologia de eletrocoagulação passou a ser utilizada por indústrias nos Estados Unidos, Rússia e América do Sul para o tratamento de água e remoção de sólidos suspensos e metais, verificando-se em alguns casos uma remoção superior a 90%.⁶

Atualmente a eletrocoagulação apresenta uma grande aplicação industrial devido a sua eficiência e baixo custo, podendo ser aplicada no tratamento de efluentes contendo óleo, tinta, matéria orgânica, metais pesados, amônia, boro, nitrato, fluoretos, etc.⁶

1.3 Fundamentos da eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um método eletroquímico em que uma diferença de potencial é aplicada a eletrodos de metal imersos em uma solução eletrolítica em que, sob ação de uma corrente elétrica, há formação de espécies coagulantes no sistema.^{7,8}

O processo consiste em desestabilizar partículas contaminantes suspensas, emulsionadas ou dissolvidas em meio aquoso pela aplicação de uma diferença de potencial, utilizando um reator eletrolítico.⁶ Neste processo, em decorrência da oxidação do eletrodo, há formação de hidróxidos metálicos, além da produção de gases na superfície dos eletrodos, que contribuem para o processo de flotação.⁷

Assim, o processo de Eletrocoagulação envolve as seguintes etapas: (I) Formação do coagulante por oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (ânodo); (II) Desestabilização da partícula contaminante e quebra da emulsão; (III) Agregação das partículas desestabilizadas na forma de flocos, no processo denominado floculação e posterior sedimentação do contaminante; (IV) Produção de gases no sistema que removem o contaminante por flotação.^{7,9}

1.3.1 Formação do coagulante por oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício e produção de gases

Os agentes coagulantes formados durante o processo de eletrocoagulação são derivados da oxidação dos eletrodos de sacrifício em um processo anódico, o que formam íons que irão atuar no processo de desestabilização do sistema coloidal. Para tal processo são usados geralmente eletrodos de ferro ou alumínio devido ao baixo custo e alta eficiência, mas outros eletrodos, como magnésio e aço inoxidável, também já foram testados e apresentaram-se como alternativas.⁴

O processo de formação dos íons coagulantes durante a eletrocoagulação é dado pelas equações (1), (2) e (3).¹⁰

ÂNODO:



CÁTODO:



A Figura 1 apresenta um reator eletrolítico em que os íons metálicos formados na reação de oxidação no ânodo sofrem hidrólise ou interação com os íons hidroxilas formados, produzindo hidróxidos metálicos. Os hidróxidos metálicos formados atuam como agentes coagulantes durante o processo de floculação.¹⁰

Também é possível observar a partir das equações (2) e (3) que são formados gases no sistema em processos catódico e anódico. Tais gases produzidos atuam no processo de remoção do contaminante por flotação.^{10,11}

A produção do agente coagulante eleva o pH do sistema, tornando-o alcalino devido a formação de hidróxidos metálicos. O pH levemente alcalino mantém o agente coagulante estável no sistema.¹¹

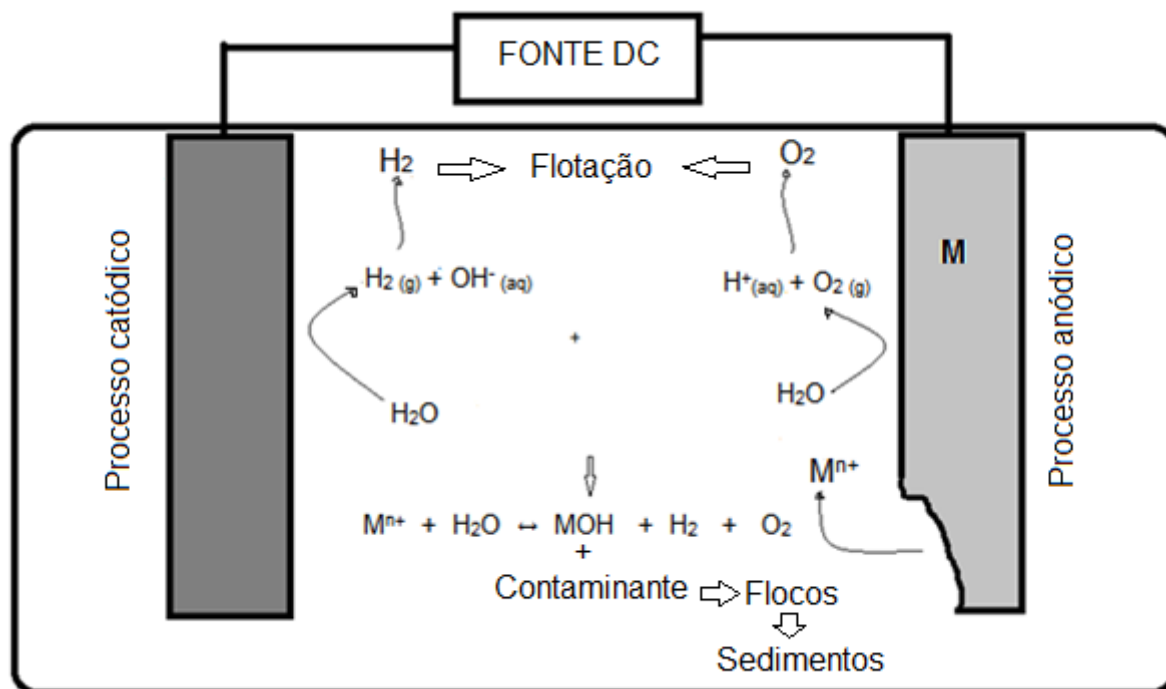


Figura 1: Representação do processo de eletrocoagulação em um reator eletrolítico com a produção do agente coagulante e dos gases *in loco*.

1.3.2 Processos de floculação, flotação e sedimentação

Após formação do agente coagulante no sistema, estes irão atuar desestabilizando o sistema coloidal. A desestabilização das partículas contaminantes no sistema ocorre mediante a teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek).⁴ Segundo a teoria, um sistema coloidal se mantém estável devido as repulsões eletrostáticas entre as partículas contaminantes. Por estar em meio aquoso, tais partículas adsorvem íons seletivos do sistema tornando-as carregadas e, desta forma, repelem-se evitando o início da floculação.¹² Tais cargas superficiais são observadas no formato de uma dupla camada elétrica (DCE), que devido as repulsões eletrostáticas mantém o sistema estabilizado.^{13,14}

A Figura 2 demonstra a partícula coloidal com a formação da DCE ao redor da mesma, na qual mantém o sistema disperso.

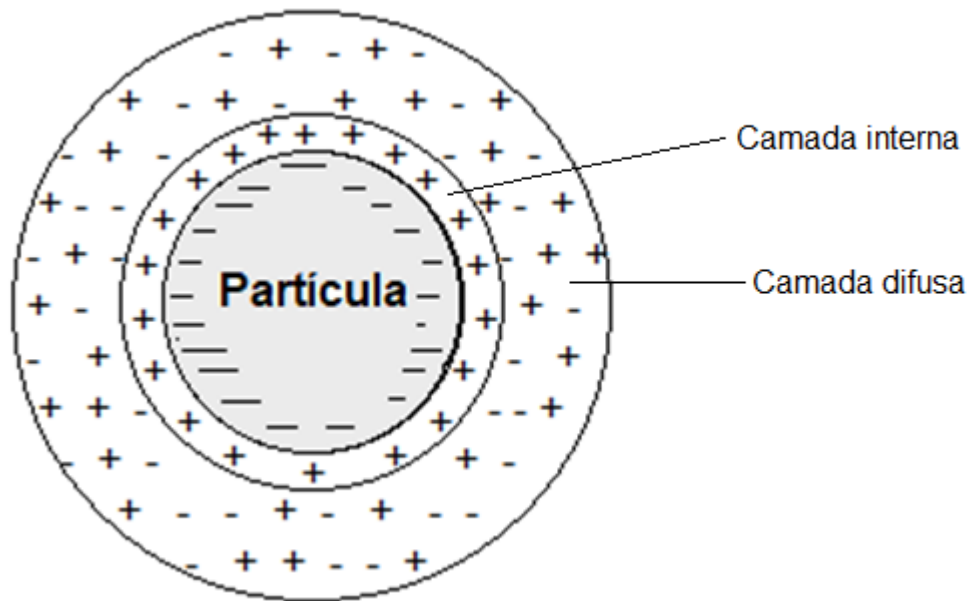


Figura 2: Representação de uma partícula coloidal de um contaminante estabilizada pelas cargas superficiais e rodeada pela DCE

Como não há aglomeração das partículas coloidais do sistema, não há sedimentação dos contaminantes, pois tais partículas separadas apresentam dimensões reduzidas na ordem de 0,01 a 1,00 μm . Devido a sua reduzida dimensão a velocidade de sedimentação será extremamente baixa (inferior a 10^{-8} m s^{-1}).¹⁵

Já com a produção do agente coagulante pelo processo de eletrocoagulação, há um aumento da força iônica do sistema e, conseqüentemente, compressão da dupla camada elétrica, assim como também a neutralização das cargas superficiais da partícula coloidal. Tal processo desestabiliza o sistema coloidal e, por consequência, permite a aproximação das partículas e início do processo de floculação.⁴

Desta forma, o processo de floculação consiste na aglomeração das partículas coloidais neutralizadas. Uma vez iniciado o processo de floculação, os flocos formados aumentam de tamanho por estabelecimento das forças de Van der Waals entre os mesmos. Este aumento de tamanho durante o processo de floculação resulta na sedimentação destes aglomerados. Após a sedimentação os resíduos contaminantes podem ser removidas do sistema por filtração.^{4,13}

Alguns fatores influenciam no processo de coagulação e floculação podendo aumentar ou diminuir os mesmos. São eles:¹⁵

- pH do sistema;
- Temperatura do sistema;
- Concentração do contaminante/sistema coloidal;
- Concentração do agente coagulante produzido;
- Tipo do agente coagulante;
- Presença de outras espécie interferentes no sistema.

Durante o processo eletrolítico também há produção de gases *in loco*. Tais gases produzidos são adsorvidos na superfície das partículas contaminantes, levando-os à superfície do sistema em um processo denominado flotação.^{4,13}

No mecanismo de flotação as partículas suspensas com massa volúmica inferior à do líquido tendem a ascender à superfície. Assim, com a adsorção de tais gases produzidos, estas partículas contaminantes serão arrastadas mais facilmente à superfície do sistema, podendo posteriormente ser removidas do sistema por filtração.^{13,15}

A Figura 3 apresenta um esquema geral das etapas do processo de desestabilização das partículas coloidais e o processo de floculação com posterior sedimentação dos resíduos contaminante, além do processo de flotação em decorrência da produção dos gases *in loco* na superfície dos eletrodos.

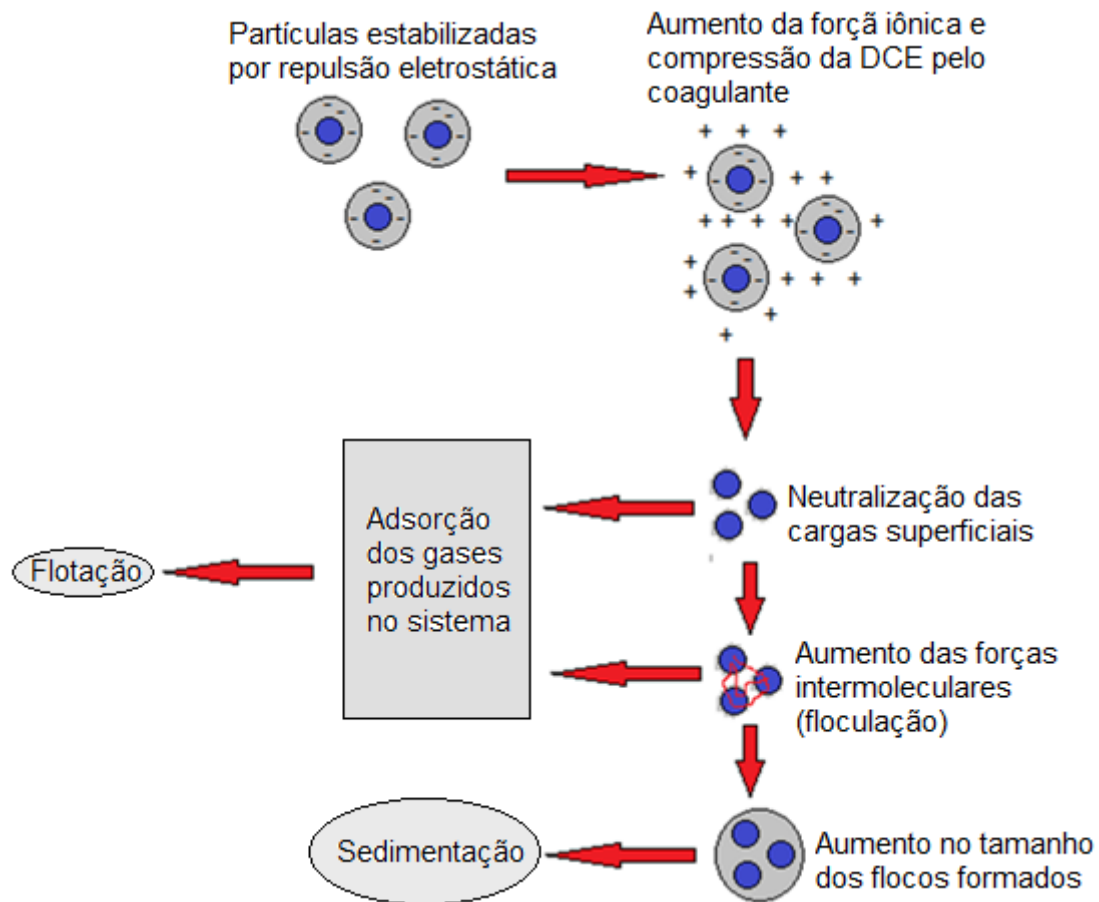


Figura 3: Etapas do processo de desestabilização do sistema coloidal pelo processo de coagulação, seguido por floculação, flotação e sedimentação do contaminante.

Os processos de coagulação, floculação e flotação pelo método de eletrocoagulação podem ser aplicados na remoção de diversos resíduos em água potável e efluentes líquidos, como a remoção de metais pesados, resíduos de óleos e alimentos, tinturas têxteis, resíduos poliméricos, partículas suspensas, nitratos, fluoretos, resíduos fenólicos, partículas ultrafinas em suspensão, matéria orgânica, entre outros.¹¹

Dentre os diversos resíduos removidos pela técnica de eletrocoagulação, inclui-se a remoção de boro e seus íons boratos, derivados de diversos processos industriais, que são despejados no meio ambiente na forma de resíduos.¹⁶

1.4 O boro: características gerais e aplicações

O boro é um elemento químico que foi descoberto em 1808 por Gay-Lussac ao reagir Potássio com trióxido de boro a quente, isolando assim este elemento químico pela primeira vez.¹⁷

É um elemento encontrado naturalmente no meio ambiente na forma de ácido bórico (H_3BO_3) ou sais boratos, como o tetraborato de sódio (bórax) $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ e a kernita $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.¹⁸

O boro é amplamente utilizado na indústria, tendo sua aplicação destacada principalmente na produção de vidros, cosméticos, detergentes, antissépticos, conservantes de alimentos, inseticidas, fertilizantes e na produção de corantes.^{18,19} Em plantas o boro tem um importante papel na formação da parede celular, com a fixação de nitrogênio, transporte de açúcares, fenol e ácido nucleico, além de atuar sobre o metabolismo das mesmas.²⁰

Embora muito importante para processos industriais e para o desenvolvimento das plantas, o boro apresenta um linha tênue entre os níveis normais e os tóxicos.²¹ Por sua vez, em elevadas concentrações este elemento é tóxico para os seres humanos, causando diversos sinais e sintomas de sua intoxicação, como náuseas, vômito, diarreia, dermatites e letargias.¹⁶ Em animais, a exposição excessiva ao boro tem contribuído para o retardo no crescimento, danos ao sistema nervoso central e danos ao sistema reprodutor masculino.¹⁸

Sendo assim, há necessidade de tratamento prévio por indústrias para que esta espécie química não seja despejado diretamente ao meio ambiente, elevando sua concentração a níveis tóxicos para a sociedade e para o meio ambiente. Tais tratamentos consistem em manter os níveis de boro aceitáveis para serem lançados na forma de efluentes. Para tal, a Organização Mundial de Saúde (OMS) padronizou os níveis de Boro em água potável e de irrigação para uma concentração máxima de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$.^{22,23} Já o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – estabelece em sua resolução 430/11 níveis máximos de Boro em água potável e de irrigação com concentração de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ e para lançamento de efluentes na concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$.²⁴

Para a remoção de boro de efluentes existem algumas importantes técnicas químicas, físicas e eletroquímicas. Nesta vertente, surge o tratamento de efluente contendo boro pelo método de eletrocoagulação que vem demonstrando eficientes resultados no tratamento dos mesmos.²⁵

1.5 Remoção de boro por eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio

É notório que a tecnologia de eletrocoagulação tem se tornado um importante método para tratamento de resíduos. Esta técnica tem se apresentado como uma importante forma de remoção de boro em efluentes, podendo obter em alguns casos resultados superiores a 80%.¹⁶

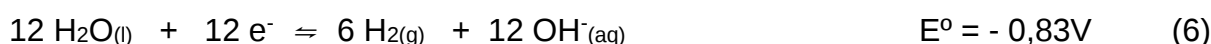
Para o processo de eletrocoagulação de sistemas contendo boro muitos metais podem ser usados como eletrodos, como exemplo ferro, alumínio, platina, titânio, entre outros.¹⁸ Porém, estudos demonstram que eletrodos de alumínio e ferro tem se mostrado muito eficiente no tratamento de efluentes com boro, pois apresenta baixo custo e elevado percentual de remoção.^{16,26}

O processo de eletrocoagulação com a utilização de eletrodos de alumínio é demonstrado pelas equações a seguir e seus potenciais padrão de redução (vs eletrodo padrão de hidrogênio - EPH) a 298 K e 1 atm:^{16,27}

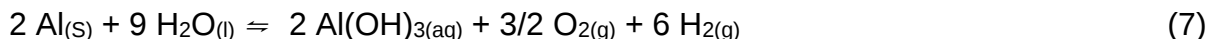
➤ No Ânodo:



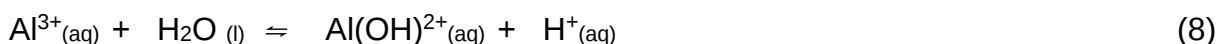
➤ No Cátodo:



➤ Na reação global:



Outras espécies podem surgir a partir da reação de hidrólise dos íons Al^{3+} durante o processo de eletrocoagulação para uma determinada faixa de pH. Tais espécies são demonstradas pelas equações a seguir:^{16,22,28}



Com pH maior que 10 há predominância da espécie aniônica tetrahidroxialuminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.^{16,28,29}



A formação das espécies a partir da hidrólise dos íons Al^{3+} com a variação do pH podem ser observadas através do diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 4. O diagrama de Pourbaix é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio para uma determinada espécie química ao relacionar potencial aplicado e pH do sistema (Eh/pH).³⁰

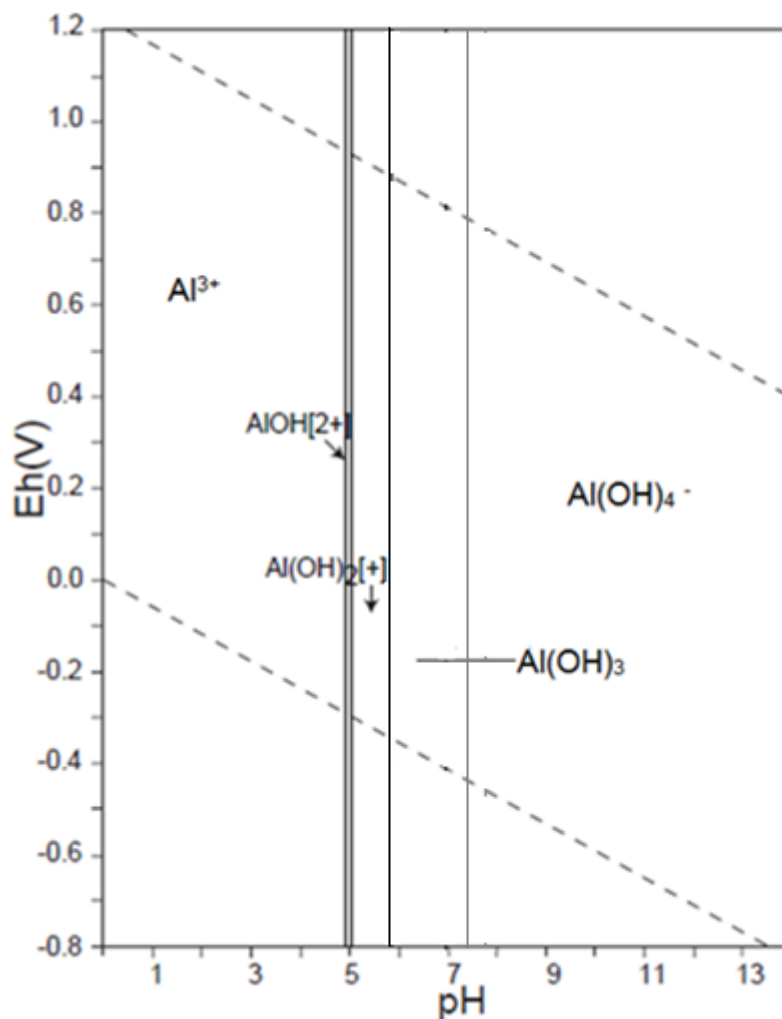


Figura 4: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o alumínio relacionando as espécies formadas em determinadas faixas de pH.³⁰

Observa-se a partir da Figura 4 que em pH alcalino há formação da espécie hidrossolúvel tetrahydroxialuminato. Devido a elevada solubilidade em meio aquoso, esta espécie diminui a formação de flocos e, conseqüentemente, a remoção de boro no sistema é reduzida.^{16,26} Além da hidrossolubilidade dos ânions tetrahydroxialuminato, deve-se levar em consideração que o boro, geralmente utilizado na forma de ácido bórico, forma o ânion tetrahydroxiborato – $[B(OH)_4]^-$ em meio aquoso, conforme apresentada na equação (11).²⁷



Devido a igualdade de cargas há uma repulsão eletrostática entre os íons formados a partir da solubilidade do ácido bórico e o ânion tetrahydroxialuminato, não permitindo o processo de floculação. Desta forma, faz-se necessário o controle do pH do sistema para uma efetiva remoção do boro residual.^{16,29}

Uma vez controlado o pH, o hidróxido metálico formado durante o processo eletrolítico forma o núcleo de uma partícula coloidal e este adsorve em sua superfície os ânions tetrahidroxiborato e as partículas micro-coloidais residuais, formando assim as partículas coloidais de maior tamanho, em um processo de floculação, que serão removidos do sistema após a sedimentação.²⁷

De acordo com a base de pesquisa *Science Direct*, percebe-se um aumento significativo nas publicações a respeito da técnica de eletrocoagulação no processo de remoção de Boro nos últimos dez anos, o que pode estar associado a eficiência apresentada por este método na remoção de resíduos. Para obtenção de tais dados a pesquisa foi realizada utilizando como palavras-chave no espaço destinado ao título: “*removal of boron by electrocoagulation*”.³¹ Tais dados estatísticos são apresentados na Figura 5.

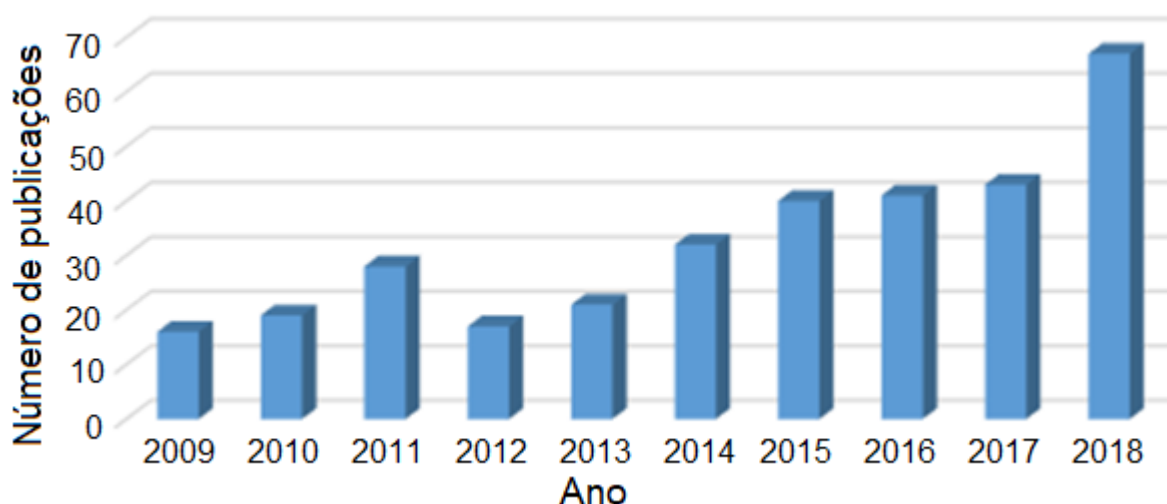


Figura 5: Número de publicações a respeito do tema sobre remoção de Boro por Eletrocoagulação nos últimos 10 anos obtido a partir do site SCIENCE DIRECT ELSEVIER (2018) com o título de pesquisa *removal of boron by electrocoagulation*.

Assim, observa-se a partir da Figura 5 um crescente número de estudos na área de tratamento de efluentes contendo boro aplicando o método de eletrocoagulação, o que pode ser demonstrados a partir dos resultados obtidos na literatura. Assim, SARI e CHELLAM (2015)³² tratando um efluente oleoso pelo método de eletrocoagulação obtiveram um percentual de remoção de boro próximo de 60%, ao utilizar um sistema com densidade de corrente variando entre 20 e 80 mA cm⁻², pH variando entre 6,4 e 8,0 e concentração inicial de boro de 100 mg L⁻¹.

Ao utilizar uma concentração inicial de boro igual a 10 mg L^{-1} , eletrodos com área de 10 cm^2 , densidade de corrente de $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$, pH variando entre 7,5 e 8,0 e tempo de eletrólise de 90 minutos, EZECHI, KUTTY e ISA (2012)²⁵ obtiveram um percentual de remoção de boro próximo a 100%.

KARTIKANINGSH, SHIH e HUANG (2016)¹⁶, ao utilizarem um efluente sintético de concentração inicial de boro igual a 100 mg L^{-1} , eletrodos de alumínio com área de 100 cm^2 , densidade de corrente de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$, pH na faixa de 8,0 e NaCl como eletrólito suporte, obtiveram percentual de remoção de boro igual a 95%.

BEKTAS e colaboradores (2004)²⁷ ao utilizar uma concentração de Boro de 5 mg L^{-1} , densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e tempo de eletrólise de 50 minutos, obtiveram uma remoção de boro de 92% com eletrodos de Alumínio.

Já MISSAOUI e colaboradores (2013)²¹ utilizando a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio com área de 176 cm^2 , densidade de corrente de 7 mA cm^{-2} , pH na faixa de 7,5 e tempo de eletrólise de 60 minutos obtiveram um percentual de remoção de boro de 75%.

Com os resultados apresentados pelos autores a partir da literatura percebe-se que a variação de alguns parâmetros pode afetar o percentual de remoção de Boro no processo de eletrocoagulação, como exemplo o pH do sistema, a concentração inicial de boro, a densidade de corrente aplicada, o tipo e a concentração do eletrólito de suporte utilizado, entre outros.^{33,34}

1.6 Fatores que afetam o processo de remoção de boro

1.6.1 Tempo de eletrocoagulação

O aumento no tempo de eletrocoagulação resulta em um aumento no percentual de remoção de boro no sistema.^{16,33} Tal processo pode ser explicado pelo fato de que com o aumento no tempo de eletrocoagulação tem-se também o aumento na quantidade de agente coagulante produzido a partir da oxidação do eletrodo de sacrifício, fato este que pode ser observado pela equação da Lei de Faraday (12), onde é apresentado que a massa de eletrodo oxidado é diretamente proporcional ao tempo de eletrocoagulação para uma mesma corrente.^{28,35}

$$m = i \cdot t \cdot \frac{M}{nF} \quad (12)$$

Em que m é a massa do metal oxidado a Al^{3+} a partir do eletrodo de alumínio, i é a corrente aplicada sobre o sistema (A), t é o tempo de eletrocoagulação (s), M é a massa molar (g mol^{-1}), n é a quantidade de elétrons envolvidos na reação (mol) e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1})³⁶. Assim, a medida que se aumenta o tempo de eletrocoagulação maior quantidade de íons Al^{3+} são formados pela oxidação do eletrodo de alumínio para uma determinada corrente aplicada. Desta forma, o aumento na produção deste cátion, aumenta a formação de hidróxido de alumínio no sistema. Este hidróxido metálico atua como agente coagulante e, conseqüentemente, o seu aumento implica no aumento do processo de coagulação do contaminante e, conseqüentemente, maior percentual de remoção de boro do sistema.^{33,35}

Desta forma, KARTIKANINGSH, SHIH e HUANG (2016)¹⁶, ao aumentar o tempo de eletrocoagulação de 60 para 120 minutos obtiveram um aumento percentual de 15% na remoção de boro ao utilizar densidade de corrente de $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH igual a 8,0 e concentração inicial de boro de 100 mg L^{-1} .

Já Al-ABDALAALI (2011)¹⁰, utilizando densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} , pH de 7,0, cloreto de sódio com concentração igual a $0,100 \text{ g L}^{-1}$ e concentração inicial de boro de 5 mg L^{-1} , obteve um percentual de remoção de boro de 60% após 30 minutos de eletrocoagulação. Ao aumentar o tempo de eletrocoagulação para 60 minutos e mantendo constante os demais parâmetros, obteve percentual de remoção de boro de 75%.

1.6.2 Concentração do eletrólito suporte

O eletrólito suporte quando adicionado ao sistema mantém a força iônica alta e constante da solução, aumentando a condutividade da mesma.^{26,28} Desta forma, a adição do eletrólito suporte aumenta a condutividade e, conseqüentemente, diminui a resistência da solução e da interface metal-solução, conforme apresentado pela equação (13).^{36,37}

$$R = \frac{l}{kA} \quad (13)$$

Em que R é a resistência da solução (Ω), l é a distância entre os eletrodos (m), k é a condutividade da solução ($S\ m^{-1}$) e A é a área dos eletrodos (m^2).³⁶ Assim, o aumento da concentração do eletrólito suporte aumenta a eficiência do processo de eletrocoagulação devido a diminuição da resistência do sistema e, conseqüentemente, aumenta o percentual de remoção de boro.^{25,36}

YILMAZ e colaboradores (2005)³³, utilizando densidade de corrente de $3,0\ mA.cm^{-2}$, tempo de eletrocoagulação de 35 minutos, pH igual a 8,0 e concentração inicial de boro igual a $100\ mg\ L^{-1}$, obtiveram um aumento no percentual de remoção de boro de aproximadamente 10% ao elevar a concentração de eletrólito suporte de $5\ mmol\ L^{-1}$ para $15\ mmol\ L^{-1}$.

1.6.3 Densidade de corrente

A densidade de corrente (J) é a corrente (i) que flui por unidade de área (A) em um sistema.³⁸

$$J = \frac{i}{A} \quad (14)$$

Onde J é a densidade de corrente ($A\ m^{-2}$), i é a corrente aplicada no sistema (A) e A é a área superficial dos eletrodos (m^2).³⁸

Assim, conforme demonstrado pela equação (12), o aumento da densidade de corrente durante um processo de eletrocoagulação, aumenta a massa de íons Al^{3+} formados a partir da oxidação do eletrodo de sacrifício e, por consequência, aumenta a quantidade de agente coagulante produzido. Com isso, há um aumento na quantidade de boro removido do sistema.³⁹

SARI e CHELLAM (2015)³², obtiveram um aumento de aproximadamente 12% no percentual de remoção de boro quando a densidade de corrente variou de 20 para $80\ mA\ cm^{-2}$, com um tempo de eletrólise de 60 minutos, pH igual a 8,0 e concentração inicial de boro de $100\ mg\ L^{-1}$.

1.6.4 pH do sistema

Com a variação do pH podem ser formadas variadas espécies no sistema, como exemplo $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, conforme apresentado pelo diagrama de Pourbaix para o Alumínio (Fig. 4). Como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é a espécie que atua como agente coagulante, faz-se necessário o ajuste do pH do sistema para uma efetiva produção desta espécie.^{16,22,30}

MISSAOUI e colaboradores (2013)²¹, ao ajustar o pH do sistema para 7,0 e realizar a eletrocoagulação em um tempo de 60 minutos, densidade de corrente de 7 mA cm^{-2} e concentração inicial de boro de 100 mg L^{-1} , obtiveram um percentual de remoção de boro de 75%. Já em pH igual a 5,0 obtiveram um percentual de remoção de boro em torno de 60%.

1.6.5 Concentração inicial de boro

O agente coagulante produzido durante a eletrocoagulação forma um núcleo de uma partícula coloidal, que irá atrair os ânions boratos do sistema, formando partículas coloidais de maior tamanho durante o processo de floculação.²⁷ Assim, quanto maior a quantidade inicial de boro no sistema, maior será a quantidade de agente coagulante necessário para o processo de floculação.

KARTIKANINGSIH e HUANG (2015)³⁹, ao utilizar concentração inicial de boro de 50 mg L^{-1} obtiveram um percentual de remoção de boro de 94% e, ao aumentar a concentração inicial de boro para 100 mg L^{-1} , o percentual de remoção de boro reduziu para 91%.

1.7 Quantificação de boro removido pelo método de eletrocoagulação

Uma vez tratado por eletrocoagulação utilizando os parâmetros adequados, faz-se necessária a quantificação de boro ainda residual no sistema para que seja determinada a eficiência do método com base no percentual de remoção deste resíduo. Assim, algumas técnicas são utilizadas no processo de determinação de boro removido do sistema. Entre as formas utilizadas para quantificar boro em um sistema tem-se o método volumétrico do manitol⁴⁰, o método colorimétrico com

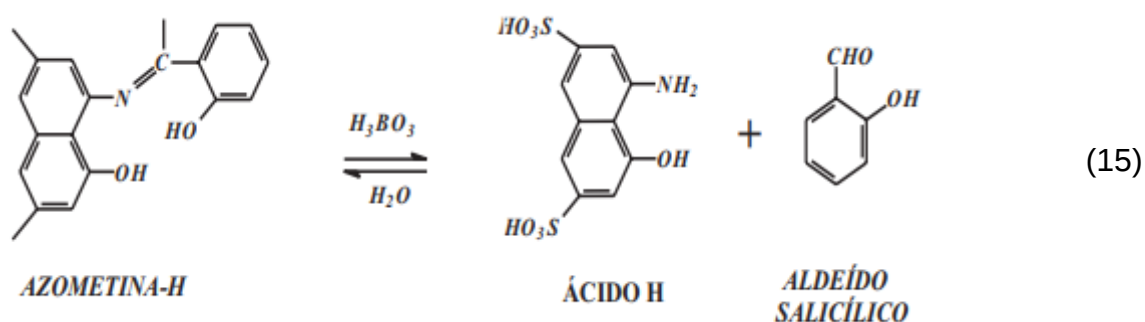
azometina-H ou curcumina^{41,42}, o método por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).⁴²

O método do manitol consiste em uma reação de complexação do boro residual formando um complexo boro-manitol. Durante tal reação de complexação são produzidos íons H_3O^+ para o sistema em que estes serão titulados com uma base forte, como exemplo o hidróxido de potássio. Desta forma, por meio de relações estequiométricas chega-se a concentração inicial de boro no sistema.^{40,43}

Como métodos padronizados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* têm-se os métodos colorimétricos da curcumina, carmim e azometina-H, além das técnicas por ICP-MS e ICP-OES.⁴²

Os métodos da curcumina, carmim e azometina-H baseiam-se em uma mesma técnica, que é colorimetria. Após a complexação estas amostras podem ser analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.⁴²

O método da azometina-H baseia-se na hidrólise desta espécie onde o ácido bórico atua como catalisador da reação, formando o aldeído salicílico e o ácido H (ácido 8-amino-2-naftol-3,6- dissulfônico), conforme representado pela equação (15).⁴⁴



Nesta reação há mudança na coloração do sistema e a intensidade da cor é aumentada com o aumento da concentração de ácido bórico. Assim, ao final o sistema é analisado por espectrofotometria de absorção atômica.⁴⁴

Outros métodos padronizados que apresentam grande potencial de detecção de boro são os métodos espectrométricos de ICP-MS e ICP-OES. A utilização de tais equipamentos tem como principal vantagem a alta precisão, podendo detectar

concentrações de boro de $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ a 50 mg L^{-1} , além da possibilidade de detecção de vários elementos simultaneamente, quando há necessidade de se analisar outras espécies além de boro no sistema.^{42,44}

1.8 Teste de jarros

O teste de jarros consiste no processo de coagulação química de um sistema a partir da adição de agentes coagulantes. Tais agentes coagulantes empregados podem ser polímeros sintéticos ou, os mais comuns, sulfato de alumínio e sulfato de ferro(II).⁴⁵

É um método empregado para a remoção de resíduos de um sistema por coagulação química, mas também é utilizado para determinação prévia dos melhores parâmetros a serem utilizados no processo de remoção de contaminantes, como exemplo a dosagem adequada do agente coagulante a ser empregado, bem como o melhor coagulante a ser utilizado, a melhor faixa de pH, agitação e tempo de tratamento. Por meio deste ensaio determina-se a condição ótima para floculação de um efluente.^{46,47} Para tal procedimento utiliza-se um equipamento denominado *jar test*, em que é constituído normalmente de 3 a 6 cubas de plástico, de iguais volumes, de seção quadrada, dispostas em paralelo, dotadas em cada uma delas de agitadores de velocidades variáveis controladas por tração magnética.⁴⁷ O teste de jarros pode ser utilizado como testes preliminares da eletrocoagulação para se estimar a massa de eletrodo que será oxidada durante o processo eletroquímico, bem como o tempo de eletrólise e a melhor faixa de pH. A Figura 6 apresenta um equipamento de *Jar Test* utilizado na coagulação química.^{46,47}



Figura 6: Representação de um equipamento de *Jar Test* utilizado para a coagulação química de efluentes.

1.9 Vantagens do método de eletrocoagulação

1.9.1 Baixo custo operacional

Entre as diversas vantagens do método de eletrocoagulação pode-se citar o baixo custo operacional, visto que o consumo energético durante o processo é baixo e não há necessidade de adição de reagentes.⁴ Este método também dispensa a adição de agentes coagulantes, visto que nele o agente coagulante é produzido *in loco* a partir da oxidação do eletrodo de sacrifício, o que também contribui para a redução do custo operacional.^{4,6}

EZECHI e colaboradores (2015)⁴⁸ ao tratar 1 litro de um efluente com concentração inicial de boro de 20 mg L^{-1} , durante um tempo de eletrocoagulação de 60 minutos e aplicando uma densidade de corrente de $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$, obtiveram um custo operacional equivalente a US\$ 0,22. Tal custo obtido pelo autor é considerado baixo, visto que um custo operacional satisfatório deve apresentar valores inferior a US\$ 1,27. Assim, o método torna-se vantajoso quando comparado com o método convencional de coagulação química.

1.9.2 Menor produção de resíduos e maior efetividade na floculação

Devido a produção do agente coagulante a partir da oxidação do eletrodo de sacrifício, na eletrocoagulação não há necessidade de adição de reagentes para o processo de coagulação, pois estes são produzidos *in loco*. Tal fator contribui para a menor produção de resíduos, reduzindo assim o riscos de uma contaminação secundária, além de redução da quantidade de lodo formado durante o processo de sedimentação.^{4,49} Tal vantagem é observada quando comparada ao método de coagulação química, pois neste método o agente coagulante é adicionado ao sistema na forma de sal. Este sal sofre dissociação e, posteriormente, hidrólise, produzindo assim o agente coagulante. Devido as impurezas e os ânions liberados a partir da dissociação do sal, maior risco de contaminação secundária pode ser observada, além do aumento na quantidade de resíduos formados no sistema.^{4,6} Assim, o método de eletrocoagulação torna-se vantajoso quando comparado à coagulação química.

Outra vantagem a ser destacada na eletrocoagulação quando comparada à coagulação química é o processo de floculação. Os flocos formados durante a eletrocoagulação, pela adsorção do resíduo contaminante ao agente coagulante, são maiores e mais puros que os flocos formados durante a coagulação química, sendo assim mais estáveis e mais fáceis de filtrar. Com isso há aumento na remoção do contaminante pelo método de eletrocoagulação.⁵⁰ A formação de flocos maiores e mais estáveis é observada devida ao processo de precipitação de solução homogênea que ocorre neste sistema. Na técnica de precipitação de solução homogênea o reagente precipitante não é adicionado como tal, mas sim gerado por meio de uma reação química cineticamente lenta e homogênea em todo seio da solução, resultando assim na formação de cristais maiores e mais puros.⁵¹

Assim, comparando a eletrocoagulação com a coagulação química, WIDED e Colaboradores (2014)⁵², utilizando uma densidade de corrente de 86,44 mA cm⁻², tempo de eletrocoagulação de 60 minutos e concentração inicial de boro igual a 5 mg L⁻¹, obtiveram um percentual de remoção de boro de 33%. Durante o mesmo tempo de tratamento utilizando o método convencional de coagulação química obtiveram um percentual de remoção de boro de 10%.

1.9.3 Produção de gases e remoção por flotação

Na eletrocoagulação há produção de gases na superfície dos eletrodos pelas reações de redução da água no cátodo produzindo gás hidrogênio e pela oxidação da água no ânodo produzindo gás oxigênio.⁴ Tais gases produzidos são adsorvidos na superfície das partículas contaminantes, levando a um processo de flotação, que mantém o contaminante suspenso no sistema. Tal processo contribui para a remoção do contaminante, contribuindo para uma maior efetividade do método, aumentando o percentual de remoção deste no sistema.^{4,6}

Estes gases produzidos *in loco* podem ser separados e coletados, sendo posteriormente utilizados como fonte de energia.^{4,6} Para tal, faz-se necessária a separação destes gases dentro do reator eletrolítico. Uma das formas de separar estes gases é utilizando uma membrana polimérica seletiva para íons e gases, como exemplo uma membrana polimérica de *Nafion*[®]. Tais membranas permitem a passagem de íons por difusão. Desta forma, os íons migram de um eletrodo para o outro permitindo a condutividade do meio, mas não permite a passagem dos gases, podendo desta forma ser coletados de forma separada.⁵³

Com isso, o método de eletrocoagulação torna-se vantajoso pois além da remoção do resíduo contaminante por floculação, também ocorre a remoção destes resíduos por flotação, aumentando assim o percentual de remoção destes.

1.10 Desvantagens da eletrocoagulação

Este método de eletrocoagulação apresenta algumas desvantagens operacionais, como exemplos:

- A necessidade de substituição periódica dos eletrodos de sacrifício devido ao seu consumo durante a reação de oxidação. O tempo de vida útil de um eletrodo depende da densidade de corrente utilizada e o tempo de eletrocoagulação;^{4,6}
- A necessidade de ajuste da condutividade do sistema com a adição de eletrólito suporte quando a condutividade do sistema for baixa. O eletrólito suporte é um eletrólito que será adicionado em elevadas concentrações com

a finalidade de aumentar a condutividade do sistema e, conseqüentemente, diminuir a resistência da solução e da interface metal-solução;^{4,6}

- Passivação dos eletrodos durante a eletrocoagulação. Durante o processo de eletrólise são formados hidróxidos metálicos e, juntamente, óxidos metálicos insolúveis. Estes óxidos formam uma fina camada sobre a superfície dos eletrodos, aumentando a resistência do sistema e diminuindo a eficiência do método, em um processo denominado de passivação. Nestes casos há a necessidade de adição de sais solúveis como o cloreto de sódio, o que eleva o custo operacional.⁵⁰
- O consumo energético que, embora seja muito baixo, este pode ser um problema em determinadas regiões do país.^{4,6}
- Restrição à algumas espécies como sódio e potássio que não formam precipitados durante o processo.⁵⁰
- Produção de gases tóxicos dependendo do material tratado e do eletrólito suporte utilizado.

1.11 Tratamento do lodo produzido

Uma importante característica do tratamento de efluente por eletrocoagulação é a baixa produção de lodo quando comparado ao método convencional.^{4,49} Porém, mesmo com baixa produção de lodo, faz-se necessário a caracterização e tratamento do mesmo.

O lodo formado a partir do processo anódico dos eletrodos de alumínio apresenta elevado percentual de hidróxido e de sulfato de alumínio. Desta forma, o processo de secagem e calcinação reduz em aproximadamente 85% da sua massa residual, devido a decomposição de hidróxidos e sulfatos.^{68,69}

Após tratado o lodo pode ser eliminado em aterro sanitário ou reciclado. Uma das formas de reaproveitamento do lodo é o seu processamento a materiais a base de alumínio ou a sua incorporação na produção de materiais cerâmicos, cimentos e vidros. Estudos demonstram que tais materiais apresentam elevada resistência elétrica e mecânica.^{54,55}

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho de pesquisa teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso do método de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para a remoção de boro em efluente sintético e em efluente coletado na empresa de mineração Vale S.A.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma célula eletrolítica para a remoção do Boro pelo método de eletrocoagulação.
- Avaliar a viabilidade do método de eletrocoagulação para a remoção do Boro em um efluente sintético e em um efluente real coletado na mineradora Vale S.A.
- Analisar a eficiência do método de eletrocoagulação para a remoção do Boro em efluentes, frente a condições variadas de pH, concentração de eletrólito suporte, densidade de corrente e tempo de eletrocoagulação.
- Comparar a eficiência dos métodos de eletrocoagulação e de coagulação química na remoção de boro para ambos efluentes.
- Avaliar o custo operacional do método de eletrocoagulação para ambos efluentes, bem como comparar os custos operacionais dos métodos de eletrocoagulação e de coagulação química.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Célula de Eletrocoagulação

A célula utilizada para o processo de eletrocoagulação foi desenvolvida em acrílico com 8 mm de espessura e nas dimensões de 17,1cm x 17,1cm x 17,1cm, totalizando um volume de 5,0 litros, conforme observado pela Figura 7.

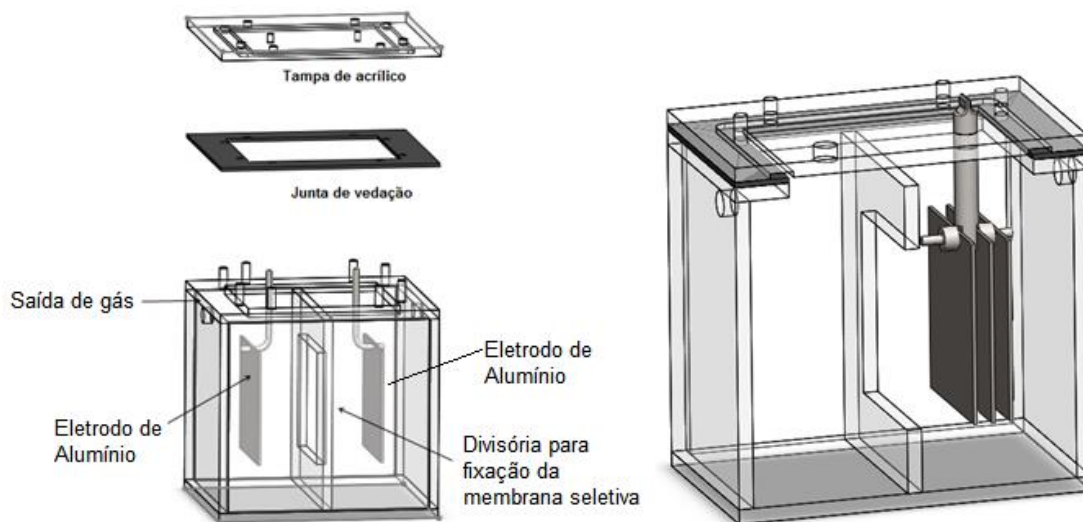


Figura 7: Representação de um reator eletrolítico utilizado no processo de eletrocoagulação com encaixe rosqueável das placas de alumínio.

A célula foi composta por válvulas de saída do gás e os eletrodos foram projetados na tampa por dois sistemas, onde em um deles os eletrodos são conectados à tampa por conexão rosqueável em aço inoxidável (Fig. 7) e, o outro, por um sistema de encaixe do eletrodo à tampa conforme pode ser observado na Figura 8.

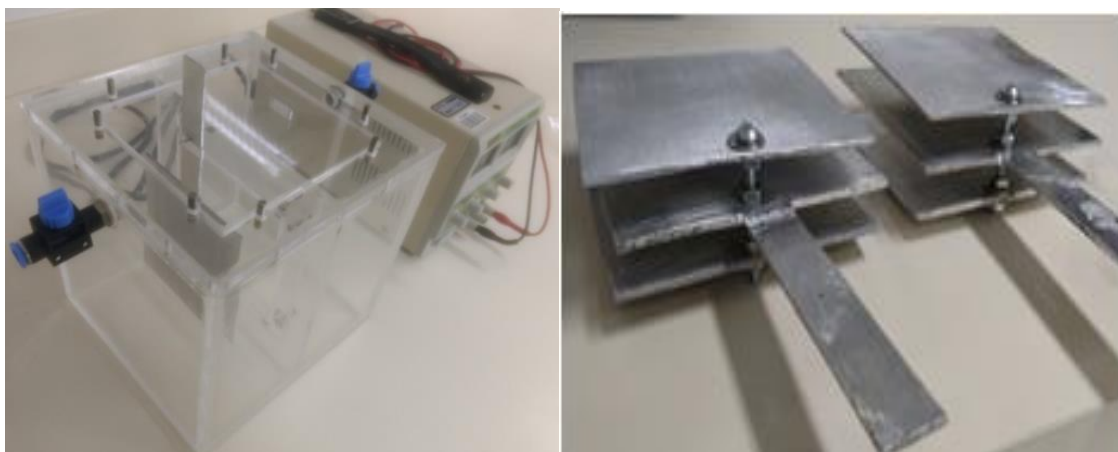


Figura 8: Reator eletrolítico com um sistema de encaixe dos eletrodos à tampa de acrílico.

Para o fornecimento de energia para a célula eletrolítica foi utilizada uma fonte de alimentação *DC Power Supply INSTRUTHERM FA3003*, com variação de potencial de 0 a 30 V e variação de corrente de 0 a 3,0 A, sendo esta fonte ligada por conectores as hastes dos eletrodos de alumínio.

Os eletrodos foram preparados em liga de Alumínio 1100 da Metalthaga, composta por 0,05% a 0,20% de cobre, 0,10% de zinco, 0,95% de silício e ferro e o restante composto por alumínio, com um percentual de pureza de alumínio em torno de 99%.

As dimensões das placas imersas em solução foram de 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, apresentando assim uma área superficial de 208 cm². Ao final de cada experimento os eletrodos foram lixados com lixa d'água 231Q da 3M.

Após os testes todas as amostras foram filtradas e armazenada em tubos graduados de polipropileno de 50 mL tipo Falcon. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas para a coagulação química e para a eletrocoagulação.

3.2 Efluente sintético

O efluente sintético foi preparado a partir da adição de 4,578 g de ácido bórico anidro da Neon (pureza de 99,50%) e, como eletrólito suporte, foi adicionada massas variadas de nitrato de sódio anidro da Dinâmica (pureza de 99%) em recipiente plástico e com volume completado com água deionizada tipo 1 (Sartorius Arium®) para um total de 4 litros, obtendo assim o efluente sintético com concentração de boro de 200 mg L⁻¹ e de eletrólito suporte nas concentrações de 0,100 mol L⁻¹, 0,200 mol L⁻¹ e 0,400 mol L⁻¹.

3.3 Efluente real coletado da empresa de mineração

O efluente real foi obtido a partir da coleta na estação de tratamento de efluentes oleosos (ETEO) da mineradora Vale S.A, localizada em Jardim Camburi, Vitória – ES. Este efluente foi coletado após a primeira etapa de tratamento do mesmo, que corresponde ao processo de peneiração, onde inicialmente é retirado os resíduos de maior tamanho.

O efluente real coletado foi separado em duas soluções com concentrações diferentes de eletrólito suporte. Para tal foi adicionada massas variadas de cloreto de potássio da Dinâmica (99% de pureza), obtendo efluentes com concentrações de eletrólito suporte de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,000 \text{ mol L}^{-1}$.

O efluente real apresentou concentração inicial média de boro de $16,220 \text{ mg L}^{-1}$ ($\pm 0,676$), sendo o boro proveniente do uso de surfactantes durante o processo industrial. Além do boro dissolvido, outras espécies também foram encontradas neste efluente. A Tabela 1 apresenta as características gerais do efluente coletado na ETEO da Vale S.A.

Tabela 1: Características do efluente coletado na ETE da mineradora, bem como a composição de boro e demais espécies conforme laudo fornecido pela empresa de mineração Vale S.A.

COLETA	COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg L^{-1})
ETE	Carbono total	181,0
ETE	Índice de fenóis	0,053
ETE	Fósforo total	72,50
ETE	Nitrato total	0,700
ETE	Nitrito total	0,309
ETE	Nitrogênio amoniacal	7,100
ETE	Nitrogênio total	14,00
ETE	Surfactantes	0,128
ETE	Sólidos suspensos totais	150,0
ETE	Sólidos suspensos fixos	55,00
ETE	Sólidos suspensos voláteis	95,00
ETE	Óleos e graxas totais	146,0
ETE	DBO	262,0
ETE	DQO	1910,0

3.4 Teste de jarros para o efluente sintético

Com a finalidade de comparar os resultados da eletrocoagulação frente a coagulação química, foram realizados testes de jarros. Este teste consistiu na coagulação química do efluente sintético pela adição do agente coagulante na forma

de sulfato de alumínio hidratado da Dinâmica (98% de pureza). A massa de coagulante utilizada pode ser obtida pela equação (12), sendo esta equivalente a massa de alumínio produzido a partir do processo de eletrólise.³⁹

Assim, os testes de jarros foram realizados em um equipamento de *Jar Test* da Ethik Technology, modelo 218-6LDB, com seis cubas de volume de 2,00 litros, conforme apresentado na Figura 9.



Figura 9: Equipamento de Jar Test utilizado para o teste de jarros durante o processo de coagulação química do efluente sintético na remoção de Boro.

Os testes de jarros para o efluente sintético foram realizados nos tempos de 30 minutos e 60 minutos, em que uma solução de hidróxido de sódio $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para o controle do pH na faixa de 8,0.

A coagulação química realizada no tempo de 30 minutos com os respectivos níveis de rotação por minuto (rpm) foi dividido em:

- Rotação de 150 rpm: 5 minutos.
- Rotação de 20 rpm: 10 minutos.
- Repouso: 15 minutos.

Já os testes realizados no tempo de 60 minutos foram divididos em:

- Rotação de 150 rpm: 5 minutos.
- Rotação de 20 rpm: 25 minutos.
- Repouso: 30 minutos.

Após os testes todas as amostras foram filtradas e armazenada em tubos graduados de polipropileno de 50 mL tipo Falcon.

3.5 Teste de jarros para o efluente real da empresa de mineração

Para o tratamento do efluente coletado na ETEO da Vale S.A, foi utilizado sulfato de alumínio hidratado da Dinâmica (98% de pureza) e solução de hidróxido de potássio $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ para o controle do pH do sistema.

O tempo de tratamento das amostras por coagulação química foi de 90 minutos e a massa de sulfato de alumínio usado em cada jarro foi de 18,618g. Para a correção do pH foi utilizada uma massa correspondente de 3,600g de hidróxido de potássio da dinâmica (99% de pureza) por jarro.

Assim, os testes realizados no tempo de 90 minutos e os respectivos níveis de rotação por minuto foram divididos da seguinte forma:

- Rotação de 150 rpm: 5 minutos.
- Rotação de 20 rpm: 25 minutos.
- Repouso da amostra: 60 minutos.

Após os testes todas as amostras foram filtradas e armazenada em tubos graduados de polipropileno de 50 mL tipo Falcon.

3.6 Análise das amostras produzidas

As amostras produzidas a partir do efluente sintético para a eletrocoagulação e para a coagulação química foram analisadas por ICP-MS. Já as amostras obtidas a partir do efluente real coletadas na ETEO da mineradora Vale S.A foram analisados por ICP-OES.

3.6.1 Análise das amostras produzidas a partir do efluente sintético

Todas as amostras do efluente sintético produzidas por eletrocoagulação e por coagulação química em teste de jarros foram analisadas por ICP-MS, em que foi utilizado o equipamento de modelo Nexlon 300D da Perkin Elmer. Os parâmetros e condições instrumentais de análise utilizados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Condições instrumentais e parâmetros utilizados na análise das amostras do efluente sintético por ICP-MS.

Potência de radiofrequência (W)	1500,00
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,980
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,200
Vazão do gás de plasma (L min ⁻¹)	16,00
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	0,500
Padrão interno	-

3.6.2 Análise das amostras produzidas a partir do efluente real da empresa de mineração

As amostras do efluente real obtidas pela eletrocoagulação e pela coagulação química foram analisadas por ICP-OES.

Para a análise das amostras foi utilizado um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Optima 7000DV. As condições instrumentais e parâmetros utilizados nas análises das amostras são observados na Tabela 3.

Tabela 3: Condições instrumentais e parâmetros utilizados na análise das amostras do efluente real por ICP-OES.

Gerador de Rádio Frequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (W)	1300
Fluxo gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Fluxo gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,0
Tempo de <i>delay</i> (s)	25
Tempo de limpeza (s)	15
Comprimento de onda para o boro (nm)	249,772

3.7 Custo operacional

O custo operacional (CO) do processo de eletrocoagulação para o efluente sintético e para o efluente proveniente da mineradora foram obtidos utilizando a equação (16).¹⁰

$$CO = aCE + bME + cES \quad (16)$$

Sendo CE o consumo energético (Wh L⁻¹), ME a massa de eletrodo de alumínio (g) consumido durante o processo de eletrólise. Essa massa do eletrodo (ME) pode ser obtida pela equação (12)³⁹. Já ES é a massa de eletrólito de suporte usada (g). Os coeficiente a, b e c são, respectivamente, os valores de mercado (R\$) da energia consumida durante o processo, da placa de alumínio e do eletrólito de suporte. Desta forma, o custo operacional de um processo de eletrocoagulação pode variar dependendo da região de trabalho.

O consumo energético (CE) da célula eletrolítica durante o processo de eletrocoagulação foi estimado utilizando a equação (17).⁴⁸

$$CE = i \cdot U \cdot \frac{t}{V} \quad (17)$$

Onde i é a corrente (A), U é a tensão aplicada (V), t o tempo (h) e V o volume da solução (L).⁴⁸

Para o cálculo do custo energético para os diferentes tempos de eletrocoagulação descritos, tomou-se como base os valores (R\$) cobrados pela EDP Espírito Santo Distribuição de Energia S.A, onde o custo por kWh é igual a R\$ 0,522/kWh. Já o valor de mercado utilizado para o nitrato de sódio usado como eletrólito suporte para o efluente sintético foi de R\$ 17,00/kg, para o cloreto de potássio utilizado como eletrólito suporte para o efluente real foi de R\$ 32,00/kg e para a massa de alumínio (ME) utilizada como eletrodo foi de R\$ 33,00/kg.

Já para o cálculo do custo operacional da coagulação química pelo teste de jarros para o efluente sintético foi utilizada a massa de 12,47g de sulfato de alumínio hidratado [Al₂(SO₄)₃.18H₂O] da Dinâmica (pureza superior a 99%) para um tempo de 60 minutos e uma massa de 6,20g do sal para um tempo de 30 minutos, onde o frasco com 500g tem um valor de mercado de R\$ 42,00. A massa de sulfato de

alumínio utilizada na coagulação química corresponde a massa de alumínio produzida na eletrocoagulação.

Para o custo operacional da coagulação química do efluente real foi utilizado 18,618 g do sulfato de alumínio hidratado e 3,600 g de hidróxido de potássio para cada jarro, em que o custo do hidróxido utilizado foi de R\$ 64,50/kg.

3.8 Diagrama de fluxo para a eletrocoagulação e coagulação química dos efluentes sintético e real

A Figura 10 apresenta um diagrama de fluxo para as etapas de trabalho para o efluente sintético e a Figura 11 apresenta o diagrama de fluxo para as etapas de trabalho para o efluente real coletado da ETEO da Vale S.A.

3.8.1 Diagrama de fluxo das etapas de trabalho para o efluente sintético

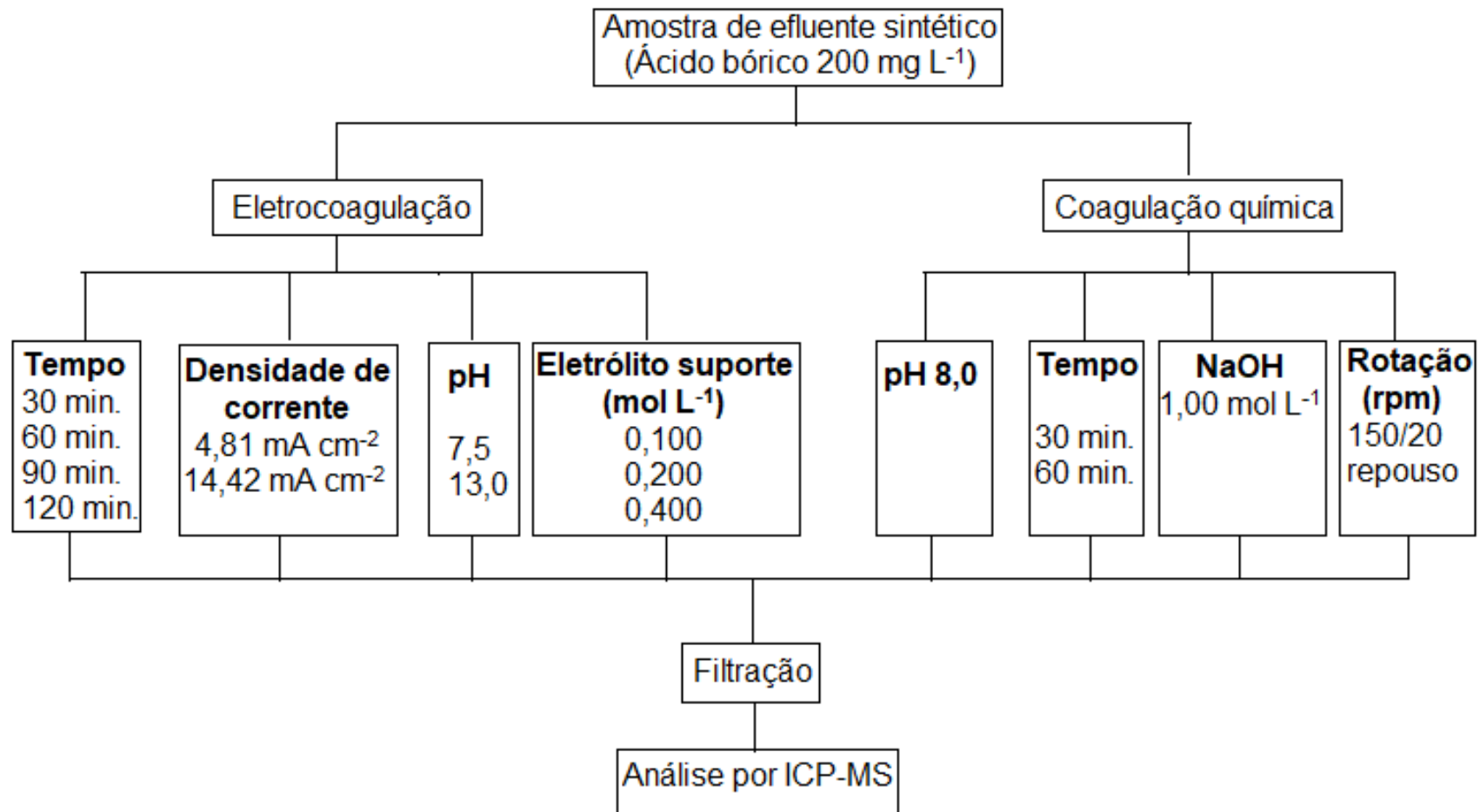


Figura 10: Diagrama de fluxo com as etapas de trabalho para o tratamento do efluente sintético por meio da eletrocoagulação utilizando sulfato de sódio como eletrólito suporte e HCl 1,00 mol L⁻¹ para controle do pH e para coagulação química utilizando *Jar Test* e sulfato de alumínio como agente coagulante.

3.2 Diagrama de fluxo das etapas de trabalho para o efluente real da empresa de mineração

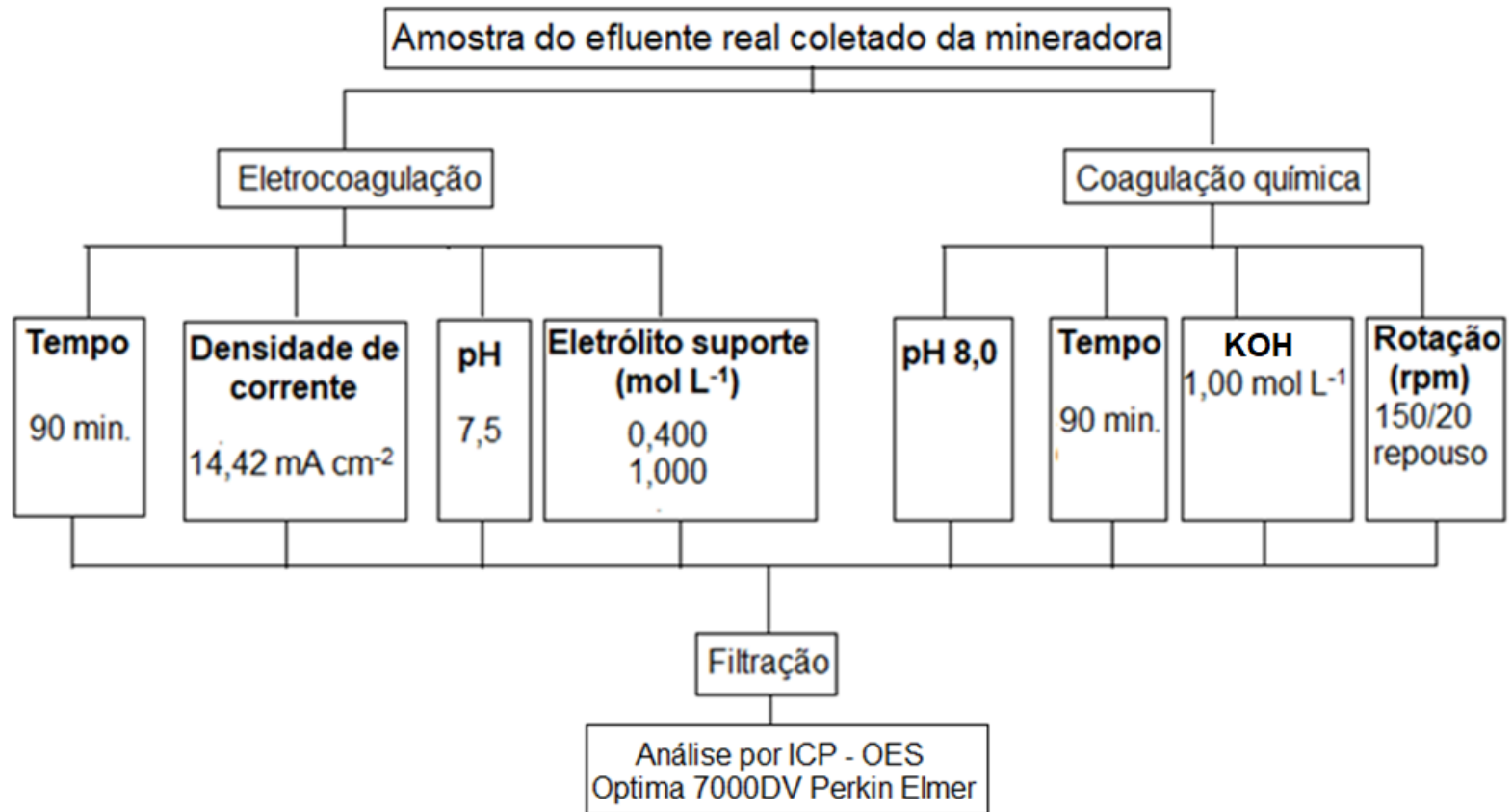


Figura 11: Diagrama de fluxo com as etapas de trabalho para o tratamento do efluente real coletado da empresa de mineração por meio da eletrocoagulação, utilizando cloreto de potássio como eletrólito suporte e HCl 1,00 mol L⁻¹ para controle do pH e para a coagulação química, utilizando equipamento de *Jar Test* e sulfato de alumínio como agente coagulante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pela análise por ICP-MS para os ensaios experimentais por eletrocoagulação química e por coagulação química para o efluente sintético e por ICP-OES para os ensaios de eletrocoagulação e coagulação química para o efluente de mineração são apresentados na Tabela 4. Estes descrevem os resultados obtidos para o percentual de remoção de boro frente a variação do tempo de eletrocoagulação, pH, concentração do eletrólito suporte, densidade de corrente e, também, a comparação entre os métodos de eletrocoagulação e de coagulação química.

Tabela 4: Resultados obtidos para os testes de eletrocoagulação e coagulação química para um efluente sintético com concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹ e para o efluente real com concentração inicial de 16,220 mg L⁻¹.

Efluente	Teste	[ES] mol L ⁻¹	pH	j (mA cm ²)	E (V)	Tempo (min.)	[B] mgL ⁻¹	Remoção (%)	Média (%)
Sintético	EC	0,400	8,5	14,42	10,4	30	152,00	24,00	25,21
Sintético	EC	0,400	8,4	14,42	10,1	30	149,00	25,50	
Sintético	EC	0,400	8,5	14,42	10,0	30	147,72	26,14	
Sintético	EC	0,100	8,3	14,42	14,4	30	168,00	16,00	15,00
Sintético	EC	0,100	8,7	14,42	14,7	30	171,00	14,50	
Sintético	EC	0,100	8,4	14,42	14,4	30	171,09	14,45	
Sintético	EC	0,200	7,7	4,81	11,8	30	161,00	19,50	17,02
Sintético	EC	0,200	7,8	4,81	11,4	30	161,00	19,50	
Sintético	EC	0,200	7,8	4,81	10,9	30	175,88	12,06	
Sintético	EC	0,200	8,5	14,42	12,6	30	151,00	24,50	22,79
Sintético	EC	0,200	8,5	14,42	12,5	30	159,00	20,50	
Sintético	EC	0,200	8,6	14,42	12,6	30	153,26	23,37	
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	60	153,00	23,50	24,15
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	60	154,00	23,00	
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	60	148,12	25,94	
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	30	161,00	19,50	17,57
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	30	158,00	21,00	
Sintético	CQ	-	8,0	-	-	30	175,58	12,21	
Sintético	EC	0,200	10,4	14,42	12,4	60	78,30	60,85	60,96
Sintético	EC	0,200	10,7	14,42	12,6	60	80,60	59,70	
Sintético	EC	0,200	10,3	14,42	12,5	60	75,32	62,34	
Sintético	EC	0,200	11,9	14,42	11,7	90	66,53	66,73	64,23
Sintético	EC	0,200	11,9	14,42	11,7	90	72,37	63,81	
Sintético	EC	0,200	12,1	14,42	11,8	90	75,68	62,16	
Sintético	EC	0,200	13,0	14,42	13,1	120	82,22	58,89	59,49
Sintético	EC	0,200	13,1	14,42	13,5	120	77,41	61,29	
Sintético	EC	0,200	13,0	14,42	13,2	120	83,38	58,31	
Sintético	ECpH	0,200	7,5	14,42	12,6	120	71,59	64,20	65,10
Sintético	ECpH	0,200	7,5	14,42	12,9	120	63,48	68,26	
Sintético	ECpH	0,200	7,5	14,42	12,9	120	74,34	62,83	
Real	EC	0,400	7,5	14,42	3,5	90	4,870	69,85	69,47
Real	EC	0,400	7,5	14,42	3,5	90	4,990	69,09	
Real	EC	1,000	7,5	14,42	2,7	90	4,356	73,02	
Real	EC	1,000	7,5	14,42	2,9	90	4,810	70,22	71,62
Real	CQ	-	8,0	-	-	90	14,36	13,87	13,86
Real	CQ	-	8,0	-	-	90	14,54	13,84	

ECpH = eletrocoagulação com controle de pH em 7,5; J = densidade de corrente; [ES] = concentração de eletrólito suporte; EC = eletrocoagulação; CQ = coagulação química

Assim, observa-se variações no percentual de remoção de boro tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real da empresa de mineração quando há variações nos parâmetros de análises utilizados.

4.1 Remoção de boro em função do tempo de eletrocoagulação e variação do pH para o efluente sintético

Quando utilizada uma densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de NaNO_3 de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, observa-se a partir da Tabela 4 um aumento no percentual de remoção de boro a medida que há aumento no tempo de eletrocoagulação de 30 até 90 minutos. Porém, no tempo equivalente a 120 minutos de eletrocoagulação é observado um decréscimo na remoção de boro no sistema. Tal variação no percentual de remoção do boro pode ser observada na Figura 12.

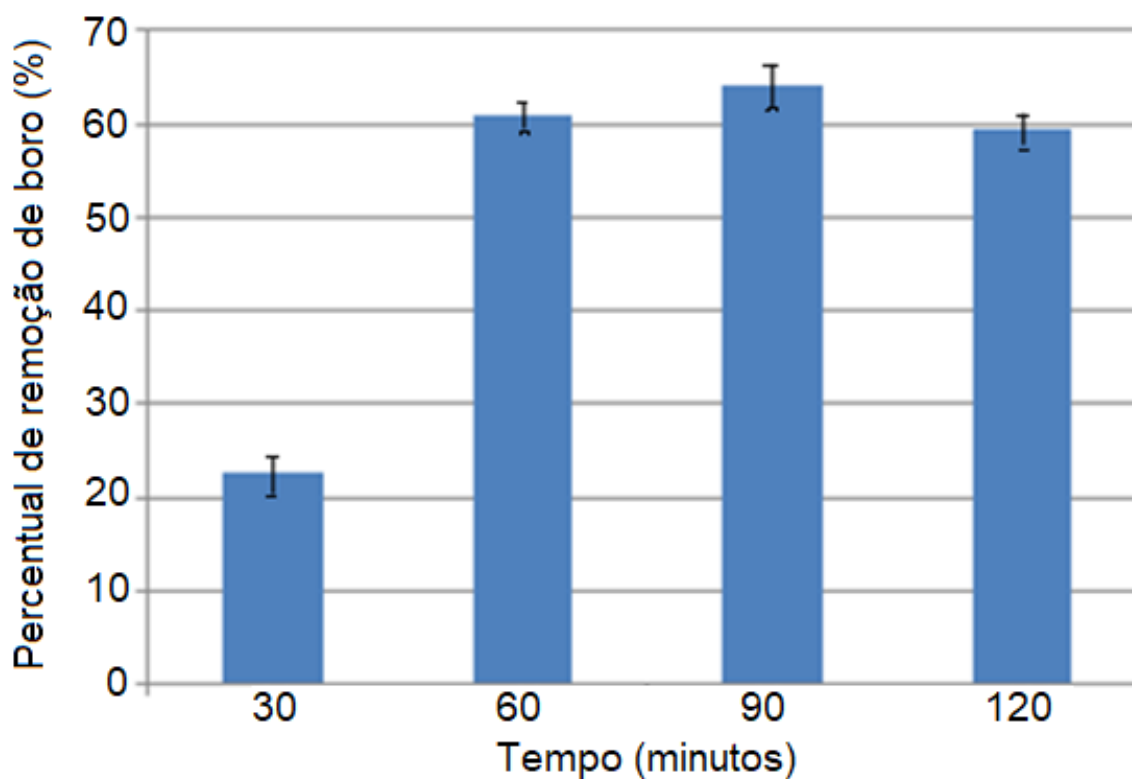


Figura 12: Percentual de remoção de boro em função do tempo de eletrocoagulação, utilizando densidade de corrente $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$ e eletrólito suporte na concentração de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ para os tempos de eletrocoagulação de 30, 60, 90 e 120 minutos.

Segundo a equação da lei de Faraday (Eq. 12), o tempo de eletrólise é diretamente proporcional a massa de agente coagulante produzido.^{39,56} Assim, com o aumento no tempo de eletrólise a quantidade de íons Al^{3+} formados a partir da oxidação do eletrodo no processo anódico aumenta. Essa espécie em meio aquoso forma hidróxido de alumínio que por sua vez atua como agente coagulante no sistema.^{4,29} Os íons Al^{3+} que formam o agente coagulante compõem o núcleo de uma partícula coloidal e este adsorve em sua superfície os ânions tetrahidroxiborato e as partículas micro-coloidais residuais, formando assim as partículas coloidais de maior tamanho, em um processo de floculação, que serão removidos do sistema após a sedimentação. Assim, o aumento no tempo de eletrocoagulação aumenta a produção de agente coagulante que, por consequência, aumenta a remoção de boro residual no sistema.²⁷

Porém, com o aumento na formação de agente coagulante e consequente aumento na concentração de hidróxido de alumínio produzido, o pH do sistema também aumenta. Em pH elevado ($\text{pH} > 10$) as espécies coagulantes são carregadas negativamente transformando-se na espécie aniônica $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, denominada tetrahidroxialuminato.^{25,39} Tais espécies aniônicas são bastante solúveis, o que diminui a formação de flocos, além de serem carregadas negativamente, provocando repulsão eletrostática aos ânions boratos dissolvidos.²² Desta forma, há uma redução na remoção de boro após formação destas espécies. Quanto maior o tempo de eletrocoagulação, maior será a produção de hidróxidos de alumínio e, assim, maior será o pH do sistema.²⁸ Este aumento do pH aumenta a formação da espécie aniônica solúvel, aumentando assim a dissolução dos flocos formados e reduzindo o percentual de remoção do boro do sistema.^{16,26,57}

Uma alternativa para aumentar a remoção de boro é a realização do controle do pH do sistema dentro da faixa de otimização apresentado pelo diagrama de Pourbaix (Fig. 4). Este controle de pH pode ser feito com a adição de uma solução ácida, como exemplo o ácido clorídrico.

Assim, a Figura 13 apresenta resultados que comparam o percentual de remoção de boro no tempo de 120 minutos, com densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, com dois valores de pH, sendo uma igual a 7,5 e a outra igual a 13,0. O controle do pH em 7,5 foi realizada com adição de uma solução de ácido clorídrico (HCl) $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

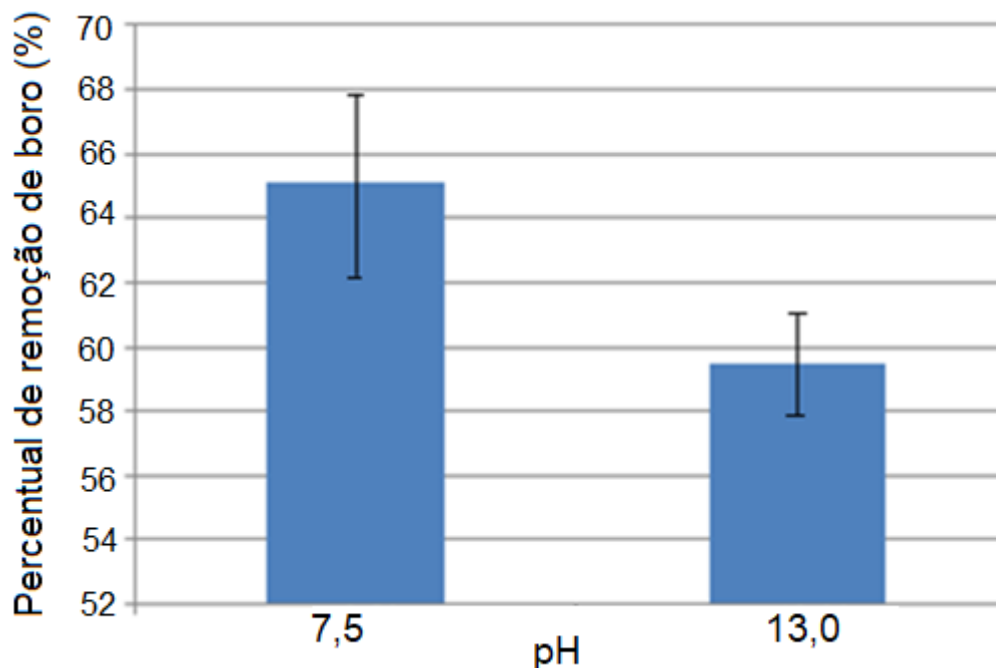


Figura 13: Percentual de remoção de boro por eletrocoagulação utilizando densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, NaNO_3 $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, tempo de eletrocoagulação de 120 minutos em duas faixas de pH (7,50 e 13,00) e concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} , onde o controle do pH na faixa de 7,50 foi realizada com adição de ácido clorídrico (HCl) $1,000 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se a partir da Figura 13 um maior percentual de remoção do boro residual com pH de 7,50 quando comparado com a eletrocoagulação ocorrendo com um pH em 13,0. Tal resultado demonstra que com o controle de pH dentro da faixa de otimização há maior produção do agente coagulante e, em razão disto, há maior remoção de boro do sistema, evitando assim a formação das espécies hidrossolúveis.

Neste caso o controle do pH em 7,5 preservou as espécies coagulantes do sistema, mantendo assim o processo de floculação e aumentando o percentual de remoção de boro residual do sistema.

Desta forma, observa-se a partir dos resultados que o aumento do tempo de eletrocoagulação com a manutenção do pH na faixa de otimização faz com que ocorra um aumento no percentual de remoção de boro do sistema. Fato este que pode ser comprovado também ao comparar os resultados encontrados neste trabalho com os obtidos na literatura. Assim, mantendo o pH em 8,0, WIDED e colaboradores (2014)⁵² obtiveram um percentual de remoção de boro de 40% após 30 minutos de eletrocoagulação utilizando densidade de corrente de $157,9 \text{ mA cm}^{-2}$. Ao manter a mesma faixa de pH e aumentando o tempo de eletrocoagulação para

120 minutos, o percentual de remoção de boro aumentou para aproximadamente 58%.⁵² Por sua vez, GARG (2011)⁵⁰, utilizando uma densidade de corrente de 3,0 mA cm⁻², concentração inicial de boro de 100 mg L⁻¹ e mantendo o pH em 7,0 obteve percentual de remoção de boro de 30% em um tempo de 30 minutos de eletrocoagulação. Ao aumentar o tempo para 80 minutos e mantendo constante os demais parâmetros obteve um percentual de remoção de boro próximo a 70%.

EZECHI e colaboradores (2015)⁵⁸ ao manter o pH em 7,0 e densidade de corrente de 12,5 mA cm⁻² obtiveram um percentual de remoção de boro de 39,90% durante um tempo de eletrocoagulação de 30 minutos. Ao aumentar o tempo de eletrocoagulação para 60 minutos e mantendo constante os demais parâmetros o percentual de remoção de boro do sistema aumentou para 65,59%. Já ao aumentar o tempo de eletrocoagulação para 90 minutos, o percentual de remoção de boro aumentou para 91,27% mantendo constantes os demais parâmetros.

Já SAYINER, KANDEMIRLI e DIMOGLO (2008)⁵⁹, ao manter o pH em 6,50 e utilizando densidade de corrente de 20 mA cm⁻², obtiveram um percentual de remoção de boro de 60% durante um tempo de eletrocoagulação de 20 minutos e, ao aumentar o tempo de eletrocoagulação para 60 minutos e mantendo constantes os demais parâmetro experimentais, obtiveram um percentual de remoção de boro de 80%.

4.2 Percentual de remoção de boro em função da variação da concentração do eletrólito suporte para o efluente sintético

Ao utilizar como eletrólito suporte o nitrato de sódio (NaNO₃) nas concentrações 0,100 mol L⁻¹, 0,200 mol L⁻¹ e 0,400 mol L⁻¹, com um tempo de eletrólise de 30 minutos e densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻² para o efluente sintético com concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹, observa-se um aumento no percentual de remoção de boro residual do sistema com o aumento da concentração do eletrólito suporte, conforme demonstrado na Figura 14.

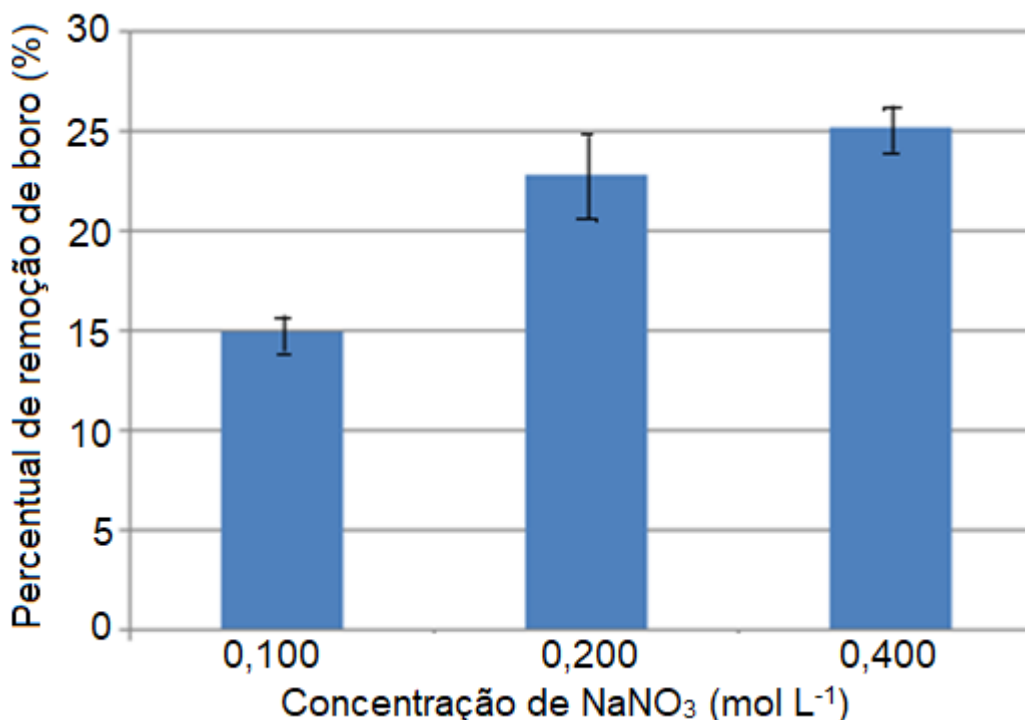


Figura 14: Percentual de remoção de boro do efluente sintético em função da variação da concentração do eletrólito suporte, utilizando densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, tempo de 30 minutos e concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} .

O eletrólito suporte é um tipo de eletrólito que, adicionado em altas concentrações até o limite de saturação, pode conferir à solução e à interface (metal – solução) propriedades que, em geral, resulta na manutenção da força iônica alta e constante da solução.^{36,37} Desta forma, o aumento na concentração do eletrólito suporte aumenta a condutividade do sistema e diminui a resistência da solução e da interface metal – solução (Eq. 13)^{36,37}. Tal diminuição da resistência do sistema aumentando a eficiência do processo de eletrocoagulação e, por consequência, aumenta o percentual de remoção de boro do sistema. O eletrólito suporte apresenta sua eficiência otimizada quando se encontra a uma concentração 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa da solução.^{25,36}

Comparando os resultados obtidos com a literatura, estes também demonstram que o aumento da concentração do eletrólito suporte proporcionam um aumento percentual na remoção de boro. Assim, ZEBLOUDJI e colaboradores (2013)⁶⁰, utilizando densidade de corrente de 6 mA cm^{-2} , tempo de eletrocoagulação de 60 minutos, pH de 8,0 e concentração inicial de boro igual a 10 mg L^{-1} , obtiveram percentual de remoção de boro de 50% ao utilizar $0,500 \text{ g L}^{-1}$ de cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte. Ao elevar a concentração de eletrólito suporte para

1,00 g L⁻¹ o percentual de remoção de boro aumentou para 61%. Já ao utilizar o eletrólito suporte na concentração de 2,50 g L⁻¹ e mantendo constantes os demais parâmetros utilizados o percentual de remoção de boro foi de 69%.

Já YILMAZ e colaboradores (2005)³³, utilizando densidade de corrente de 3,0 mA cm⁻², pH em 8,0 e concentração inicial de boro de 100 mg L⁻¹, obtiveram um aumento no percentual de remoção de boro por eletrocoagulação ao aumentar a concentração do eletrólito suporte (CaCl₂) em 5, 10 e 15 mmol L⁻¹. Para uma concentração de 5 mmol L⁻¹ o percentual de remoção foi de 80% após 70 minutos de eletrocoagulação. Ao aumentar a concentração para 10 mmol L⁻¹ o percentual de remoção aumentou para aproximadamente 85% e, ao aumentar a concentração de CaCl₂ para 15 mmol L⁻¹, o percentual de remoção de boro foi de aproximadamente 90%.

4.3 Percentual de remoção de boro em função da variação da densidade de corrente para o efluente sintético

Ao realizar a eletrocoagulação em um tempo de 30 minutos, utilizando concentração de eletrólito suporte (NaNO₃) de 0,200 mol L⁻¹ e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹, observou-se um aumento no percentual de remoção de boro ao aumentar a densidade de corrente de 4,81 mA.cm⁻² para 14,42 mA.cm⁻², conforme descrito na Tabela 4 e representado pela Figura 15.

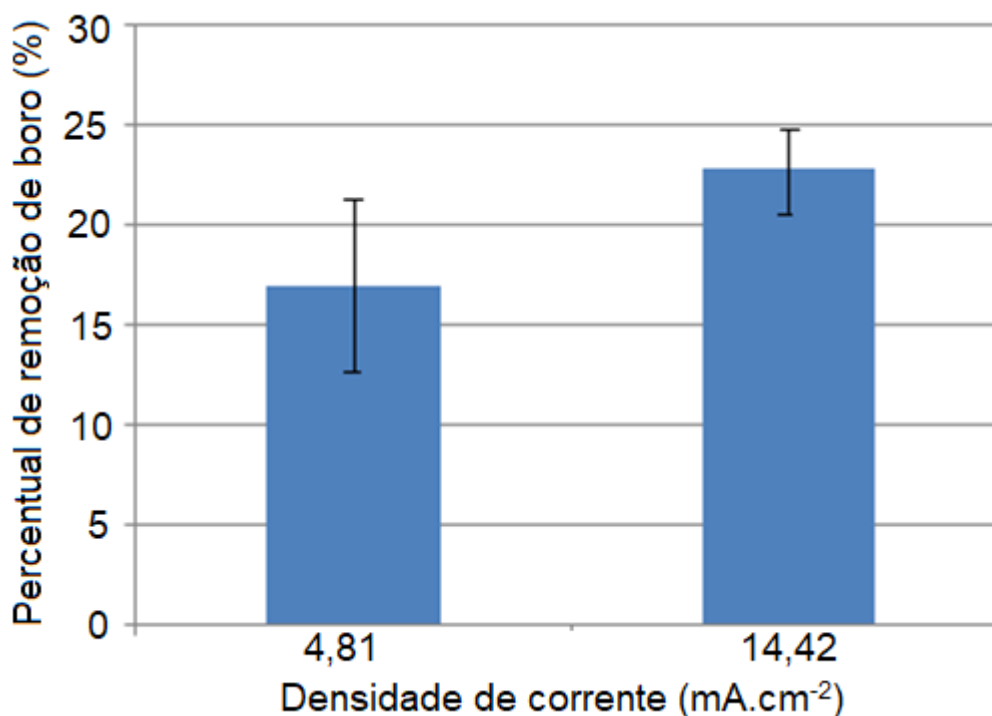


Figura 15: Resultados do percentual de remoção de Boro nas densidades de corrente de 4,81 e 14,42 mA.cm⁻², com um tempo de eletrocoagulação de 30 minutos, concentração de eletrólito suporte (NaNO₃) de 0,200 mol.L⁻¹ e concentração inicial de boro de 200 mg L⁻¹.

O aumento da densidade de corrente aplicada sobre o sistema aumenta a oxidação do eletrodo de sacrifício de alumínio produzindo, desta forma, maior quantidade de agente coagulante no sistema. Assim, o aumento na densidade de corrente implica em maior percentual de remoção de boro.^{39,61,62}

Como pode ser observado na Figura 15 com a barra de erro, ao aumentar a densidade de corrente de 4,81 mA cm⁻² para 14,42 mA cm⁻², o aumento percentual na remoção de boro não foi tão significativo, mesmo com considerável aumento da densidade de corrente. MISSAOUI e colaboradores (2013)²¹ e CHEN (2004)⁵ escreveram que com o aumento da densidade de corrente há um aumento na produção de hidróxido de alumínio, espécie utilizada como agente coagulante no sistema. Porém, juntamente com a produção do agente coagulante também há produção de óxido de alumínio. Esta espécie se deposita sobre a superfície dos eletrodos aumentando a resistência na interface eletrodo-solução, em um processo denominado passivação.

A passivação do eletrodo eleva a resistência do sistema, diminuindo assim a eficiência do processo de eletrocoagulação e, por consequência, reduz a remoção de boro, além de aumentar o consumo energético.^{5,21} Por isso que embora se tenha

um considerável aumento na densidade de corrente, este não implicou em uma considerável aumento no percentual de remoção do boro.

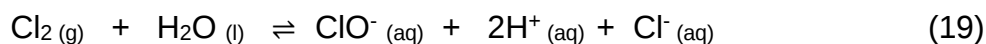
Uma importante técnica para se reduzir a passivação dos eletrodos é a adição de sais que apresente ânions solúveis com o alumínio, como exemplo a adição de cloretos e nitratos, pois estes contribuem para a solubilização da película de óxido formada. Outra forma de reduzir a passivação é aumentando a temperatura do sistema para que o óxido formado seja solubilizado com maior facilidade.^{21,63} Para os parâmetros indicados neste trabalho houve um aumento de temperatura 20,10°C para 32,20°C, o que pode ter contribuído para a redução do processo de passivação dos elerodos.

A Figura 14, em que refere-se ao aumento da concentração do eletrólito suporte, corrobora com as afirmações dos autores, pois houve um aumento na concentração do nitrato de sódio, o que resultou em um aumento no percentual de remoção de boro em 10,21%.

Já a adição de sais que contenham íons cloretos, como exemplo o cloreto de sódio, embora reduza a passivação dos eletrodos, pode ter como desvantagem a produção de gás cloro durante a eletrólise aquosa, conforme apresentado pela equação (18).⁶³



O gás cloro produzido durante a eletrocoagulação é tóxico e pode representar uma desvantagem quando produzido em larga escala. Por outro lado a solubilidade deste gás em meio aquoso produz hipoclorito, que devido ao seu alto poder oxidante pode contribuir para a remoção de contaminante, conforme apresentado pela equação (19).⁶³



Contudo, o aumento da densidade de corrente é um importante parâmetro, pois o seu aumento em condições adequadas eleva o percentual de remoção de boro no sistema. Tal aumento também pode ser observado através de resultados obtidos na literatura. Desta forma, EZECHI, KUTTY e ISA (2012)²⁵, realizando a eletrocoagulação durante um tempo de 90 minutos, pH igual a 7,0 e concentração inicial de boro de 20 mg L⁻¹, obtiveram um aumento percentual ao aumentar a

densidade de corrente. Ao iniciar o processo de eletrocoagulação com uma densidade de corrente de $6,25 \text{ mA cm}^{-2}$ obtiveram um percentual de remoção de boro de 60% e, ao elevar a densidade de corrente para $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e mantendo constante os demais parâmetros, o percentual de remoção de boro foi de 80%.

Já CAN e colaboradores (2016)⁶¹, realizando o processo de eletrocoagulação durante 60 minutos, com pH igual a 4,0 e concentração inicial de boro de 1000 mg L^{-1} , obtiveram um percentual de remoção de boro de 16,20% quando aplicada uma densidade de corrente de $2,14 \text{ mA cm}^{-2}$. Ao aplicar uma densidade de corrente de $3,21 \text{ mA cm}^{-2}$ e manter constante os demais parâmetros experimentais, o percentual de remoção de boro foi de 28,50% e, ao aumentar a densidade de corrente para $4,28 \text{ mA cm}^{-2}$, houve um aumento percentual de remoção de boro para 38,50%.

Em seus estudos AL QUEDRA (2015)⁶⁴, realizando a eletrocoagulação em um tempo de 100 minutos, concentração inicial de boro de 5 mg L^{-1} , pH igual a 7,0 e utilizando cloreto de sódio na concentração de 1 g L^{-1} , obteve um percentual de remoção de boro de 58% quando aplicada uma densidade de corrente de $1,04 \text{ mA cm}^{-2}$ e ao aumentar a densidade de corrente para $4,17 \text{ mA cm}^{-2}$ e manter constante os demais parâmetros o percentual de remoção de boro do sistema aumentou para aproximadamente 80%.

Os resultados obtidos pelos autores corroboram com os resultados obtidos por este trabalho de pesquisa, demonstrando que o aumento na densidade de corrente eleva o percentual de remoção de boro do sistema, principalmente quando este for realizado sob condições adequadas e com adição de sais de cloretos ou nitratos em que o processo de passivação é evitado.

4.4 Comparação entre o percentual de remoção de boro na eletrocoagulação e na coagulação química para o efluente sintético

Ao realizar a eletrocoagulação do efluente sintético nos tempos de 30 e 60 minutos, com densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, concentração de eletrólito suporte de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} , observa-se um aumento no percentual de remoção de boro quando comparado aos mesmos tempos de 30 e 60 minutos para o processo de coagulação química usando o teste

de jarros e sulfato de alumínio como agente coagulante. Tal diferença no percentual de remoção de boro residual pelos dois métodos e nos tempos descritos é demonstrada na Figura 16.

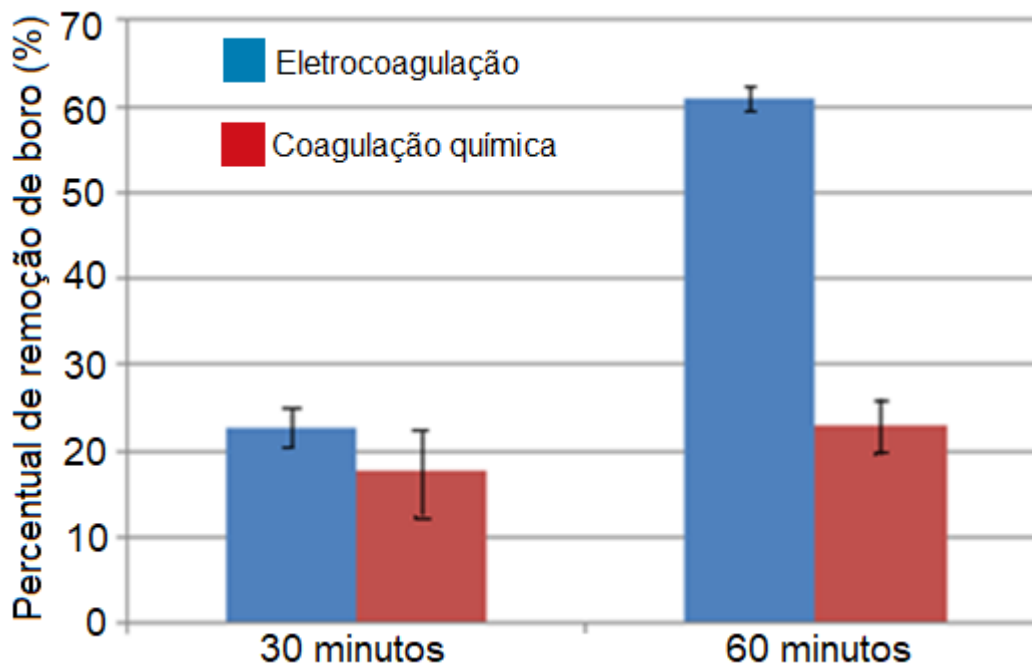


Figura 16: Percentual de remoção de boro de efluente sintético nos tempos de 30 e 60 minutos de eletrocoagulação, utilizando NaNO_3 $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, densidade de corrente $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} , bem como percentual de remoção de boro de efluente sintético de concentração inicial de boro de 200 mg L^{-1} , por Coagulação Química nos tempos de 30 e 60 minutos, utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente coagulante.

Durante o processo de eletrocoagulação há formação de agente coagulante e de gases *in loco*. A produção destas espécies é aumentada com o aumento do tempo.^{6,39} Assim, com o aumento do tempo de eletrocoagulação há maior formação de íons Al^{3+} que por hidrólise ou por ligação aos íons OH^- também formados no processo de redução da água produz o hidróxido de alumínio, sendo esta uma espécie insolúvel em água e, ao ser adsorvida na superfície do contaminante, formam flocos no processo de floculação, o que justifica o aumento percentual dos dois métodos com o aumento do tempo de tratamento.^{6,65}

Durante tal processo também são produzidos gases H_2 e O_2 na superfície dos eletrodos. Estes gases formados contribuem para a remoção das partículas contaminantes por flotação.^{6,39,66}

Desta forma, como pode ser observado na Figura 16, o aumento no tempo de 30 para 60 minutos houve um aumento significativo no percentual de remoção de

boro, o que indica a maior produção do agente coagulante e de gases e, consequentemente, maior remoção do boro no sistema pelo método de eletrocoagulação.

Já na coagulação química o agente coagulante, neste caso o sulfato de alumínio, é adicionado ao sistema e, a partir da hidrólise do sal adicionado, forma-se o hidróxido de alumínio, que atuará como agente coagulante no sistema. O processo de dissociação e hidrólise salina são apresentadas pelas equações (20) e (21).^{39,66}



Os íons H^+ formados durante a hidrólise salina do sulfato de alumínio diminui o pH do sistema, dificultando a formação do hidróxido de alumínio, produzindo assim menor quantidade de agente coagulante.^{6,39} Desta forma, a eletrocoagulação apresenta-se como método vantajoso quando comparado ao método da coagulação química, pois além da produção do agente coagulante *in loco*, há a formação de gases que atuam na remoção do boro por flotação e a produção destas espécies é aumentada com o tempo de eletrocoagulação.^{6,39}

Outro ponto a se destacar na eletrocoagulação quando comparada à coagulação química é o processo de floculação. Na eletrocoagulação, devido a precipitação de solução homogênea, os flocos formados pela interação entre o agente coagulante e a partícula contaminante são maiores e mais puro, sendo assim mais estáveis que os flocos formados durante o método convencional de coagulação química.^{50,65} Desta forma, os flocos formados durante a eletrocoagulação são mais fáceis de filtrar, resultando em maior percentual de remoção do contaminante, neste caso, o boro residual.⁵⁰ No método de coagulação química, os ânions formados durante a dissociação salina podem se tornar interferentes no processo de floculação.¹⁴ Contudo, o método de eletrocoagulação demonstra-se mais efetivo na remoção de boro do sistema por eletrocoagulação quando comparado ao método de coagulação química. Tal comprovação também pode ser observado em resultados encontrados na literatura. Assim, KARTIKANINGSIH e HUANG (2015)³⁹, realizando

a eletrocoagulação em um tempo de 60 minutos, densidade de corrente de 6,0 mA cm⁻², pH de 8,0 e concentração inicial de boro igual a 100 mg L⁻¹, obtiveram um percentual de remoção de boro de 91%. Já pelo método de coagulação química, utilizando a mesma faixa de pH, tempo de coagulação de 60 minutos e concentração de agente coagulante equivalente a 0,800 mol de Al³⁺, obtiveram um percentual de remoção de boro de 61%.

Já KARTIKANINGSIH e colaboradores (2016)¹⁶, utilizando corrente de 2,5 A, pH de 8,0, tempo de eletrocoagulação de 180 minutos e concentração inicial de boro de 100 mg L⁻¹, obtiveram percentual de remoção de Boro de 56% por eletrocoagulação. Já por coagulação química utilizando sais de alumínio obtiveram um percentual de remoção de 38%.

WIDED e colaboradores (2014)⁵², utilizando densidade de corrente de 86,44 mA cm⁻², tempo de eletrocoagulação de 60 minutos, pH igual a 8,0 e concentração inicial de boro de 5 mg L⁻¹, obtiveram percentual de remoção de boro de 33% pelo processo de eletrocoagulação. Durante o mesmo tempo de tratamento utilizando o método convencional de coagulação química e utilizando sulfato de alumínio como agente coagulante, obtiveram taxa de remoção de boro de 10%.

YILMAZ, BONCUKCUOGLU e KOCAKERIM (2007)²⁹, ao realizar a eletrocoagulação de um efluente sintético com intensidade de corrente de 5,0 A, com pH de 8,0 e com concentração inicial de boro de 1000 mg L⁻¹, obtiveram um percentual de remoção de boro 94%. Considerando o método de coagulação química, utilizando 7,45g de íons Al³⁺ e pH na igual a 8,0, obtiveram uma taxa percentual de remoção de boro igual a 24%.

A Comparação entre os resultados obtidos com os apresentados pela literatura, permite concluir que o processo de eletrocoagulação é mais efetivo na remoção de boro quando comparado ao método convencional de coagulação química, sendo este processo de remoção otimizado com o aumento no tempo de eletrocoagulação e mantendo o pH do sistema na faixa de otimização descrito pelo diagrama de Pourbaix (Fig. 4).

4.5 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação e na coagulação química para o efluente real coletado da empresa de mineração e a comparação entre os percentuais de remoção nos dois métodos e com o efluente sintético.

Após análise dos resultados obtidos para a eletrocoagulação do efluente sintético nas diferentes condições de tratamento, foram escolhidos os melhores parâmetros para tratamento do efluente real. Assim, para o efluente real coletado da ETEO da empresa de mineração com concentração inicial de boro de $16,220 \text{ mg L}^{-1}$, a eletrocoagulação foi realizada em um tempo de 90 minutos, pH igual a 7,5 e densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$. Desta forma, foi possível a comparação entre o percentual de remoção de boro pelos métodos de eletrocoagulação e pela coagulação química, bem como a comparação entre os resultados obtidos para o efluente real e para o efluente sintético.

4.5.1 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação do efluente real da empresa de mineração e comparação com o resultado de eletrocoagulação do efluente sintético.

A Figura 17 compara o percentual de remoção de boro utilizando o melhor resultado obtido para a remoção de boro para o efluente sintético e o melhor resultado obtido para a remoção de boro para o efluente real.

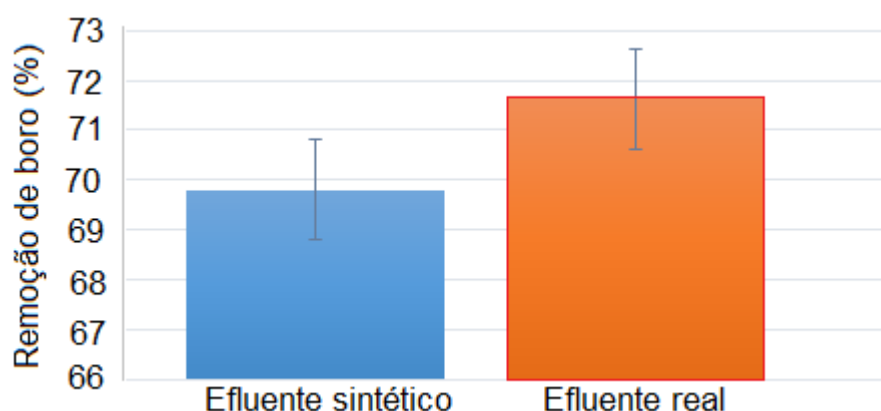


Figura 17: Comparação entre o percentual de remoção de boro por eletrocoagulação do efluente sintético e por eletrocoagulação do efluente real. O efluente sintético foi tratado durante um tempo de 120 minutos, pH igual a 7,5, densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de eletrólito suporte de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$. O efluente real da empresa de mineração foi tratado em um tempo de 90 minutos, concentração de eletrólito suporte de $1,000 \text{ mol L}^{-1}$, pH na faixa 7,5 e densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$.

Desta forma, observa-se que a associação dos melhores resultados obtidos para cada parâmetro utilizado na eletrocoagulação fez com que se obtivesse uma maior remoção de boro para o efluente real (Fig. 17). Neste caso, é possível observar que o fator determinante para o aumento no percentual de remoção de boro foi o aumento da condutividade do sistema, visto que o efluente real apresenta maior quantidade de íons dissolvidos. O aumento na concentração deste eletrólito diminui a resistência do sistema e aumenta a eficiência do processo de eletrocoagulação.³³

Assim, utilizando um efluente real coletado em um terminal de petróleo bruto da Malásia, EZECHI, KUTTY e ISA (2012)²⁵ obtiveram um percentual de remoção de boro de 90% por eletrocoagulação. Tal processo foi realizado no tempo de 90 minutos, concentração inicial de boro de 15 mg L⁻¹, distância entre eletrodos de 1,00 cm, pH igual a 7,84 e densidade de corrente de 12,5 mA cm⁻². Os resultados apresentados pela literatura demonstraram que, assim como neste trabalho de pesquisa, a utilização do efluente real proporciona um maior percentual na remoção dos resíduos devido ao meio com elevada condutividade.

4.5.2 Percentual de remoção de boro na eletrocoagulação do efluente real para as diferentes concentrações de eletrólito suporte

A Figura 18 apresenta o resultado obtido para a comparação entre a eletrocoagulação do efluente real utilizando eletrólito suporte (KCl) na concentração de 0,400 mol L⁻¹ e na concentração de 1,000 mol L⁻¹.

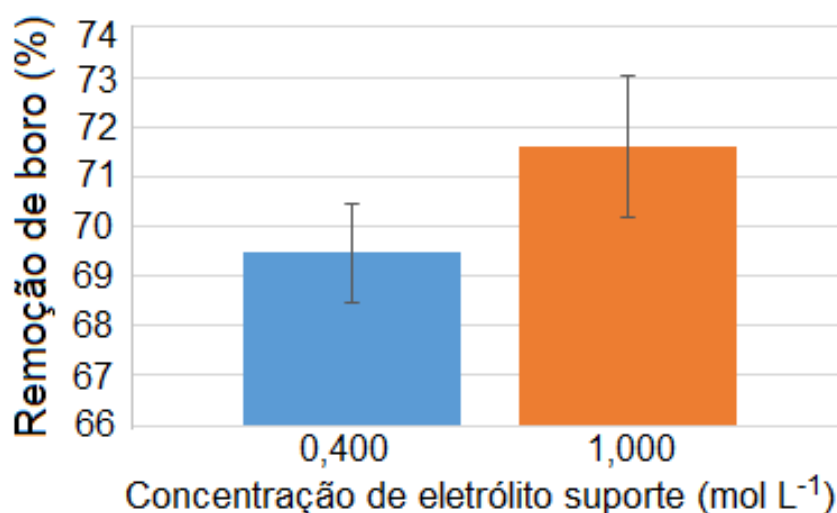


Figura 18: Percentual de remoção de boro de efluente real da empresa de mineração por eletrocoagulação, utilizando tempo de 90 minutos, concentração inicial de boro de 16,220 mg L⁻¹, densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻², pH igual a 7,5 e concentração de eletrólito suporte (KCl) nas concentrações de 0,400 mol L⁻¹ e 1,000 mol L⁻¹.

Observa-se que, embora tenha se elevado consideravelmente a concentração do eletrólito suporte, isto não implicou em um considerável aumento no percentual de remoção de boro do efluente de mineração. Tal efeito pode estar relacionado às características do efluente que em sua composição já apresentam eletrólitos dissolvidos, o que pode ter atingido a saturação do sistema.

A Tabela 1 apresenta a composição do efluente de mineração e, a partir dela, é possível observar que este apresenta espécies iônicas em sua composição. Desta forma, mesmo com o aumento na concentração do eletrólito suporte, este não resultou em um considerável aumento na remoção de boro do sistema para este tipo de efluente, pois é possível que este já se tenha uma condutividade alta devido ao efeito de saturação da solução obtido com os íons já presentes no sistema. Segundo AGOSTINHO e colaboradores (2004)³⁷, o eletrólito em sua faixa de concentração ideal deve apresentar uma concentração 100 vezes maior que a espécie eletroativa.

4.5.3 Comparação entre os resultados obtidos para a eletrocoagulação e a coagulação química para o efluente real da empresa de mineração.

A Figura 19 apresenta os resultados comparativos entre o método eletrocoagulação para efluente real nas concentrações de eletrólito suporte de 0,400

mol L⁻¹ e 1,000 mol L⁻¹ e método convencional de coagulação química. Ambos experimentos foram realizados no tempo de 90 minutos.

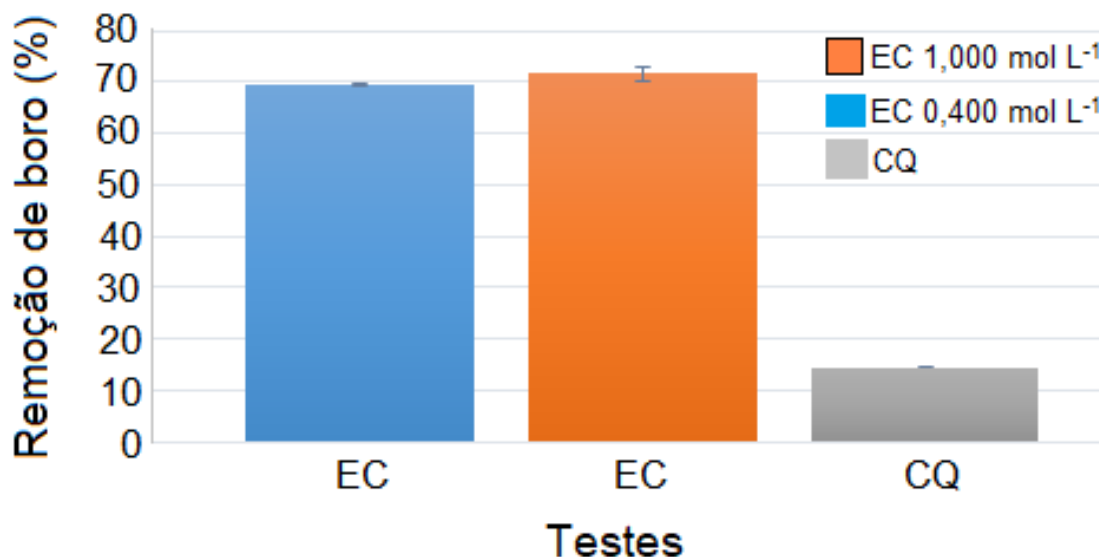


Figura 19: Comparação entre os resultados obtidos para a eletrocoagulação e a coagulação química (CQ) para o efluente real no tempo de 90 minutos. O processo de eletrocoagulação foi realizado utilizando concentração de eletrólito suporte 0,400 mol L⁻¹ (EC 0,400 mol L⁻¹) e a 1,000 mol L⁻¹ (EC 1,000 mol L⁻¹), com pH igual a 7,5 e densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻². Na coagulação química foi utilizado sulfato de alumínio como agente coagulante.

A remoção de boro no efluente real foi consideravelmente maior pelo método de eletrocoagulação quando comparado ao método de coagulação química. Na eletrocoagulação o processo de floculação é mais efetivo, com formação de flocos mais estáveis e de tamanho maior, além da produção de gases *in loco*, onde parte do boro residual pode ser removido por flotação.^{50,65} Já na coagulação química o processo de floculação é dependente da hidrólise do sal coagulante, onde ainda há a presença dos ânions que podem prejudicar o processo de floculação.¹⁴

4.6 Custo operacional da eletrocoagulação e da coagulação química para o tratamento do efluente sintético e do efluente real da empresa de mineração

A Tabela 5 apresenta dados experimentais obtidos para o efluente sintético em diferentes tempos de eletrocoagulação (30, 60, 90 e 120 minutos), aplicando uma corrente de 3,0 A, utilizando como eletrólito suporte o nitrato de sódio 0,200 mol

L^{-1} e volume de solução de 4,00 litros. Também apresenta os valores de energia consumida ($Wh L^{-1}$) nos intervalos de tempo descritos, bem como a massa de eletrodo de alumínio consumido estimado a partir da equação da lei de Faraday.

Tabela 5: Dados experimentais para cálculo do custo operacional da eletrocoagulação do efluente sintético nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, onde ES corresponde a massa de eletrólito suporte (nitrato de sódio), CE o consumo energético e ME a massa do eletrodo consumida.

Tempo (minutos)	Potencial (V)	Corrente (A)	Volume (L)	ES (g)	CE ($Wh L^{-1}$)	ME (g)
30	12,6	3,0	4,0	68,000	4,725	0,503
60	12,5	3,0	4,0	68,000	9,375	1,006
90	11,7	3,0	4,0	68,000	13,162	1,510
120	12,8	3,0	4,0	68,000	19,200	2,013

Já na Tabela 6 estão descritos os dados experimentais utilizados para o cálculo do custo operacional do processo de eletrocoagulação do efluente real coletado da ETEO da mineradora Vale S.A.

Tabela 6: Dados experimentais para cálculo do custo operacional da eletrocoagulação do efluente real da empresa de mineração no tempo de 90 minutos, onde ES corresponde a massa de eletrólito suporte (cloreto de potássio), CE o consumo energético e ME a massa de eletrodo consumido. A eletrocoagulação do efluente real foi realizada com concentrações de eletrólito suporte nas concentrações de $0,400 mol L^{-1}$ e $1,000 mol L^{-1}$.

Tempo (minutos)	[ES] ($mol L^{-1}$)	Potencial (V)	Corrente (A)	Volume (L)	ES (g)	CE ($Wh L^{-1}$)	ME (g)
90	0,400	3,5	3,0	4,0	29,80	3,937	1,51
90	1,000	2,8	3,0	4,0	74,50	3,150	1,51

Desta forma, o custo operacional foi calculado com base nas equações (16) e (17) e com os dados relacionados na Tabela 5 e 6. Assim, a Tabela 7 apresenta o custo energético e o custo operacional do processo de eletrocoagulação para o efluente sintético nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos e para o efluente real da indústria de mineração no tempo de 90 minutos, em que para o efluente real da mineradora foram calculados os custos operacionais para o uso de eletrólito suporte com concentrações de $0,400 mol L^{-1}$ e $1,000 mol L^{-1}$.

Tabela 7: Custo energético e custo operacional para o processo de EC realizado nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos para o efluente sintético e o efluente real, com densidade de corrente de 14,42 mA cm⁻². Para o efluente sintético usou-se eletrólito suporte 0,200 mol L⁻¹ e para o efluente de mineração o eletrólito suporte foi de 0,400 mol L⁻¹.

Efluente	Concentração de eletrólito (mol L⁻¹)	Tempo (min)	Custo energético (US\$)	Custo operacional (US\$)
Sintético	0,200	30	0,00060	0,187
Sintético	0,200	60	0,00120	0,191
Sintético	0,200	90	0,00167	0,196
Sintético	0,200	120	0,00244	0,200
Real	0,400	90	0,00050	0,245
Real	1,000	90	0,00040	0,594

Observa-se a partir da Tabela 7 que ao aumentar o tempo de 30 para 60 minutos no processo de eletrocoagulação do efluente sintético houve um aumento no custo operacional, porém, conforme apresentado na Figura 12, tem-se um significativo aumento no percentual de remoção de boro ao aumentar o tempo de 30 para 60 minutos, o que mostra que mesmo com um pequeno aumento no custo operacional, a eletrocoagulação no tempo de 60 minutos apresentou um custo-benefício mais satisfatório, pois apresentou um pequeno aumento no custo operacional, mas um grande aumento no percentual de remoção de boro.

Já para o efluente real observa-se pela Tabela 7 um significativo aumento no custo operacional ao aumentar a concentração do eletrólito suporte de 0,400 mol L⁻¹ para a concentração de 1,000 mol L⁻¹. Porém, como apresentado pela Figura 18, o aumento percentual na remoção de boro não foi tão significante ao elevar a concentração do eletrólito suporte de 0,400 mol L⁻¹ para 1,000 mol L⁻¹, mas o custo operacional aumentou consideravelmente. Sendo assim, mesmo com o pequeno aumento do percentual de remoção de boro com o eletrólito suporte na concentração de 1,000 mol L⁻¹, a utilização do efluente real com eletrólito suporte na concentração de 0,400 mol L⁻¹ apresentou um custo-benefício mais satisfatório, pois apresenta um custo operacional bem mais baixo. Em comparação com os dados da literatura, o tratamento por eletrocoagulação tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real apresentaram um satisfatório custo operacional.⁵⁸

A Tabela 8 apresenta a comparação entre o custo operacional do método de eletrocoagulação e o método de coagulação química, onde ambos foram realizados em um tempo de 60 minutos para o efluente sintético e em um tempo de 90 minutos para o efluente real coletado na mineradora.

Tabela 8: Comparação do custo operacional na eletrocoagulação (EC) e na coagulação química (CQ), para um efluente sintético no tempo de 60 minutos e para o efluente real em 90 minutos, utilizando densidade de corrente de $14,42 \text{ mA cm}^{-2}$, concentração de eletrólito suporte de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente sintético e de $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ para o efluente real. Também foi comparada a remoção de boro nos dois métodos.

Tipo de Efluente	Custo na EC (US\$)	Custo na CQ (US\$)	Remoção de boro na EC (%)	Remoção de boro na CQ (%)
Sintético	0,191	0,343	60,96	24,15
Real	0,245	0,469	69,04	12,74

Já pela Equação (22) é possível calcular o custo operacional por massa de boro (CB) removido do sistema por eletrocoagulação e por coagulação química.

$$CB = \frac{CO}{mb} \quad (22)$$

Em que CB é o custo operacional por massa de boro removido do sistema (US\$/g), CO é o custo operacional (US\$) e mb é a massa de boro removida do sistema (g). Assim, a tabela 9 apresenta os resultados obtidos do custo operacional por massa de boro removido do sistema.

Tabela 9: Resultado do custo operacional por massa de boro removido do sistema por eletrocoagulação e por coagulação química para os efluentes sintético e real.

Efluente	[ES] (mol L^{-1})	Tempo (min)	CO (US\$)	mb (g)	CB (US\$/g)
Sintético	0,200	30	0,187	45,58	0,0041
Sintético	0,200	60	0,191	121,92	0,0016
Sintético	0,200	90	0,196	128,46	0,0015
Sintético	0,200	120	0,200	130,20	0,0015
Sintético	-	60	0,343	48,30	0,0071
Real	0,400	90	0,245	11,27	0,0271
Real	1,000	90	0,594	11,62	0,0511
Real	-	90	0,469	2,25	0,2084

[ES] = concentração do eletrólito suporte; CO = custo operacional; mb = massa de boro removida; CB = custo operacional por massa de boro removida.

Assim, os resultados apresentados pelas Tabelas 8 e 9 demonstram que o método de eletrocoagulação apresenta resultados mais satisfatórios para o custo operacional, além de um melhor custo-benefício, ou seja, menor custo por massa de boro removido quando comparado ao método convencional de coagulação química. Tais vantagens são observadas tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real.

Desta forma, ao comparar o custo operacional nos métodos de eletrocoagulação e coagulação química, BAYRAMOGLU, EYVAZ e KOBYA (2007)⁶⁷, tratando 1000 m³ por dia de um efluente de uma usina química, utilizando densidade de corrente de 30 A m⁻², pH igual a 7,0 e tempo de eletrocoagulação de 15 minutos obtiveram um custo operacional de US\$ 0,25/m³. Ao comparar o custo operacional da eletrocoagulação com o método de coagulação química, os autores obtiveram um custo operacional 3,2 vezes maior para a coagulação química. Já KHALED e colaboradores (2015)⁶⁸, tratando um efluente com cádmio obtiveram um custo operacional para a eletrocoagulação de US\$ 0,06 para uma remoção próxima a 100%, enquanto por coagulação química o custo operacional foi de US\$ 2,10. ESPINOSA-QUIÑONES e colaboradores (2009)⁶⁹ tratando um efluente de curtume obtiveram um custo operacional de US\$ 1,70/m³ de efluente tratado. Já pelo método convencional de coagulação química este custo operacional foi de US\$ 3,50/m³ de efluente.

Assim, é possível associar os resultados obtidos com a literatura, de forma que ambos demonstram uma maior eficiência na remoção de boro por eletrocoagulação, bem como também um menor custo operacional.

Em regiões onde o custo energético é mais elevado pode-se aumentar a concentração do eletrólito suporte, assim, a condutividade do sistema aumenta e, conseqüentemente, diminui o consumo energético. WIDED e colaboradores (2014)⁵² demonstraram que para um tempo de 60 minutos, faixa de pH igual a 8,0 e densidade de corrente de 86,44 mA cm⁻², ao aumentar a condutividade do sistema pela adição de cloreto de sódio (NaCl) a energia consumida diminuía. Assim, ao aumentar a condutividade de 28,50 para 52,00 mS cm⁻¹ o consumo energético da célula de eletrocoagulação diminuiu de 10,00 para 5,00 kWh m⁻³ e o percentual de remoção de boro aumenta de, aproximadamente, 32% para 37%. Com isso, o aumento na concentração do eletrólito suporte seria uma importante alternativa para

o uso da eletrocoagulação em regiões onde o custo energético é elevado, reduzindo desta forma tais custos.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o uso da eletrocoagulação apresentou-se como um importante método para a remoção de boro em efluente sintético e em efluente real da empresa de mineração, que foi possível observar um percentual de remoção de boro maior que 60% para o efluente sintético e maior que 70% para o efluente real. Também foi observado um baixo custo operacional, não ultrapassando US\$ 0,20 com o efluente sintético e de US\$ 0,245 para o efluente real para uma concentração de eletrólito suporte de 0,400 mol L⁻¹ e tratando 4,0 L de efluente. Os resultados também demonstraram que o método de eletrocoagulação fez com que o efluente real estivesse dentro das especificações exigidas pelo CONAMA para o lançamento na forma de efluente em corpo receptor, em que exige em sua resolução 430/11 níveis de boro inferior a 5,00 mg L⁻¹. Ao comparar o método de eletrocoagulação com método convencional de coagulação química, o método eletroquímico demonstrou-se vantajoso, pois além de um menor custo operacional, também obteve-se um significativo aumento no percentual de remoção do boro para ambos efluentes, apresentando assim um melhor custo-benefício. Os resultados também demonstraram que a variação de parâmetros como pH, densidade de corrente, concentração do eletrólito suporte e tempo de eletrocoagulação podem contribuir para um maior percentual de remoção de boro, fato este observado para o efluente sintético. Desta forma, a eletrocoagulação é uma importante técnica que pode ser aplicada na remoção de resíduos industriais, podendo ser utilizada pelas mesmas com a finalidade de reduzir impactos ambientais causados pelo lançamento destes efluentes em cursos fluviais e no solo, bem como o reaproveitamento do lodo formado para a produção de materiais cerâmicos, evitando assim riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

6. PERSPECTIVA

O presente estudo tem como perspectiva futura referente a apresentação como resultado à empresa de mineração Vale S.A a caracterização e tratamento do lodo residual pelo sistema de eletrocoagulação, bem como a indicação de possíveis reaproveitamentos dos mesmos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] COELHO, B. A. C. **Estudo do tratamento de águas residuais urbanas**. Dissertação (Título de mestre em engenharia química). Faculdade de Engenharia Universidade do Porto – FEUP, Porto, 2008. p. 4.
- [2] DURA, A. **Electrocoagulation for water treatment: the removal of pollutants using aluminum alloys, stainless steels and iron anodes**. Tese (requirements for the Degree of Doctor of Philosophy). National University of Ireland Maynooth, Maynooth, 2013. p. 1-2.
- [3] CASILLAS, H. A. M; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E.; GARCIA, C. Electrochemistry behind Electrocoagulation using Iron Electrodes. *ECS Transactions*, Texas, **v.9**, 2007. p.15.
- [4] KUOKKANEN, V. **Utilization of Electrocoagulation For water and Wastewater treatment And nutrient recovery**. Tese (Doctoral Training Committee of Technology and Natural Sciences). UNIVERSITY OF OULU, OULU, 2016. p.25.
- [5] CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. and Purif. Tech.*, Kowloon, **v.38**, 2004. p.11–41.
- [6] EMAMJOMEH, M. M. **Electrocoagulation technology as a process for defluoridation in water treatment**. Tese (Doctor of Philosophy). University of Wollongong, Wollongong, 2006. p.31.
- [7] AVELLAR, I. G. J.; COTTA, T. A. P. G.; NEDER, A. V. F. Aplicação de eletrocoagulação na remoção de fosfatos em efluente doméstico artificial preparado a partir de bebida refrigerante – um experimento para graduação. *Rev. Virt. de Quím.*, Brasília, **v.7**, 2015. p.2255 – 2272.
- [8] ISA, M. H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Wat. Res. Malaysia*, **v. 51**, 2014. p. 113-123.

- [9] COMETTI, M. F. Eletrofloculação com diferentes eletrodos de alumínio. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Santa Catarina. p.2.
- [10] AL-ABDALAALI, A. A. **Removal of boron from simulated iraqi Surface water by electrocoagulation Method**. Tese (Requirements for the degree of master of science in environmental engineering). University of Baghdad, Baghdad, 2011. p.9.
- [11] MOLLAH, M. Y. A; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. of Hazardous Mat.*, Bangladesh, **v.114**, 2004. p.2.
- [12] GONÇALVES, R. H. **Sistema coloidal de nanocristais magnéticos com superfície macromolecular**. Dissertação (Título de mestre em química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009. p. 5-8.
- [13] BARROS, V. V. S. **Desenvolvimento de um sistema de eletrocoagulação para remoção de matéria coloidal de efluente real procedente de estação de tratamento de água industrial**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Brasília, Brasília, 2015. p.22.
- [14] VEPSÄLÄINEN, M. **Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters**. Tese (Thesis for the degree of Doctor of Science), Mikkeli, 2012. p.14-16.
- [15] MONTE, H. M.; SANTOS, M. T.; BARREIROS, A. M.; ALBUQUERQUE, A. **Tratamento de águas residuais: operações e processo de tratamento físico e químico**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2016. p. 259-260.
- [16] KARTIKANINGSH, D.; SHIH, Y.; HUANG, Y. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode. *Sust. Env. Res.*, Taiwan, **v.26**, 2016. p.151-154.
- [17] PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico: O Boro. *Rev. Quím. Nova na Esc.*, São Paulo, **n.4**, 1996. p.1-2.

- [18] KU, W. W.; CHAPIN, R. E.; MOSEMAN, R. F.; BRINK, R. E.; PIERCE, K. D.; ADAMS, K. Y. Tissue disposition of boron in male fischer rats. *Toxicol. and app. Pharm.*, North Carolina, **v.111**, 1991. p.146.
- [19] VASUDEVAN, S.; SHEELA, S. M.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Optimization of the process parameters for the removal of boron from drinking water by electrocoagulation—a clean technology. *Wiley Intersci.*, India, **v. 85**, 2010. p. 926-933.
- [20] DEVI, R.; BABAR, S.; DEV, W.; KHANDHRO, M. N. Boron application using optimizing dose and time through foliar application for enhancing yield of wheat. *Sci. Intern.*, Pakistan, **v. 28** (4), 2016. p. 4039-4042.
- [21] MISSAOUI, K.; BOUGUERRA, W.; HANNACHI, C.; HAMROUNI, B. Boron Removal by Electrocoagulation Using Full Factorial Design. *J. of Wat. Res. and Prot.*, Tunisie, **v.5**, 2013. p.868-873.
- [22] HALIM, A. A.; BAKAR, A. F. A.; HANAFIAH, M. A. K. M.; ZACARIA, H. Boron Removal from Aqueous Solutions Using Curcumin-Aided Electrocoagulation. *Middle-East J. of Sci. Res.*, Malaysia, **v.11**, 2012. p.583-586.
- [23] WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2.ed, v.2, 1998. Acesso em 02 de outubro de 2018. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/boron.pdf.
- [24] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. RESOLUÇÃO No 430/11, 2011. p.89. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 7 de setembro de 2018.
- [25] EZECHI, E. H.; KUTTY, S. R. M.; ISA, M. H. Removal of Boron from Produced Water by Electrocoagulation. *Adv. in Env., Comput. Chem. and Biosc.*, Petronas, **v.92**, 2012. p.87-90.

- [26] CAN, B. Z.; BONCUCKUOGLU, R.; YILMAZ, A. E.; FIL, B. A. Arsenic and Boron Removal by Electrocoagulation with Aluminum Electrodes. *Arab. J. for Sci. and Eng.*, Turkey, **v.41**, 2016. p.2229-2230.
- [27] BEKTAS, N.; AKBULUT, H. Y.; ONCEL, M. S.; DIMOGLO, A. Removal of boron by electrocoagulation. *Env. Chem. Lett.*, Gebze, **v.2**, 2004. p.52-54
- [28] LEKHLIF, B.; OUDRHIRI, L.; ZIDANE, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J. F. Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *J. of Mat. and Env. Sci.*, Canada, **v. 5** (1), 2014. p. 111-120.
- [29] YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIM, M. M. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *J. of Hazardous Mat.*, Turkey, **v.2**, 2007. p.475–481.
- [30] TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. *Geolog. Surv. of Japan Open File Rep.*, Japan, **No.419**, 2005. p.22.
- [31] SCIENCE DIRECT ELSEVIER. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/search?q=removal%20of%20boron%20by%20electrocoagulation&show=25&sortBy=relevance>. Acesso em 16 de Julho de 2018.
- [32] SARI, M.A.; CHELLAM, S. Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation. *J. of Colloid and Interf. Sci.*, Texas, **v.458**, 2015. p.104-105.
- [33] YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIM, M. M.; KESKINLER, B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *J. of Hazardous Mat.*, Turkey, **v.125**, 2005. p.160-165.
- [34] CHOUDHARYA, A.; MATHURB, S. Performance Evaluation of Non Rotating and Rotating Anode Reactor in Electro Coagulation Process. *Mat. Sci. and Eng.*, Jaipur, **v. 225**, 2017. p. 1-8. DOI:10.1088/1757-899X/225/1/012131.

- [35] YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIM, M. M.; KOCADAGISTAN, E. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by the electrocoagulation method in a batch reactor. *Desalination*, Turkey, **v.230**, 2008. p.288–297.
- [36] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica**: Princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Almedina, 1996. p.153-154.
- [37] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Quím. Nova*, São Paulo, **v.27**, No. 5, 2004. p. 813-817.
- [38] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **FÍSICA III**: Eletromagnetismo. São Paulo: Pearson, 2011, p.136.
- [39] KARTIKANINGSIH, D.; HUANG, Y. H. Comparison of chemical coagulation and electrocoagulation for boron removal from synthetic wastewater using aluminum. *Intrnl. J. of Chem. and Molec. Eng.*, Taiwan, **v.9**, 2015. p. 945-947.
- [40] ACARDE, J. C., CATANI, R. A., SOUZA, O. S. **Determinação volumétrica do boro em Fertilizantes. Estudos sobre a quantidade De manitol**. Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. v.29, 1972. p.273. Disponível em <https://www.revistas.usp.br/esa/article/viewFile/389824/1866>. Acesso em 01/10/2017.
- [41] BAKIRDERE, S.; KORKMAZ, M.; BOYACIOGLU, S. O. Effect of Boron on Human Health. *The Open Mineral Proc. J. Turkey*, **v. 3**, 2010. p. 54-59.
- [42] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Seção 4500-B, 1999. p.21.

- [43] TANG, Y. P.; LUO, L.; THONG, Z.; CHUNG, T. S. Recent advances in membrane materials and Technologies for boron removal. *J. of Memb. Sci.*, Singapore, **v.54**, 2017. p.436
- [44] CHAVES, F. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B.; PRIMAVESI, A. C. Avaliação de procedimento de extração e determinação de boro em amostras de solo. Boletim de pesquisa e desenvolvimento – EMBRAPA, São Paulo, 2006.
- [45] CASCHETTE, R. A. **Development of an electrocoagulation based treatment train for produced water with high concentrations of organic matter**. 2016. Thesis, Colorado State University, Colorado. p. 21.
- [46] SANTOS, E. P. C. C.; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIDA, C. P.; LIBÂNIO, M.; PÁDUA, D. L. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente. *Eng. Sanit. Ambiental*. **v.12**, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000400002. Acesso em 22 de outubro de 2018.
- [47] RODRIGUES, M. F. **Avaliação da Eficiência de Coagulantes e Flocculantes na Remoção de Fósforo em Efluentes de Frigorífico de Suínos**. Trabalho de conclusão de curso (Título de bacharel em Engenharia ambiental e sanitária). Universidade federal de Pelotas, Pelotas, 2016. p. 30.
- [48] EZECHI, E. H.; KUTTY, S. R. M.; ISA, M. H.; YAQUB, A. Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process saf. and env. Protect.*, Malaysia, **v.92**, 2014. p.509-514.
- [49] DERAYAT, J.; MOTLAGH, Z. J.; MOTLAGH, R. J; PIRSAHEB, M.; SHAFARI, K. Survey of electrocoagulation process Performance (with iron-rod electrode) in treatment of drinking water- case study: Kermanshah Soleyman Shah dam. *Inter. Res. J. of App. and Bas. Sci.*, Iran, **v. 9** (8), 2015. p. 1453-1459.

- [50] GARG, K. **Studies on removal of boron by electrocoagulation process.** Dissertação (Requirements for the degree of master of Technology in chemical engineering). Indian Institute of Technology Roorkee. Roorkee, 2011. p. 21-22.
- [51] BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** Campinas: Edgard Blucher Ltda. 1 ed, 1976. p. 38.
- [52] WIDED, B.; KHAWLA, M.; EYA, B. K.; BÉCHIR, H. Evaluation of Boron Removal by Coagulation-Flocculation and Electrocoagulation. *Inter. J. of Eng. Res. and Tech.* Tunisie, **v.3**, 2014. p.2923-2927.
- [53] TRINDADE, L. G. **Membranas poliméricas para células a combustível:** estudo de resinas trocadores de íons combinadas a líquidos iônicos. Tese (Título de doutora em química), Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. p. 33-35.
- [54] MORAES, G. G.; NETO, J. B. R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N.; OLIVEIRA, B. G.; OLIVEIRA, T. M. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. *Quim. Nova*, **vol. 35**, Santa Catarina, 2012. p. 143-148.
- [55] SARTOR, M. N.; PICCOLLI, R.; MONTEDO, O. R. G.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Características e aplicações de lodos de anodização de alumínio. 51º Congresso brasileiro de Cerâmica, Santa Catarina, 2007.
- [56] HOSSAIN, M.; MAHMUD, I.; PARVEZ, S.; CHO, H. M. Impact of Current Density, Operating Time and pH of Textile Wastewater Treatment by Electrocoagulation Process. *Env. Eng. Res.*, Korea, **v. 18** (3), 2013. p. 157-161.
- [57] GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *J. of Electroanal. Chem.*, São Paulo, **v. 801**, 2017. p. 267-299.

- [58] EZECHI, E. H.; KUTTY, S. R. M.; ISA, M. H.; AHMED, Z. Electrochemical removal of boron from produced water and recovery. *J. of Env. Chem. Eng.*, Malaysia, **v. 3**, 2015. p. 1962-1973.
- [59] SAYINER, G.; KANDEMIRLI, F.; DIMOGLO, A. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination*, Turkey, **v. 230**, 2008. p. 205–212.
- [60] ZEBOUDJI, B.; DROUCHE, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N.; GHAF FOUR, N. The Influence of Parameters Affecting Boron Removal by Electrocoagulation Process. *Separ. Sci. and Tech.*, Saudi Arabia, **v. 48**, 2013. p. 1280-1288.
- [61] CAN, B. Z.; BAYAR, S.; BONCUKCUOGLU, R.; BAYHAN, Y. K. Influence of Operating Parameters on the Arsenic and Boron Removal by Electrocoagulation. *J. of the Chem. Soc. of Pakistan*, Turkey, **v. 38** (5), 2016. p. 843-849.
- [62] ATASHZABAN, Z.; NEMATOLLAHI, D.; SEIDMOHAMMADI, A.; AZARIAN, G. The Efficiency of Electrocoagulation and Electroflotation Processes for Removal of Polyvinyl Acetate From Synthetic Effluent. *Env. Health Eng.*, Iran, **v. 3** (2), 2016. p. 2-7.
- [63] SAFARI, S.; AGHDAM, M. A.; KARIMINIA, H. R. Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater. *Inter. J. of Env. Sci. and Tech.*, Islamic Azad University, **v. 13**, 2016. p. 231-242.
- [64] AL QUEDRA, B. K. **Boron removal from seawater by Hybrid Solar Photovoltaic Electrocoagulation (SPEC) Process**. Tese (Submitted in Partial Fulfillment of Requirements for the Degree of Master in Infrastructure Management-Civil Engineering). The Islamic University Gaza, Gaza, 2015. p. 58.
- [65] ROMERO, W. R.; FLORES-DEL-PINO, L. V.; GUERRERO-GUEVARA, J. L.; TORRES, J. C.; MARCOS, L. M. R.; SANTOS, M. E. C.; POSADAS, R. Y. Benefits of Electrocoagulation in Treatment of Wastewater: Removal of Fe and Mn metals, oil

and grease and COD: three case Studies. *Intern. J. of App. Eng. Res.*, Lima, **v. 13** (8), 2018. p. 6450-6462.

[66] ELLOUMI, C. N; CHAKCHOUK, I.; BELAID, C.; MSEDDE, S.; CHAARI, L; KALLEU, M. A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for dairy wastewater. *Brazil. J. of Chem. Eng.*, Tunísia, **v. 34** (1), 2017. p. 111.

[67] BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M.; KOBYA, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Econ. Eval. *Chem. Eng. J.*, Turkey, **v. 128**, 2007. p. 155-161.

[68] KHALED, B.; WIDED, B.; BÉCHIR, H.; ELIMAME, E.; ZIED, T. Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cádmium from synthetic and phosphate industrial wasterwater. *Arab. J. Chem.*, Tunísia, 2015. p. 1-12.

[69] ESPINOZA-QUINONES, F. R; FORMARI, M. M. T.; MODENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; JUNIOR, F. G. S.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chem. Eng. J.*, **v. 151**, Toledo, 2009. p. 59-65.