

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**REMOÇÃO DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO DE EFLUENTE  
DA INDÚSTRIA DE PAPEL POR ELETROFLOTAÇÃO**

**Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.**

**Autora: Leticia Henn Ferreira**

**Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos**

**CAMPINAS - SÃO PAULO  
DEZEMBRO DE 2006**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F431r Ferreira, Letícia Henn  
Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação / Letícia Henn Ferreira.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrólise. 2. Papel - Indústria. 3. Demanda química de oxigênio. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Removal of suspension solids of a paper industry effluent by electroflotation.

Palavras-chave em Inglês: Electroflotation, Paper Industry, COD.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Noeli Sellin e Edson Tomaz

Data da defesa: 18/12/2006

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Leticia Henn Ferreira e aprovada em 18 de dezembro de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

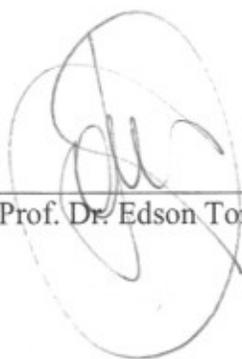
UNIDADE	20
Nº CHAMADA	1000
TÍTULO	1000
PRCC	1000
PREÇO	1000
DATA	1000
BIB-ID	1000



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Profª. Drª. Noeli Sellin



Prof. Dr. Edson Tomaz

7A7453

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Orientador – Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Dedicatoria

Dedico a minha família e em especial à minha mãe  
paterna Jureudy Elizabeth Ferreira (in memoriam).

## **Dedicatória**

**Dedico à minha família e em especial à minha avó paterna Jurandyr Frizzera Ferreira (*in memoriam*).**

## **AGRADECIMENTOS**

**Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos por ter esta linha de pesquisa com a qual tanto me identifiquei.**

**A Daniel César Lossávaro, pelos eternos carinho, apoio e compreensão.**

**A Luiz Guilherme Lopreato, pela indicação da bibliografia inicial.**

**A Viktor Cardenhas pela contribuição durante as visitas à Santher.**

**A Jair Leite da Silva pelas análises feitas e pelo acompanhamento durante as visitas à empresa.**

**Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.**

*“Logic will get you from A to B.  
Imagination will take you everywhere”.*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Este trabalho teve como escopo a aplicação da eletroflotação no tratamento de efluentes de uma indústria de papel e a verificação de sua viabilidade técnica e econômica. Para isto, compararam-se eletrodos de alumínio e ferro, sendo este com densidade de corrente de 211 A/m<sup>2</sup> e aquele com 169 A/m<sup>2</sup> em um reator de 20 L e monitorou-se o comportamento dos parâmetros pH, condutividade, temperatura, turbidez, DQO, Sólidos Sedimentáveis e DBO. Para o eletrodo de alumínio testado, houve um aumento do valor do pH de 7,32 para 9,19, a condutividade diminuiu conforme esperado pelo diagrama de solubilidade de Al(OH)<sub>3</sub> em função do pH, a temperatura aumentou de 23,6 para 31,5°C em decorrência do efeito Joule, a turbidez reduziu 93%, a DQO 96%, os Sólidos Sedimentáveis 98% e a DBO 99%, além do efluente final não ter apresentado coloração residual. O eletrodo de ferro apresentou resultados satisfatórios mas não tão promissores quanto os do alumínio. Neste caso, também houve aumento do pH de 7,31 para 9,80, a condutividade diminuiu conforme os diagramas de solubilidade dos Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub> em função do pH, a elevação da temperatura foi de 25,9 para 31,8°C pelo mesmo motivo já citado, a turbidez reduziu 50%, a DQO 83%, os Sólidos Sedimentáveis 97 % e a DBO 84%. No final do tratamento, o efluente apresentou uma coloração amarela residual bastante forte, devido à oxidação dos íons Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Alguns dos principais cálculos feitos foram em relação ao consumo de energia, que para ambos os materiais foi de 9,0 kWh/m<sup>3</sup>, consumo do eletrodo, tendo sido de 4,0 g para alumínio e 12,5 g para ferro, custo de operação de 7,01 R\$/m<sup>3</sup> para alumínio e 2,84 R\$/m<sup>3</sup> para ferro, além da quantidade de gases gerados, sendo, para ambos os materiais, de 4,9 L de hidrogênio e 2,51 L de oxigênio. Estes resultados indicam que a aplicação da eletroflotação em escala industrial deve ser mais pesquisada para que se diminua o custo de operação através de otimizações do sistema e para que se tenha total controle da quantidade de gases produzidos e do aumento da temperatura.

Palavras - chave: eletroflotação, indústria de papel, DQO.

## ABSTRACT

This work describes the application of electroflocculation in the effluent of a paper industry and its technical and economical feasible assessment. The aluminum and iron electrodes were compared, being the first tested with a current density of  $211 \text{ A/m}^2$  and the second with  $169 \text{ A/m}^2$  in a reactor of 20 L and the behavior of parameters pH, conductivity, temperature, turbidity, COD, Settling Solids and BOD were monitored. With the aluminum electrode tested, there was an increase in pH value from 7,32 to 9,19; conductivity decreased as expected by the  $\text{Al(OH)}_3$  solubility diagram according to pH; the effluent temperature risen from  $23,6^\circ\text{C}$  to  $31,5^\circ\text{C}$  due to the Joule effect; turbidity has decreased 93%, COD 96%, Settling Solids 98% and BOD 99%. After treatment the final effluent has exhibited no residual color. The iron electrode has showed satisfactory results but not so promising as that obtained with aluminum. In this case, there were also an increase in pH value from 7,31 to 9,80; conductivity has decreased as expected by the  $\text{Fe(OH)}_2$  and  $\text{Fe(OH)}_3$  solubility diagrams as function of pH; the effluent temperature increased from  $25,9^\circ\text{C}$  to  $31,8^\circ\text{C}$  by the same reason ever explained with the aluminum electrode; turbidity has decreased 50%, COD 83%, Settling Solids 97% and BOD 84%. At the end of treatment, the effluent exhibited a quite strong yellow residual color, due to oxidation of iron ions ( $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ ). Some of the main calculus regarded the energy consumption, that for both materials was  $9,0 \text{ kWh/m}^3$ . The electrode consumption was 9,0 g for aluminum and 12,5 g for iron. The operating cost was  $7,01 \text{ R\$/m}^3$  for aluminum and  $2,84 \text{ R\$/m}^3$  for iron. The quantity of gases produced was 4,9 L of hydrogen and 2,51 L of oxygen. These results indicated that the electroflotation application in a comercial scale must be more investigated to reach optimization and total control of the quantity of gases generated and temperature rise.

Keywords: electroflotation, paper industry, COD.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação à Pesquisa .....	1
1.2. Contribuições deste Trabalho .....	1
1.3. Objetivos.....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Histórico do Processo Eletrolítico .....	3
2.1.1. No Mundo.....	3
2.1.2. No Brasil.....	5
2.2. Aspectos Teóricos .....	11
2.2.1. Definição .....	11
2.2.2. Desgaste dos Eletrodos.....	17
2.2.3. Tempo de Desgaste do Eletrodo.....	18
2.2.4. Passivação dos Eletrodos.....	19
2.2.5. Consumo de Energia.....	20
2.2.6. Eficiência de Remoção .....	20
2.2.7. Custo de Operação.....	21
2.2.8. Arranjo dos Eletrodos.....	22
2.2.9. Tensão Elétrica .....	24
2.2.10. Distância entre os Eletrodos .....	25
2.2.11. Condutividade Elétrica do Efluente.....	26
2.2.12. Densidade de Corrente.....	27
2.2.13. Densidade de Carga .....	29
2.2.14. Material do Eletrodo.....	30
2.2.15. pH .....	31
2.2.16. Temperatura.....	31
2.2.17. Eficiência da Corrente .....	32
2.2.18. Velocidade de Ascensão das Bolhas .....	32
2.2.19. Espuma .....	36
2.2.20. Produção de Gases.....	37
2.2.21. Vantagens e Desvantagens da EF.....	38
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1. Coleta do efluente a ser tratado .....	40
3.2. Caracterização do efluente.....	40
3.3. Equipamentos utilizados.....	41
3.3.1. Reator eletrolítico .....	41
3.3.2. Fonte de corrente contínua .....	41
3.3.3. Eletrodos .....	42
3.3.4. Análises .....	43
3.4. Condições experimentais.....	44
3.5. Metodologia Analítica .....	44
3.5.1. Avaliação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	44
3.5.2. Avaliação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	44
3.5.3. Avaliação dos Sólidos Sedimentáveis .....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>46</b>

4.1.	pH .....	50
4.2.	Condutividade.....	51
4.3.	Temperatura.....	52
4.4.	Turbidez.....	54
4.5.	DBO.....	56
4.6.	DQO .....	57
4.7.	Sólidos Sedimentáveis.....	59
4.8.	Cálculo da densidade de corrente .....	59
4.9.	Cálculo da densidade de carga.....	60
4.10.	Cálculo da tensão elétrica necessária.....	61
4.11.	Cálculo do consumo de energia.....	62
4.12.	Cálculo do desgaste dos eletrodos .....	63
4.13.	Cálculo da durabilidade do eletrodo .....	64
4.14.	Cálculo da quantidade de gases produzidos .....	65
4.15.	Cálculo da velocidade de ascensão das bolhas .....	69
4.16.	Cálculo do Custo de Operação. ....	70
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>72</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>8.</b>	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>80</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Hidrólise do Al em função do pH (CRESPILHO; REZENDE, 2004). .....	14
Figura 2: Diagrama de atividade do Fe(III) ( a) e Fe(II) (b) de acordo com o pH (IRDEMEZ et al., 2006). .....	17
Figura 3: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos monopolares conectados em série. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em série. ....	22
Figura 4: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos monopolares conectados em paralelo. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em paralelo. ....	23
Figura 5: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos bipolares conectados em paralelo, (b) Diagrama elétrico do arranjo bipolar em paralelo. ....	24
Figura 6: Remoção do zinco por eletroflotação como função da tensão entre os eletrodos (CASQUEIRA et al., 2006). .....	24
Figura 7: Mudança da condutividade como função do tempo de operação (GOLDER et al., 2005). .....	27
Figura 8: Exemplo do comportamento da densidade de corrente com a eficiência de remoção do óleo (MANSOUR; CHALBI, 2006). .....	29
Figura 9: Gráfico cartesiano bilogartímico da temperatura com o diâmetro das bolhas de gás.(WIENDL,1998) .....	36
Figura 10: Fluxograma de águas industriais da empresa. ....	40
Figura 11: Foto do sistema testado. ....	42
Figura 12: Diagrama ilustrativo do arranjo das placas de alumínio do reator eletrolítico. ...	43
Figura 13: Diagrama ilustrativo do arranjo das placas de ferro do reator eletrolítico. ....	43
Figura 14: Fotos do sistema em diferentes tempos de tratamento, respectivamente 0, 40 e 80 minutos, da esquerda para a direita. ....	47
Figura 15: Foto da espuma gerada durante a eletroflotação. ....	47
Figura 16: Foto da camada de bolhas que vai sendo formada com o decorrer do tratamento. ....	47
Figura 17: Acompanhamento da alteração da cor do efluente com o decorrer do tempo de tratamento com a colméia de alumínio. ....	48
Figura 18: Fotos do sistema em diferentes tempos de tratamento, respectivamente 0, 40 e 80 minutos, da esquerda para a direita. ....	49
Figura 19: Foto da espuma gerada durante a eletroflotação. ....	49
Figura 20: Acompanhamento da alteração da cor do efluente com o decorrer do tempo de tratamento com a colméia de ferro. ....	49
Figura 21: Foto da camada de bolhas que vai sendo formada com o decorrer do tratamento. ....	50
Figura 22: Aumento do pH em função do tempo de tratamento. ....	50
Figura 23: Comportamento da condutividade da solução com o tempo de tratamento. ....	51
Figura 24: Comportamento da temperatura com o decorrer do tratamento eletrolítico. ....	53
Figura 25: Comportamento da turbidez com o tempo de tratamento. ....	55
Figura 26: Perfil geral esperado da turbidez em processos convencionais de coagulação (HOLT et al, 2005). .....	55
Figura 27: Gráfico representativo do comportamento da DQO: (a) com eletrodo de alumínio e (b) com eletrodo de ferro. ....	58

Figura 28: Gráfico representativo do comportamento dos Sólidos Sedimentáveis em função do tempo de tratamento. ....	59
Figura 29: Dependência da eficiência de remoção da turbidez com a densidade de carga para efluente com alta turbidez (DEN; HUANG, 2005). ....	61
Figura 30: Efeito do tempo de retenção no consumo de energia (KOBYA et al., 2006). ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre velocidade teórica de ascensão das bolhas com diferentes diâmetros a duas temperaturas (WIENDL, 1998). .....	35
Tabela 2: Valores de coeficiente de solubilidade de alguns gases em água ( $mL_{gás}/L_{água}$ ). .	38
Tabela 3: Resultado da caracterização do efluente.....	41
Tabela 4: Resultados obtidos durante os testes com a colméia de alumínio. ....	46
Tabela 5: Resultados obtidos durante os testes com a colméia de ferro.....	48
Tabela 6: Cálculo do aumento da temperatura com o tempo de tratamento. ....	54
Tabela 7: Resultados da DBO .....	57

## NOMENCLATURA

$A_{\text{eletrodos}}$  - área efetiva do eletrodo ( $\text{m}^2$ )

$C_{\text{energia}}$  - consumo de energia ( $\text{W.h/m}^3$ )

$C_f$  - concentração final (ppm)

$C_i$  - concentração inicial (ppm)

$C_p$  - capacidade calorífica da água ( $= 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$ )

$C_s$  - coeficiente de solubilidade de um gás na água ( $\text{mL}_{\text{gás}}/\text{L}_{\text{água}}$ )

$\text{ddp}$  - diferença de potencial (V)

$d$  - distância entre os eletrodos (m)

$D$  - diâmetro da bolha (esférica) (m)

$F$  - constante de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ )

$g$  - aceleração da gravidade ( $9,80 \text{ m/s}^2$ )

$i$  - intensidade de corrente (A)

$i_t$  - corrente total nos eletrodos (A)

$M$  - massa molar do elemento predominante no eletrodo ( $\text{g/mol}$ )

$m_{\text{el}}$  - quantidade máxima do eletrodo consumida (g)

$M_{\text{gás}}$  - massa de gás produzida durante o processo (g)

$M_0$  - massa inicial da colméia, em g.

$n'$  - número de eletrodos

$n$  - ordem da reação

$P$  - potência do reator (W)

$Q$  - efeito Joule ( $\text{kWhm}^{-3}$ )

$T$  - temperatura (K)

$t$  - tempo de eletrólise (s)

$t'$  - tempo de subida das bolhas (s)

U - tensão aplicada no sistema (V)

V - volume de efluente tratado ( $m^3$ )

$V_B$  - velocidade de ascensão da bolha (m/s)

$V_{gás}$  - volume de gás produzido (L)

z - número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo. Para o alumínio, z = 3 e para o ferro, z = 2.

$\eta$  - eficiência de remoção (%)

$\rho$  - densidade de uma substância (massa específica/g),  $kg.s^2/m^4$

$\varphi$  - eficiência de corrente (%)

$\alpha$  - equivalente eletroquímico da substância (g/C)

$\mu_{Ag}$  - coeficiente de viscosidade (dinâmica) da água ( $kg.s/m^2$ )

$\gamma_{Ag}$  - massa específica da água ( $kg/m^3$ )

$\gamma_g$  - massa específica do gás ( $kg/m^3$ )

$\Delta M_{exp}$  - massa do elétron consumida durante a EF (g)

$\Delta M_{teor}$  - massa do elétron consumida teoricamente durante a EF (g)

$\Delta T$  = diferença entre as temperaturas final e inicial do efluente.

$\delta$  – densidade de corrente ( $A/m^2$ )

CESAN - Companhia Espírito Santense de Saneamento

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

CPFL – Companhia Paulista de Força e Luz

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $mgO_2/L$ )

DQO – Demanda Química de Oxigênio ( $mgO_2/L$ )

EF – Eletrofloculação

LII - Limite Inferior de Inflamabilidade (% em volume)

LSI - Limite Superior de Inflamabilidade (% em volume)

SANASA – Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Motivação à Pesquisa**

Em consonância com as crescentes tendências universais de preservação do ecossistema, desenvolvimento de novas tecnologias de remediação ambiental e aprimoramento das já existentes, é que a eletrofloculação tem sido reavaliada como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes.

Esta técnica começou a ser desenvolvida em 1870 na Inglaterra e desde então tem alternado períodos de intenso interesse com os de total abnegação, mediante os argumentos de apresentar baixa eficiência de remoção e alto custo de implantação, quando comparados com os processos convencionalmente utilizados.

Felizmente, desde a década de 1990, diversos grupos de pesquisa têm estudado sua viabilidade técnica, porém, ainda persiste uma lacuna com setor industrial, pois as escalas de teste continuam a ser laboratoriais.

A eletrofloculação consiste na passagem de uma corrente elétrica contínua através de placas de material condutor, geralmente ferro ou alumínio, totalmente submersas no efluente a ser tratado. Devido às reações eletroquímicas que ocorrem, há a geração de um agente coagulante e de gases hidrogênio e oxigênio que transportam as impurezas floculadas para a superfície, formando uma camada de espuma cuja espessura aumenta com o decorrer do tratamento.

As principais vantagens apresentadas por este sistema e que justificam seu estudo mais aprofundado são a pequena área necessária e o menor tempo de tratamento, não necessidade de adição de produtos químicos, desinfecção do efluente, remoção das partículas coloidais, realização simultânea da coagulação e da flotação, com menos lodo produzido e de característica mais estável quando comparado com os processos usuais.

## **1.2. Contribuições deste Trabalho**

A eletroflotação é um processo de tratamento que não utiliza produtos químicos;

O volume de tratamento foi de 20 L, que representa, em relação aos trabalhos pesquisados, um volume bastante superior ao usualmente testado o que propiciou detectar o importante aumento da temperatura e da turbidez com o decorrer do tratamento.

Foram feitos cálculos de vários parâmetros pouco abordados na literatura, tais como a quantidade de gases produzidos e a que permanecerá dissolvida no efluente, velocidade de ascensão das bolhas dos gases e avaliação do custo de operação do reator em batelada.

### **1.3. Objetivos**

#### Objetivos Gerais

- Testar a eletroflotação no tratamento de efluentes de uma indústria de papel.
- Comparar diferentes materiais de eletrodo.

#### Objetivos Específicos

- Quantificação teórica da quantidade de gases produzidos.
- Cálculo dos consumos do eletrodo e da energia, além do aumento da temperatura.
- Estimativa do custo de operação do sistema.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Histórico do Processo Eletrolítico**

#### **2.1.1. No Mundo**

O primeiro relato que se tem notícia sobre o tratamento eletrolítico de efluentes data de 1870, quando C. V. Kirkham propôs um processo de filtração de esgotos, sugerindo que antes dos filtros o efluente deveria passar por uma câmara contendo eletrodos de cobre e zinco, onde a passagem de uma corrente contínua depuraria os contaminantes presentes no líquido (CETESB, 1988).

Posteriormente, novas citações foram realizadas por Dr. Leeds e por Eugene Hermite, ambas na Inglaterra em 1888, em que este tratou esgoto sanitário com água do mar havendo a produção de cloro no anodo, que atuava como agente oxidante e bactericida. Este processo foi patenteado e ficou conhecido como processo Hermite e só funcionava com a adição de água do mar (WIENDL, 1998).

De maneira bem mais discreta, William Webster, em 1889, na Inglaterra, utilizou eletrodos de ferro e alumínio no tratamento de esgotos em Crossness, bairro periférico de Londres, cujos resultados foram recebidos com simpatia pelos poucos autores que o citaram, devido à generalidade de aplicação e por se apresentar bastante simples, pois não havia necessidade de adicionar água do mar. Este processo ficou conhecido como processo Webster, entretanto, nunca ficou claro o motivo pelo qual ele foi desativado (WIENDL, 1998).

De acordo com GIACON (1993) e LEITÃO (1991), o processo Webster foi utilizado em 1908 na instalação de uma unidade de tratamento eletrolítico de esgoto doméstico de uma população de 34.000 pessoas em Santa Mônica, Califórnia, Estados Unidos, constituída por 2 calhas de madeira com dimensões unitárias de 0,55 x 0,22 x 9,0 m, sendo cada calha constituída por 10 colméias de eletrodos de ferro fundido e cada colméia apresentava 19 eletrodos cujas dimensões eram de 0,72 x 0,22 m cada um. A

durabilidade foi de aproximadamente 1 ano. A tensão utilizada foi de 1,7 V, a amperagem de 500 A e a potência da fonte de 4 HP de corrente contínua.

Este projeto foi abandonado por volta de 1930 com as alegações de ter alto custo operacional e eficiência duvidosa.

Em 1911, C. P. Landreth patenteou e instalou uma unidade de tratamento eletrolítico na cidade de Oklahoma, cuja capacidade era de 33 L/s, constituída por 3 calhas de madeira com seção transversal de 0,55 x 0,45 m e comprimento de 9,0 m, contendo 10 conjuntos de placas de ferro fundido, sendo que cada conjunto possuía 27 eletrodos de 0,25 x 0,60 m e espessura de 3/16" (0,48 cm) revestidas com cobre, provavelmente para aumentar a vida útil dos eletrodos. A amperagem era de 270 A por calha. Esta estação também foi abandonada por volta de 1912 com a mesma alegação citada anteriormente.

Também nos Estados Unidos em 1913, foi concedida uma patente a G. W. Swinburne, para um processo eletrolítico que recomendava a adição de uma determinada quantidade de cloro para se obter o grau de purificação desejado.

Outro sistema eletrolítico foi patenteado neste país em 1930, em que a calha era feita de concreto com dimensões de 2,75 x 1,80 x 15,75 m, os eletrodos eram de grafite (anodo) e ferro (catodo) com espaçamento de 5 cm. Apesar do aparente sucesso da operação, não foram encontradas notícias posteriores sobre ele.

Em 1937, na ex-União Soviética utilizaram-se eletrodos de ferro e grafite para substituir a cloração em um teste laboratorial. Os resultados foram considerados animadores, porém, não foram encontradas novas referências sobre este método.

Já em 1964 em Oslo, Noruega, Ernest Foyn testou em laboratório o tratamento de esgoto da cidade, que estava sendo lançado na água do mar, com o processo eletrolítico. Os resultados foram bastante interessantes, pois removeram 81,6 % de fosfatos, 81,5 % de nitrogênio, 78,8 % da turbidez e praticamente 100% da quantidade de coliformes. Neste caso, adicionou-se ao esgoto 20 % de água do mar e o tempo de detenção foi de 15 minutos tendo sido aplicada uma tensão de 6 V, com uma vazão de 4 L/s e cada 1m<sup>3</sup> de esgoto recebia uma corrente de 200 A.h

Conforme FIGUEIREDO et al. (1993), Poon e Brueker realizaram estudos semelhantes aos de Foyn, porém, compararam reatores de fluxo contínuo com o batelada,

assim, observou-se que o reator de fluxo contínuo apresentou uma menor eficiência. O tempo de detenção variou de 40 a 50 minutos mediante a aplicação de 330 A.h/m<sup>3</sup>.

Cenklin e Belevtsev descreveram em 1985 a utilização de processos eletroquímicos, em que eletrodos de ferro e alumínio foram utilizados no tratamento de efluentes industriais na Rússia.

A partir da década de 1990, a eletrofloculação vem presenciando uma frequência de pesquisa mais constante e sustentável, com o intuito de esclarecer definitivamente a viabilidade ou não de sua implantação.

Por isso, seguem mais relatos de aplicações promissoras desenvolvidas recentemente sob a supervisão de diferentes grupos de pesquisa no mundo.

CHEN et al. (2000) testaram a eletroflotação no tratamento de efluentes provenientes de restaurantes. Neste clássico artigo, sempre presente em bibliografias desta linha de pesquisa, compararam-se diferentes condições de operação e constatou-se que o pH de entrada, a condutividade elétrica e a densidade de corrente elétrica não afetaram significativamente a eficiência de remoção, sendo que a variável operacional mais importante foi a densidade de carga.

SHEN et al. (2003) estudaram a remoção eletroquímica de íons fluoreto em efluente industrial e alcançou uma eficiência de 87% após 20 minutos de tratamento.

Os autores KUMAR et al. (2004) aplicaram a eletrofloculação para a remoção do arsênio da água, compararam diferentes materiais para os eletrodos e concluíram que a maior remoção foi atingida com eletrodos de ferro, em que a concentração final foi inferior a 10 µg/L.

No estudo publicado por BARRERA-DIAZ et al. (2006), testou-se a eletrofloculação em efluente de indústria alimentícia, porém com a inovação do eletrodo de alumínio ser rotativo. A condição ótima foi com densidade de corrente 18,2 A/m<sup>2</sup> e pH 4 na qual as eficiências de remoção alcançaram níveis de 88% da DQO, 52% da DBO, 82% de sólidos totais e 93% de coliformes totais. Na discussão dos resultados, há a consideração de que sob aspectos econômicos e práticos, a rotação do eletrodo não se justifica.

### **2.1.2. No Brasil**

No Brasil, o processo eletrolítico surgiu quando o patriarca da engenharia sanitária nacional, Francisco Rodrigues Saturnino de Brito, apresentou no IV Congresso Médico

Latino-Americano, em 1909, no Rio de Janeiro, o estudo “Depuração das Águas dos Esgotos”, no qual demonstrou interesse em utilizar esta modalidade de tratamento na agricultura, como irrigação e fertilização, via reuso agrícola dos recursos minerais (N, P, K) com o conhecimento adquirido durante os estudos da estação de Santa Mônica, Califórnia, Estados Unidos, que em 1912, era uma das poucas unidades de tratamento que ainda permaneciam em funcionamento no país, porém, foi desativada em 1930 com alegação de ter alto custo operacional e eficiência duvidosa, argumentos estes bastante comuns na época.

Posteriormente, o estudo do tratamento eletrolítico só foi reiniciado no Brasil com o engenheiro da CESAN João Batista Pereira Netto, que em 1978 iniciou uma pesquisa sobre a eletrólise da água, ao idealizar uma estação de tratamento sem decantadores e sem a necessidade de adição de produtos químicos.

Até que em 1985, com a criação da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento da CESAN, houve uma oportunidade de teste da eletrofloculação quando surgiu um poço profundo na Barra do Jucu que apresentava alta concentração de ferro na água e assim, esta companhia se tornou a pioneira no Brasil a colocar em funcionamento, no dia 15/08/1985, a 1ª estação de tratamento de água com utilização do processo de eletrofloculação (GONÇALVES, 1985).

Os resultados obtidos foram excelentes, pois após o tratamento com eletrodos de alumínio espaçados em 5 cm e tensão de 30V, a concentração final do ferro na água havia reduzido 98 %.

Impulsionados pelos excelentes resultados, o engenheiro químico e sanitarista, Nilton José Andrade, da equipe de João Batista Pereira Netto e com o apoio deste, resolveram aplicar o mesmo processo na depuração do esgoto do conjunto habitacional André Carloni e o resultado foi igualmente promissor.

Também no ano de 1985, a UNICAMP enfrentou sérios problemas devido ao aumento da demanda de tratamento de esgotos de seu complexo hospitalar em decorrência da entrada em funcionamento de várias unidades do Hospital das Clínicas. As vazões produzidas equivaliam, na ocasião, àquelas de uma população urbana de cerca de 8 a 10 mil habitantes.

Das várias alternativas cogitadas para o tratamento do efluente, resolveu-se testar a eletroflotação, pois possuía as características de baixo custo, alta eficiência, simplicidade,

rapidez de execução e dimensões compatíveis com as pequenas áreas disponíveis naquele momento.

Assim, sob o comando do engenheiro civil Wolfgang Guilherme Wiendl, houve a retomada do processo eletrolítico no Brasil de maneira mais assertiva.

Inicialmente, o projeto foi dimensionado para uma vazão de 2 L/s, porém, com os resultados tão instigantemente positivos, resolveu-se ampliar a capacidade de tratamento para 12 L/s. Esta estação entrou em funcionamento no dia 03 de dezembro de 1985, mas foi oficialmente inaugurada dia 17 de abril de 1986 e permaneceu em funcionamento por 7 anos (WIENDL, 1998).

A UNICAMP, com o intuito de prestar serviços à comunidade por meio de elaboração de projetos de grande alcance social, repassou a tecnologia do sistema eletrolítico de tratamento de esgotos às prefeituras do Estado de São Paulo via fornecimento de projetos modulares e de treinamento nas etapas de construção, operação e manutenção das estações (UNICAMP, 1986).

Por isso, foram instaladas várias unidades no interior deste Estado, começando em Iracemápolis, em fevereiro de 1986, sendo as demais instalações feitas no ínterim de outubro de 1986 a junho de 1988 nas cidades de Marília, Campinas, Águas de Lindóia, Pirassununga e Limeira.

Invariavelmente estas estações de tratamento foram sendo desativadas aproximadamente 1 ano e meio após as instalações.

Em agosto de 1989, a CETESB elaborou um relatório denominado “Diagnóstico da Situação Atual das Estações Eletrolíticas de Tratamento de Esgoto”, em que constava, após visitas dos técnicos a cada uma das cidades em que o processo eletrolítico havia sido implantado, a situação real de cada unidade de tratamento.

Abaixo segue um panorama bastante resumido do que se constatou (CETESB, 1989).

#### Iracemápolis:

Foi projetada pelo eng. Wolfgang G. Wiendl.

A capacidade de tratamento era de 1,0 L/s, com densidade de corrente de 6 A/m<sup>2</sup> e eletrodo de ferro. Foi mantida funcionando por apenas 1 ano e 3 meses, sendo desativada em maio de 1987, sem haver nenhuma análise de rendimento do processo nem aferição dos custos operacionais.

Todas as demais unidades têm a mesma concepção desta, excluindo o valor da densidade de corrente.

#### Marília:

Foi projetada pelo Departamento de Água e Esgoto local, a partir de parâmetros empregados em Iracemópolis.

A estação foi inaugurada em outubro de 1986 e operava com densidade de corrente de 10 A/m<sup>2</sup>.

De acordo com os registros de ocorrências operacionais, a estação estava paralisada desde 28 de fevereiro e só havia sido reativada dia 16 de junho, uma semana antes da visita da CETESB para a confecção do relatório citado.

#### Campinas:

O projeto foi desenvolvido pela SANASA com a supervisão do engenheiro Wolfgang G. Wiendl.

A capacidade de tratamento era de até 3,0 L/s, com densidade de corrente de 10 A/m<sup>2</sup> e foi oficialmente inaugurada em dezembro de 1986.

De agosto de 1987 até agosto de 1988, a estação ficou parada por falta de novos eletrodos.

Posteriormente, foi colocada em funcionamento apenas uma das duas calhas, com vazão de 1 L/s.

Para que houvesse maior durabilidade dos eletrodos, ela funcionava apenas 11 horas por dia.

#### Pirassununga:

Foi projetada e construída sob a responsabilidade do eng. Wolfgang G. Wiendl.

Foi inaugurada em novembro de 1987, com uma vazão total de 3,0 L/s e densidade de corrente de 11 A/m<sup>2</sup>, dividida em dois módulos de tratamento que operavam em paralelo. Porém, no momento da visita, apenas o módulo de maior capacidade estava funcionando.

Notou-se também um alto grau de improvisação no arranjo das unidades de tratamento e a inexistência de registros técnicos e operacionais do sistema.

### Águas de Lindóia:

Foi projetada pela extinta Divisão de Pesquisa da CETESB-Campinas.

O sistema foi inaugurado em abril de 1988 sendo que no momento da inspeção, funcionava com menos da metade da capacidade instalada.

Em consultas feitas nos registros de ocorrências, observou-se que o tratamento foi paralisado por 3 meses devido à falta de eletrodos e o sistema não conseguiu tratar toda a carga de poluentes presentes no esgoto, principalmente quando o eletrodo possuía mais de um mês de uso.

### Limeira:

Foi projetada com a supervisão técnica da UNICAMP.

Começou a funcionar em junho de 1988 com uma vazão era de 1,5 L/s, corrente de 19 A e tensão de 50 V.

Novamente, não há informações técnicas sobre a eficiência do processo nem sobre os custos operacionais.

Com isto, o parecer da CETESB foi de inviabilidade desta modalidade de tratamento para esgoto doméstico, na concepção averiguada, por razões que serão reproduzidas abaixo:

“O processo não saiu do estágio inicial de experimentação, em escala piloto. Reconhecidamente, os responsáveis pelos sistemas convivem com as dificuldades operacionais decorrentes do processo eletrolítico, porém, não desativam integralmente estas instalações e nem se arriscam a empregá-lo como solução definitiva para tratar os esgotos provenientes de outras sub-bacias. Não se cogita, também, em ampliar ou fazer novos investimentos nas calhas eletrolíticas já implantadas”.

“Não existe uma sistemática uniforme de procedimentos operacionais para os sistemas, mesmo para aqueles cujo “pacote técnico” foi totalmente vendido pela UNICAMP, como exemplo o de Pirassununga. Os operadores improvisaram meios e métodos julgados mais corretos para uma boa operação”.

“É visível a improvisação no arranjo e no número de unidades que compõem o processo eletrolítico. Em alguns sistemas, há excesso de decantadores e falta de calhas eletrolíticas. Em outros, há insuficiência de calhas e leitos de secagem”.

“Os responsáveis pelos sistemas, embora afirmem que o processo funciona, não dispõem de informações sobre a sua eficiência, a capacidade efetiva de tratamento do módulo implantado e os custos operacionais envolvidos, dentre eles, as despesas com energia elétrica, reposição semestral de eletrodos e com transporte e disposição final do lodo.”

“Com exceção do lodo proveniente da unidade piloto de Marília e, provavelmente o de Campinas, os das demais instalações se decompõem facilmente, exalando odores objetáveis e que têm gerado incômodos para os moradores mais próximos das depuradoras. Esse aspecto é pouco comentado pelos supervisores das estações, todavia, não o é pelos operadores”.

Segundo LEITÃO (1991), em 1990 o Consórcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari, contratou José Roberto Campos e Flávia Gomes de Barros para avaliar o processo eletrolítico como forma de tratamento de esgotos sanitários. Neste relatório os pesquisadores verificaram que ele pode ser viável tecnicamente para muitas situações, mas faltam informações sobre o aspecto econômico e sobre as dificuldades de transposição para a escala comercial.

A partir do início da década de 1990, alguns trabalhos começaram a configurar novamente na linha de pesquisa de alguns cientistas, por exemplo, no artigo dos autores FIGUEIREDO et al. (1993), intitulado “A Eletrólise e o Tratamento de Esgotos”, em que se variou a densidade de corrente e o tempo de eletrólise, em um reator de 14 L, com 10 eletrodos de alumínio. Os resultados obtidos foram as reduções de 25,6% da matéria orgânica, 51,8% de sólidos suspensos, além de boas remoções de cor e turbidez.

Outro trabalho apresentado sobre este tema foi veiculado pelos autores ANGELIS et al. (1998) sob o título “Eletrólise de Resíduos Poluidores I – Efluente de uma Indústria Liofilizadora de Condimentos”, em que 14 eletrodos de ferro 304 foram utilizados mediante uma densidade de corrente de  $9,90 \text{ A/m}^2$  em um reator de volume 8,6 L. Os resultados demonstraram a característica do processo eletrolítico de eliminar os microorganismos e contribuir para a floculação e a sedimentação dos resíduos sólidos.

Outro artigo bastante interessante devido à abordagem pouco apresentada nos trabalhos é o dos autores MONTE ALEGRE; DELGADILLO (1993), intitulado “Uso de Eletrólise na Depuração de Correntes Líquidas Contendo Óleos e Graxas Emulsificados I e II”, no qual há a determinação das cinéticas de remoção da DQO, dos óleos e graxas, dos sulfetos e do fenol. Esta mesma tendência, o autor DELGADILLO (1991) mantém em sua tese de doutorado de título “Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria de Petróleo.”

WIENDL (1998) publicou o livro “Processos Eletrolíticos no Tratamento de Esgotos Sanitários”, sendo esta a principal obra sobre o tema no Brasil, pois aborda todos os assuntos relacionados minuciosamente, incluindo parâmetros de projeto, depoimentos de autores e entidades sobre os motivos das desinstalações, incluindo o do Saturnino de Brito e as perspectivas de desenvolvimento.

Os autores CRESPILO et al. (2004) no trabalho “Tratamento de Efluente da Indústria de Processamento de Coco Utilizando Eletroflotação” utilizaram 5 eletrodos de alumínio em um reator de 3,0 L com um tempo total de tratamento de 95 minutos e a inversão de polaridade como forma de aumentar a vida útil dos eletrodos, devido à diminuição da passivação.

Os resultados demonstraram que uma das maiores vantagens deste processo é a remoção de óleos e graxas devido à facilidade de coagulação e flotação destas moléculas.

Esta técnica de tratamento também foi abordada na tese de doutorado de HEMKEMEIER (2001), cujo objetivo foi estudar a remoção de poluentes do efluente de abatedouro avícola.

Os resultados foram bastante interessantes pois a DQO atingiu remoção máxima de 92%, o nitrogênio de 100% e fósforo total de 98,4%.

No livro publicado por CRESPILO; REZENDE (2004) intitulado “Eletroflotação: Princípios e Aplicações”, os autores abordam a teoria da eletroflotação e os principais parâmetros associados a ela.

## **2.2. Aspectos Teóricos**

### **2.2.1. Definição**

A eletrofloculação vem ressurgindo como uma alternativa bastante promissora no tratamento de efluentes provenientes de diversos setores da cadeia produtiva, tais como esgoto (FIGUEIREDO et al., 1993), água subterrânea (POON, 1997), metal pesado (TOREM et al., 2002; ESCOBAR et al., 2006), radioativo (IL'IN; KOLESNIKOV, 2001), alimentos (ANGELIS et al., 1998; CRESPILO et al., 2004), petroquímica (MONTE ALEGRE; DELGADILLO, 1993; DIMOGLO et al., 2004), têxtil (KOBYA et al., 2003), restaurante (CHEN et al., 2000), lavanderias (GE et al., 2004), curtume (MURUGANANTHAN et al., 2004) e indústria de papel e celulose (LEITÃO, 1991 e BUZZINI, 1995), objetivo de estudo desta dissertação.

Vários são os nomes associados ao processo eletrolítico sendo eletroflotação, eletrofloculação, eletrodecantação e eletrocoagulação os mais comumente encontrados.

Tecnicamente, é um sistema em que há a aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre um conjunto de placas (eletrodos) dispostas paralelamente e intercaladas, em arranjo denominado de colméia, que se encontram completamente submersas no efluente a ser tratado.

O material dos eletrodos geralmente é alumínio ou ferro, por serem de baixo custo e fácil disponibilidade, porém, outros materiais têm sido estudados, tais como grafite, óxidos de titânio e rutênio, platina, cobre, zinco, embora estes dois últimos sejam citados em trabalhos iniciais da EF.

Com a aplicação da ddp, ocorre a oxidação dos eletrodos do anodo, havendo a liberação dos íons metálicos, que se hidrolisam e formam espécies intermediárias que variam conforme o pH da solução. Por fim, há a formação do hidróxido de alumínio, no caso do eletrodo ser de alumínio ou hidróxido de ferro (II) ou (III) caso o eletrodo seja de ferro.

Independente do material usado, ocorre a geração dos gases hidrogênio e oxigênio, via eletrólise das moléculas de água. Estas bolhas são responsáveis pelo transporte das partículas coaguladas até a superfície e com isto, há a formação de uma camada de espuma, cuja espessura aumenta com o decorrer do tratamento. Ou seja, a eletrofloculação é a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação, já que aquele processo consiste na geração de íons metálicos para a posterior formação do agente coagulante e a eletroflotação, na geração dos gases hidrogênio e oxigênio pela eletrólise da água. Estes

gases transportam o material coagulado até a superfície do reator (RUBACH; SAUR, 1997).

Assim, existem três processos principais durante a eletrofloculação, sendo eles:

a) Reações eletrolíticas ocorrendo na superfície dos eletrodos;

São as reações de oxidação do material do anodo com a liberação de íons metálicos.

b) Formação do agente coagulante na fase aquosa;

É por meio da coagulação química que as partículas do efluente são desestabilizadas, possibilitando a agregação em flocos maiores que serão flotados ou decantados, mas neste caso, o agente coagulante não é adicionado ao sistema como ocorre na coagulação convencional, mas gerado no próprio reator.

c) Adsorção dos poluentes coloidais ou solúveis nas superfícies das bolhas e remoção por sedimentação ou flotação.

Nesta etapa, os gases gerados transportam os flocos formados nas colisões entre o coagulante e as partículas contaminantes.

Quando o eletrodo é de alumínio, as reações são:

#### Anodo

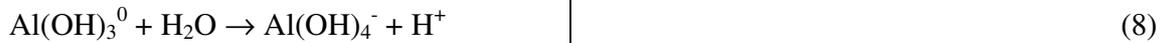
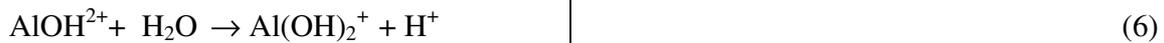


#### Catodo



Segundo CANIZARES et al. (2005), uma vez que o alumínio está dissolvido, algumas espécies podem ser formadas, dependendo do pH da solução.

As reações envolvidas são mostradas abaixo.



Os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$  gerados nas reações 1 e 4 reagem para formar espécies poliméricas tais como  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ , que se transformam finalmente em  $\text{Al(OH)}_3$ , além das espécies monoméricas já citadas.

Segundo os autores CANIZARES et al. (2005) e KOBYA et al. (2006), o catodo pode ser atacado quimicamente por íons  $\text{OH}^-$  gerados durante a evolução do  $\text{H}_2$ , em altos valores de pH, conforme a reação abaixo:



O diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, assumindo apenas espécies monoméricas, consta na Figura 1.

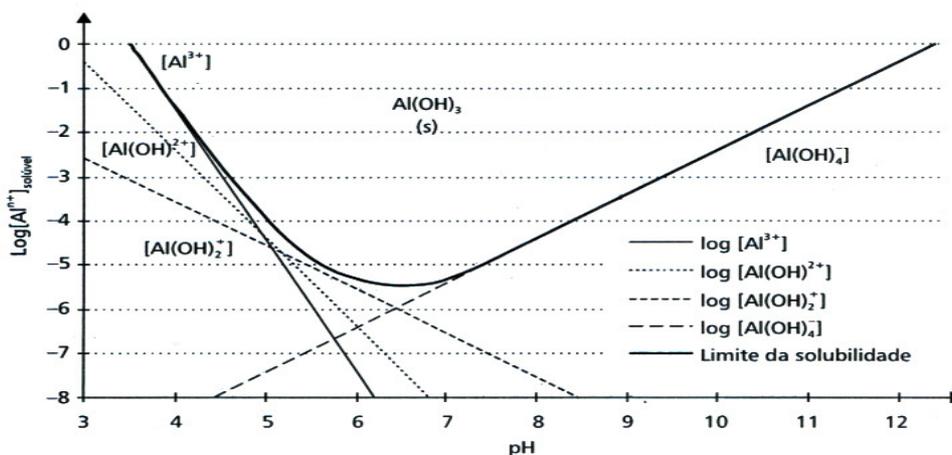


Figura 1: Hidrólise do Al em função do pH (CRESPILO; REZENDE, 2004).

Conforme HOLT et al. (2002), o limite de solubilidade denota o equilíbrio termodinâmico que existe entre as espécies dominantes de alumínio em um certo pH e o hidróxido de alumínio sólido.

A solubilidade mínima é de 0,03 mg/L e ocorre no pH 6,3, com a solubilidade aumentando à medida que a solução se torna mais ácida ou mais básica. Entretanto, à medida que a concentração de alumínio aumenta, são formados alguns complexos polinucleares de alumínio e o Al(OH)<sub>3</sub> precipita.

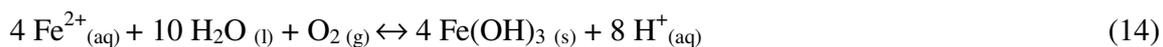
Já para o caso de os eletrodos serem de ferro, a oxidação produz hidróxido de ferro, Fe(OH)<sub>n</sub>, onde n = 2 ou n = 3, por isso, são propostos dois mecanismos para a produção deste hidróxido metálico (DANESHVAR et al., 2004).

### **Mecanismo 1**

#### Anodo



A espécie gerada e o oxigênio dissolvido na solução reagem para formar o Fe(OH)<sub>3</sub>.



#### Catodo



Global:



## Mecanismo 2

### Anodo



### Catodo

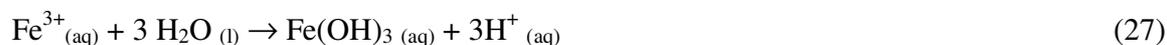


Global:



Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem sofrer hidratação e, dependendo do pH da solução, as espécies  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  podem estar presentes em condições ácidas.

As reações envolvidas são (MOLLAH et al; 2001):



Sob condições alcalinas,  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{-}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$  podem estar presentes.

Os diagramas de solubilidade do Fe (II) e do Fe (III) constam na Figura 2.

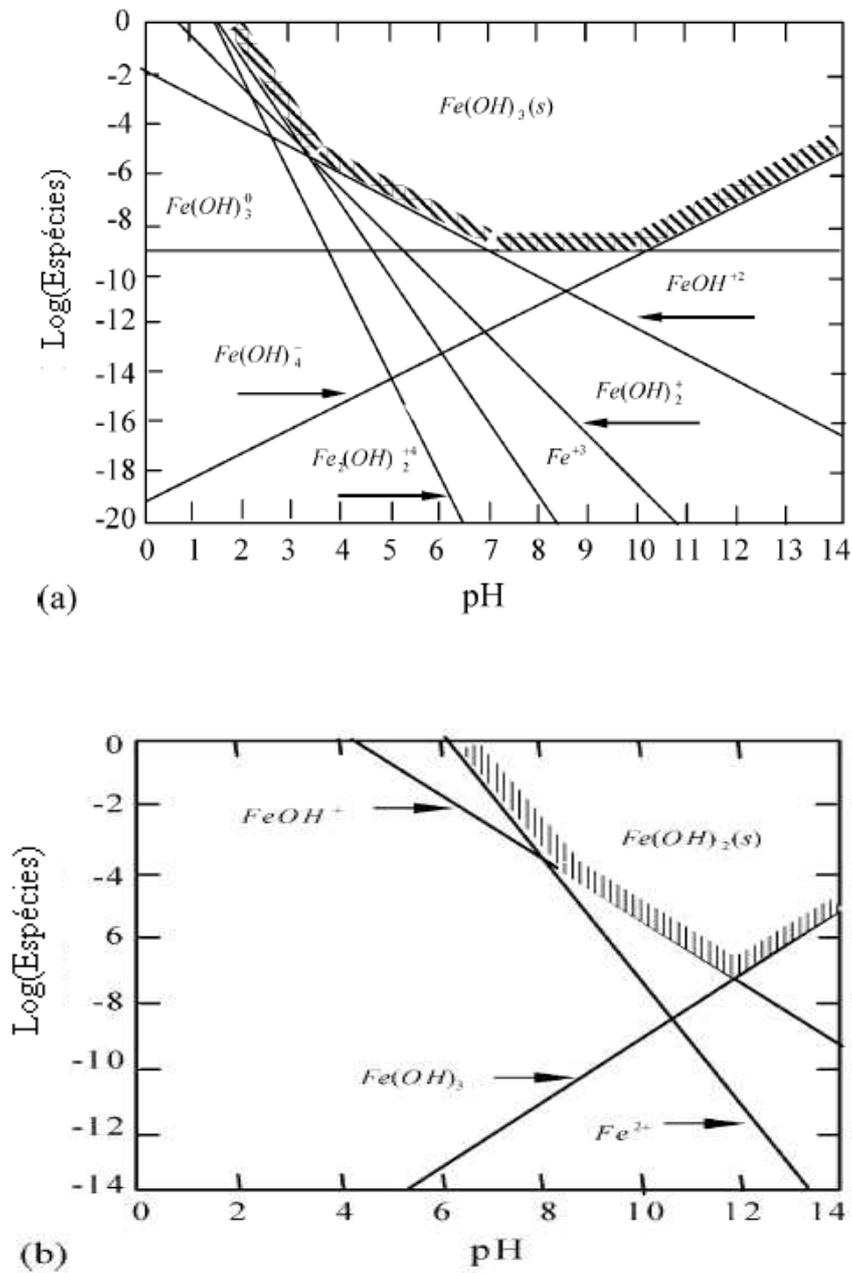


Figura 2: Diagrama de atividade do Fe(III) ( a) e Fe(II) (b) de acordo com o pH (IRDEMEZ et al., 2006).

### 2.2.2. Desgaste dos Eletrodos

Conforme anunciada pela Primeira Lei de Faraday, que está intimamente ligada à eletrofloculação, a massa do eletrodo consumida está diretamente relacionada com a

corrente aplicada e é definida matematicamente pela equação (CRESPILHO; REZENDE, 2004):

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z} \quad (1)$$

Sendo:

$m_{el}$  = quantidade máxima do eletrodo consumida, em g.

$i$  = corrente aplicada, em A.

$t$  = tempo de aplicação da corrente, em s.

$M$  = massa molar do elemento predominante no eletrodo, em g/mol.

$z$  = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo.

$F$  = constante de Faraday, 96.500 C/mol.

Embora esta quantidade calculada seja um valor teórico, geralmente há boa concordância com o valor determinado experimentalmente, entretanto podem ser detectados erros se a geometria do conjunto de eletrodos não for adequadamente determinada e se o reator não estiver operando próximo à sua condição ótima (MOLLAH et al., 2004).

### 2.2.3. Tempo de Desgaste do Eletrodo

De acordo com WIENDL (1998), ele pode ser calculado pela equação:

$$t = \frac{M_0}{\alpha.i} \quad \text{ou} \quad t = \frac{\rho.V}{\alpha.i} \quad (2)$$

Sendo:

$t$  = tempo de desgaste do eletrodo, em h.

$M_0$  = massa inicial da colméia, em g.

$\rho$  = densidade do material do eletrodo, em g/L.

$V$  = perda de volume do eletrodo desgastado, em L.

$\alpha$  = equivalente eletroquímico do material do eletrodo, em g/A.h.

$i$  = corrente aplicada, em A.

A relação entre os tempos de desgaste dos eletrodos de diferentes materiais, Al e Fe, por exemplo, mas com as mesmas condições elétricas e dimensões, fica:

$$i_{Al} = i_{Fe} \quad e \quad V_{Al} = V_{Fe}$$

$$\frac{t_{Al}}{t_{Fe}} = \frac{\rho_{Al} \cdot V_{Al} \cdot \alpha_{Fe} \cdot i_{Fe}}{\rho_{Fe} \cdot V_{Fe} \cdot \alpha_{Al} \cdot i_{Al}}$$

$$\frac{t_{Al}}{t_{Fe}} = \frac{\rho_{Al} \cdot \alpha_{Fe}}{\rho_{Fe} \cdot \alpha_{Al}}$$

sendo  $\rho_{Al} = 2,7 \text{ g/mL}$ ,  $\alpha_{Al} = 0,335 \text{ g/A.h}$  e  $\rho_{Fe} = 7,8 \text{ g/mL}$ ,  $\alpha_{Fe} = 1,040 \text{ g/A.h}$  tem-se:

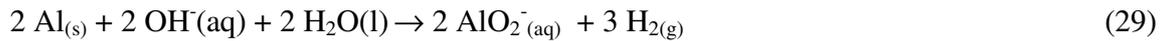
$$\frac{t_{Al}}{t_{Fe}} = \frac{2,7 \cdot 1,040}{7,8 \cdot 0,335} = 1,07$$

Ou seja, os tempos de desgaste de eletrodos de alumínio e ferro com as mesmas dimensões e condições, são praticamente iguais.

#### 2.2.4. Passivação dos Eletrodos

De acordo com CRESPILO et al. (2004), durante a eletrólise, a região próxima ao catodo possui excesso de íons  $\text{OH}^-$ , fazendo com que a superfície seja atacada por estes ânions ocorrendo a formação do filme passivo, de acordo com as equações:





A formação deste filme passivo pode comprometer o tratamento, pois haverá perda da eficiência devido ao aumento da resistividade do eletrodo.

Geralmente, para retardar este efeito, faz-se a inversão periódica da polaridade.

A reação fica:



Porém, este fato ainda não é unânime entre os pesquisadores.

De acordo com HU et al. (2003), uma medida direta da composição deste filme passivo é bastante difícil pois esta camada é tão fina que qualquer medida química ou eletroquímica poderia alterar suas estrutura e propriedades.

### 2.2.5. Consumo de Energia

De acordo com KOBAYA et al. (2006), o consumo de energia em um reator batelada é expresso como:

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (3)$$

Sendo:

$C_{\text{energia}}$  = consumo de energia, em W.h/m<sup>3</sup>.

$U$  = tensão elétrica aplicada no sistema, em V.

$i$  = corrente elétrica aplicada, em A.

$t$  = tempo de aplicação da corrente, em h.

$V$  = volume de efluente tratado, em m<sup>3</sup>.

Os consumos de energia e do eletrodo aumentam com o acréscimo da densidade de corrente.

### 2.2.6. Eficiência de Remoção

A eficiência do tratamento é mensurada em termos de eficiência de remoção, que compara os valores final e inicial do parâmetro analisado.

$$\eta = 100 \cdot \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (4)$$

Sendo:

$\eta$  = eficiência de remoção, em %.

$C_i$  = concentração inicial, em mg/L.

$C_f$  = concentração final, em mg/L.

### 2.2.7. Custo de Operação

Segundo KOBYA et al. (2006), este item inclui material, principalmente do eletrodo, custo da energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação do lodo e disposição, além dos custos fixos.

Entretanto, conforme DONINI et al. (1994) citado por KOBYA et al. (2006), os custos de energia e do material do eletrodo representam cerca de 80% dos custos de operação, portanto serão considerados apenas estes dois fatores, como consta na equação abaixo.

$$C_{\text{operação}} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{eletrodo}} \quad (5)$$

Sendo:

$C_{\text{operação}}$  = custo de operação, R\$/m<sup>3</sup><sub>efluente</sub>.

$a$  = custo de energia, R\$/kWh.

$C_{\text{energia}}$  = consumo de energia, kW.h/m<sup>3</sup><sub>efluente</sub>.

$b$  = custo mássico da placa, R\$/kg<sub>eletrodo</sub>.

$C_{\text{eletrodo}}$  = consumo do eletrodo, kg/m<sup>3</sup><sub>efluente</sub>.

Foi realizada uma cotação do custo da energia com a CPFL para a cidade de Campinas no mês de julho de 2006 e o valor obtido, para indústria e comércio, foi de R\$ 0,29499/kWh.

Também foi feita uma cotação do custo do material do eletrodo com algumas empresas da região e um valor médio encontrado foi de R\$ 350,00 para uma placa de alumínio de 2 m<sup>2</sup> de área e 3 mm de espessura.

Já uma placa de 3,6 m<sup>2</sup> de área e 3 mm de espessura de ferro custa em média R\$ 270,00.

### 2.2.8. Arranjo dos Eletrodos

Dentre as várias geometrias possíveis para a configuração dos eletrodos, as mais utilizadas são:

#### Arranjo monopolar

Nesta configuração, eles podem ser conectados tanto em série quanto em paralelo, conforme demonstrado nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Segundo HEMKEMEIER (2001) e MOLLAH et al. (2004), no arranjo em série, cuja resistência é maior do que no arranjo em paralelo, é necessária uma maior diferença de potencial para uma mesma corrente fluir em todos os eletrodos.

Já no arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre as placas e o conjunto dos eletrodos de sacrifício se conecta internamente com cada um, sem que haja contato com eletrodos de fora.

Ao lado dos desenhos representativos dos arranjos dos eletrodos, seguem os respectivos diagramas elétricos.

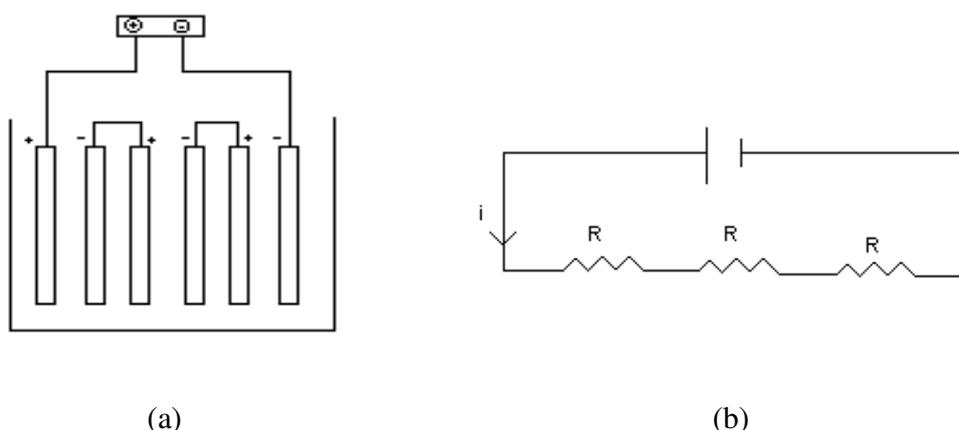


Figura 3: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos monopolares conectados em série. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em série.

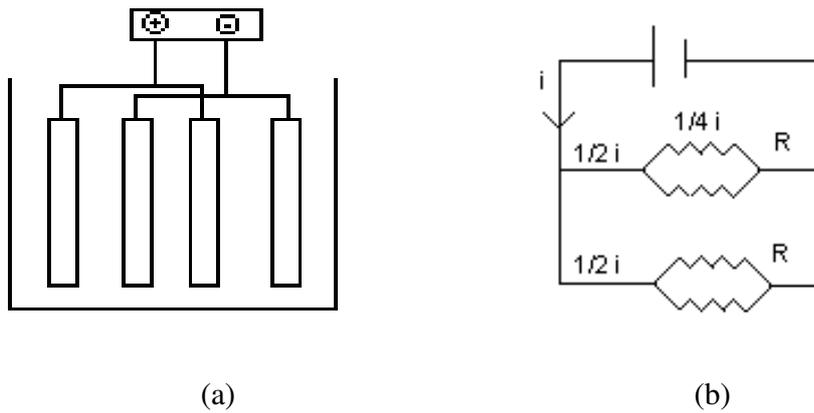


Figura 4: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos monopolares conectados em paralelo. (b) Diagrama elétrico do arranjo monopolar em paralelo.

#### Arranjo Bipolar

Neste caso, os eletrodos de sacrifício são colocados no meio do arranjo em cujos extremos estão os únicos eletrodos que terão contato elétrico com a fonte, conforme ilustrado na Figura 5.

Quando a corrente elétrica atravessa dois eletrodos, os lados neutros da placa se transformam em faces carregadas com a carga contrária à do eletrodo paralelo.

Estes eletrodos de sacrifício são denominados bipolares e os dos extremos monopolares.

Este arranjo possui as vantagens de ser mais fácil de construir e de fazer a manutenção, pois as conexões elétricas precisam ser feitas somente nos dois eletrodos de alimentação.

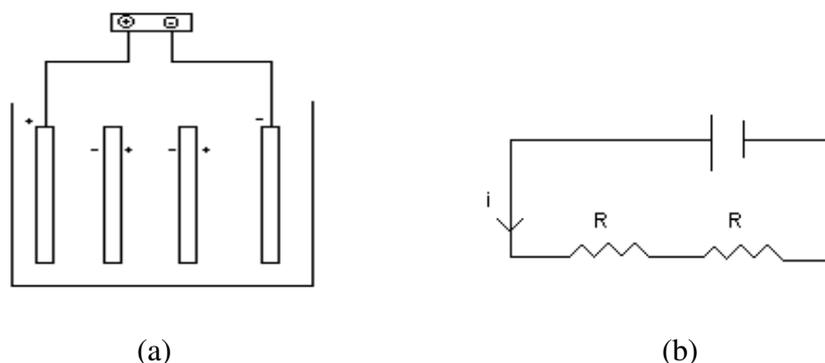


Figura 5: Desenhos ilustrativos dos arranjos dos eletrodos (a) Reator em batelada com eletrodos bipolares conectados em paralelo, (b) Diagrama elétrico do arranjo bipolar em paralelo.

### 2.2.9. Tensão Elétrica

É um fator que influencia fortemente o desempenho da eletrofloculação, pois existe uma condição mínima de energia, encontrada geralmente de maneira empírica, para que as partículas em suspensão se desestabilizem completamente. Isto pode ser verificado no trabalho dos autores CASQUEIRA et al. (2006), em que se observou que valores de tensão superiores a 10 V promoviam um aglomerado denso e homogêneo de bolhas, sugerindo que sob estas condições haveria uma quantidade suficiente de gases disponíveis para o arraste eficiente dos contaminantes, fato que não se verificou com o valor de 5V, pois neste ponto, a eficiência de remoção do zinco foi de apenas 30%, conforme demonstrado na Figura 6.

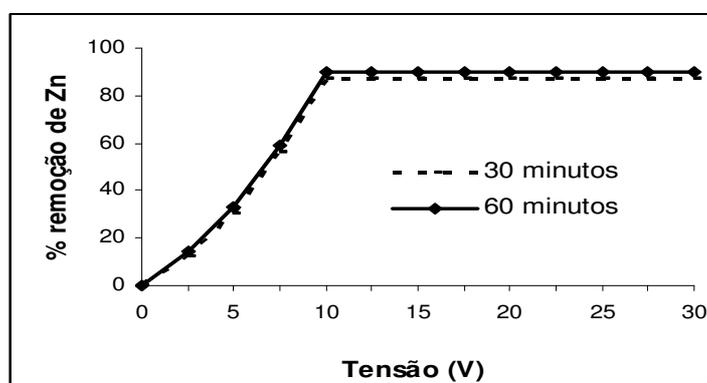


Figura 6: Remoção do zinco por eletrofloculação como função da tensão entre os eletrodos (CASQUEIRA et al., 2006).

A tensão é dependente da densidade de corrente, da condutividade do efluente, do espaçamento entre os eletrodos e do estado da superfície deles (CHEN et al., 2000) e uma forma de calcular seu valor necessário para que uma determinada corrente elétrica passe pela solução pode ser feita pela equação abaixo (PRETORIUS et al., 1991, citado por HEMKEMEIER (2001); LARUE et al., 2003):

$$U = \frac{\delta \cdot d}{k} \quad (7)$$

Sendo:

U = tensão aplicada, V.

$\delta$  = densidade de corrente, A/m<sup>2</sup>.

d = distância entre os eletrodos, m.

k = condutividade do eletrólito, S/m.

MANSOUR; CHALBI (2006) relataram que a condutividade da solução afeta a tensão da célula e que experimentos feitos em efluentes contendo até 3,5 % em massa de NaCl, ou seja, com um maior valor de condutividade, mostraram uma diminuição no valor da tensão elétrica da célula e conseqüentemente no consumo de energia.

### **2.2.10. Distância entre os Eletrodos**

É uma importante variável quando se deseja otimizar os custos de operação da unidade, por isso se recomenda, de acordo com CRESPILO; REZENDE (2004) quando a condutividade do efluente for relativamente alta, utilizar maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor distanciamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

De acordo com DEN; HUANG (2005), ao testar um sistema de tratamento sob a mesma corrente elétrica, não houve diferença de eficiência de remoção para diferentes espaçamentos entre os eletrodos, por isso, a distância entre eles é considerada apenas como um fator de otimização de custos, conforme explicado no início.

Já os autores MODIRSHAHLA et al. (2006) afirmam no trabalho que, com o aumento da distância entre os eletrodos, menos interações dos íons da solução com o

coagulante formado irão ocorrer, por isso, quando a distância passou de 0,5 para 3 cm, a eficiência de remoção da tartrazina (tipo de corante sintético) diminui cerca de 26,64%.

A diferença de conclusão entre os dois autores citados pode ser atribuída a uma possível divergência no valor da condutividade de cada efluente, pois caso ele tenha sido alto no primeiro trabalho (variou entre 100 e 140  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), realmente não haveria alteração na eficiência de remoção, pois mesmo com uma maior distância entre os eletrodos, haveria uma condutividade mínima na solução que transportaria a corrente.

Já no segundo trabalho, não houve citação do valor da condutividade do efluente, entretanto, é legítimo supor que ela tenha sido inferior ao do outro estudo, pois aumentando a distância entre os eletrodos, as interações diminuiriam e não haveria uma condutividade mínima para assegurar o transporte da corrente elétrica.

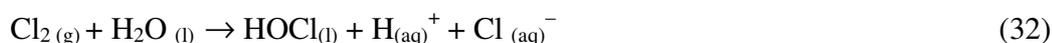
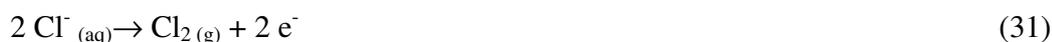
Portanto, para que não haja diferença na eficiência de remoção com a alteração do espaçamento entre os eletrodos, a solução a ser tratada deve ter um valor mínimo de condutividade elétrica.

### **2.2.11. Condutividade Elétrica do Efluente**

É uma variável que afeta a eficiência de corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica, além de ser importante no momento de otimizar os parâmetros do sistema, pois um alto valor de condutividade associado ao pequeno distanciamento entre os eletrodos minimiza o consumo de energia, porém, não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes, como indicado no trabalho de DANESHVAR et al. (2006).

Quando a condutividade elétrica de um efluente for muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém isto conduz à oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons  $\text{OCl}^-$ , que são um forte oxidante capaz de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente (GOLDER et al., 2005).

As reações são (GE et al, 2004):





De acordo com GAO et al. (2005), o consumo de energia não diminui significativamente quando a condutividade da solução for superior a 1,5 mS/cm.

No trabalho de ANGELIS et al. (1998), ao tratar efluente alimentício, o valor da condutividade aumentou com o tempo e isto foi atribuído aos íons provenientes da matéria orgânica e da formação de íons de ferro (II).

Em GOLDER et al. (2005), foram retratadas as variações de condutividade das soluções de corante sintético azul de metileno e eosina Y com o tempo de tratamento, conforme está relacionado na Figura 7.

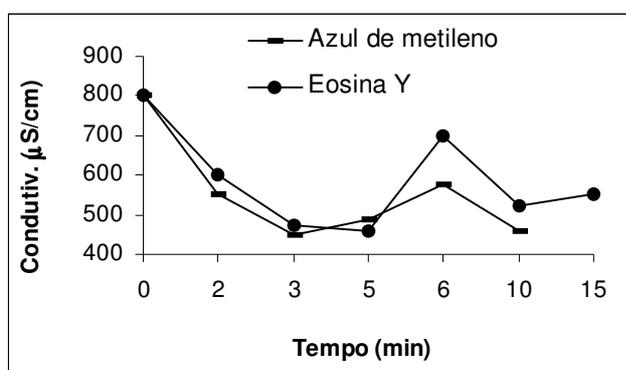


Figura 7: Mudança da condutividade como função do tempo de operação (GOLDER et al., 2005).

A rápida redução inicial foi atribuída à remoção do corante e do NaCl que foi adicionado antes do início do tratamento para aumentar a condutividade inicial do efluente, e o aumento seguinte foi atribuído aos hidróxidos metálicos produzidos com o tempo e uma maior densidade de corrente.

### 2.2.12. Densidade de Corrente

Este item controla a taxa de produção do agente coagulante, das bolhas geradas e o tamanho delas.

Pode ser calculada pela equação:

$$\delta = \frac{i}{A_{\text{anodo}}} \quad (8)$$

Sendo:

$\delta$  = densidade de corrente, A/m<sup>2</sup>.

$i$  = corrente elétrica, A.

$A_{\text{anodo}}$  = área total dos anodos, m<sup>2</sup>.

Um aumento na densidade de corrente promove uma maior oxidação dos eletrodos formando assim uma maior quantidade de agente coagulante e concomitantemente, maior geração de gases hidrogênio e oxigênio, o que acarreta no maior transporte do material coagulado. Também há um aumento mais acentuado no valor do pH, conforme exemplificado na reação (4).

Outro item que é afetado pela densidade de corrente é o diâmetro das bolhas, que aumenta à medida que uma maior densidade de corrente é aplicada no sistema. Também se pode esperar, ao trabalhar com valores maiores de densidade de corrente um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando em um maior custo de operação.

Entretanto, valores muito altos (acima de um valor ótimo) não são produtivos para o sistema, pois o excesso na quantidade de bolhas geradas na célula eletrolítica, conduz à coalescência entre elas e não à agregação com os contaminantes, reduzindo assim a eficiência de remoção (MANSOUR; CHALBI, 2006).

O fenômeno da coalescência, que é o aumento do tamanho das bolhas por incorporação das menores, geralmente quando duas delas colidem formando uma única, é favorecido por:

- Presença de bolhas com diferentes diâmetros, quando as maiores incorporam as menores pela maior velocidade de ascensão das primeiras.
- Agitação muito violenta, pois isto prejudica a flotação do efluente.

- Presença de grandes superfícies em contato com as fases líquido/gás, pois nelas se depositam as microbolhas que coalescem mais facilmente.

Um gráfico ilustrativo deste fenômeno está representado na Figura 8.

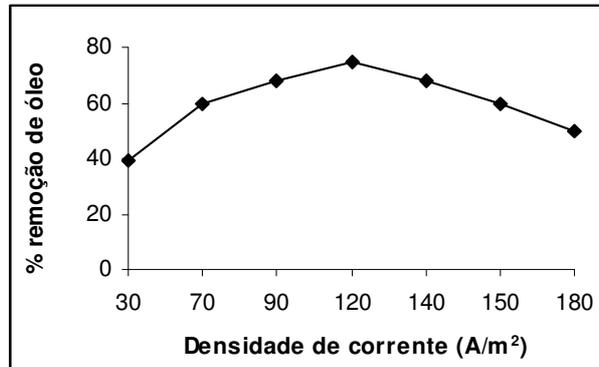


Figura 8: Exemplo do comportamento da densidade de corrente com a eficiência de remoção do óleo (MANSOUR; CHALBI, 2006).

Alguns pesquisadores relatam que a densidade de corrente pode influenciar a eficiência do tratamento, enquanto outros relatam que não há nenhum efeito sobre a remoção dos poluentes (KUMAR et al., 2004).

Nos trabalhos apresentados por CHEN et al. (2000) e por KUMAR et al. (2004), a variação da densidade de corrente não influenciou na remoção da DQO e de óleos e graxas para aquele e na remoção do arsênio para este, embora eles afirmem que ela tenha sido mais rápida para um maior valor de densidade de corrente. Isto foi atribuído ao fato de que não é ela mas sim a densidade de carga que afeta a eficiência do tratamento, o que foi comprovado quando a variou e verificou-se uma modificação na remoção dos parâmetros citados.

### 2.2.13. Densidade de Carga

Segundo KUMAR et al. (2004) a densidade de carga é um parâmetro apropriado para se comparar diferentes resultados experimentais, podendo ser utilizado como parâmetro de projeto na eletrofloculação e pode ser determinada pela seguinte equação:

$$C_F = \frac{i.t}{F.V} \quad (9)$$

Sendo:

$C_F$  = densidade de carga,  $F/m^3$ .

$i$  = corrente aplicada, A.

$t$  = tempo de aplicação da corrente, s.

$F$  = constante de Faraday, 96500 C/mol.

$V$  = volume de efluente tratado,  $m^3$ .

#### **2.2.14. Material do Eletrodo**

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Para o tratamento da água potável, ele deve ser atóxico para a saúde humana. Ferro e alumínio são os mais utilizados por apresentarem baixo custo e estarem facilmente disponíveis (KUMAR et al., 2004).

Porém, geralmente o eletrodo de ferro apresenta a desvantagem do efluente durante e após o tratamento ficar com uma cor residual verde ou amarela bastante forte. Esta coloração é proveniente dos íons  $Fe^{2+}$  (cor verde) e  $Fe^{3+}$  (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável, não apresentando coloração residual.

No trabalho apresentado por KOBAYA et al. (2006), quando testados sob as mesmas condições, os resultados para DQO, turbidez e sólidos suspensos foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro. Esta preferência também foi verificada pelos autores CHEN et al. (2000).

Entretanto, ao comparar a remoção do arsênio com eletrodos de ferro e alumínio, KUMAR et al. (2004) verificaram que o eletrodo de ferro era melhor, pois este apresentava 99% de remoção contra 37% para o alumínio. Esta diferença foi atribuída à capacidade de adsorção do  $Al(OH)_3$  para o  $As(III)$  ser muito menor que a do  $Fe(OH)_3$ .

### 2.2.15. pH

Conforme explicado por CHEN et al. (2000) e por DANESHVAR et al. (2004), ocorre um aumento do pH quando seu valor inicial é baixo (até 7), entretanto, quando ele for superior a 9, a tendência é de haver uma diminuição durante o tratamento. Por apresentar este comportamento, a eletrofloculação é classificada como uma técnica neutralizadora de pH. Porém, esta conduta não tem efeito significativo na eficiência de remoção dos contaminantes.

O aumento do pH é atribuído à evolução do gás hidrogênio, como mostrado da reação (4), devido à liberação de íons  $\text{OH}^-$ .

Conforme explicado por KOBYA et al. (2003), a mudança no pH durante o processo de tratamento depende do pH inicial da solução e do tipo de material do eletrodo.

No caso do eletrodo de alumínio, o trabalho deles mostrou que quando o pH inicial for inferior a 8, o pH final é maior que o inicial e acima deste ponto, o pH final é menor como explicado anteriormente.

Para eletrodos de ferro, o pH final é sempre maior que o inicial, porém, a diferença entre eles diminui quando o pH inicial for superior a 8.

### 2.2.16. Temperatura

De acordo com DANESHVAR et al. (2004), o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência de remoção causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos o que facilita a colisão deles com o coagulante formado. Porém, quando aquele valor for superior a 300 K, a eficiência de remoção diminui devido à formação de flocos indesejados e ao aumento da solubilidade dos precipitados.

Entretanto, o que poucos pesquisadores abordam é o aumento da temperatura da solução no período de aplicação da eletrofloculação. De acordo com LARUE et al. (2003), isto é ocasionado pelo efeito Joule, expresso por  $Q$  ( $\text{kWhm}^{-3}$ ) e definido matematicamente como:

$$Q = C_p \cdot \Delta T \quad (10)$$

onde

$C_p$  = capacidade calorífica da solução, supõe-se que seja igual à da água  $4,18 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$

$\Delta T$  = diferença entre as temperaturas final e inicial do efluente.

### 2.2.17. Eficiência da Corrente

De acordo com DANESHVAR et al. (2006) e CHEN et al. (2000), este parâmetro se baseia na comparação da perda da massa experimental sofrida pelo eletrodo durante o tratamento, com o valor calculado teoricamente pela equação abaixo.

$$\varphi = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{teor}}} \cdot 100 \quad (11)$$

$$\Delta M_{\text{teor}} = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot z} \quad (\text{valor calculado teoricamente})$$

Sendo as variáveis:

$\varphi$  = eficiência da corrente, em %.

$i$  = corrente, A.

$t$  = tempo de aplicação da corrente, s.

$M$  = massa molar do elemento predominante do eletrodo, g/mol.

$F$  = constante de Faraday, 96.500 C/mol.

$z$  = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo. Para o alumínio,  $z = 3$  e para o ferro,  $z = 2$ .

$\Delta M_{\text{teor}}$  = massa da colméia consumida durante a EF, g.

### 2.2.18. Velocidade de Ascensão das Bolhas

De acordo com WIENDL (1998), a teoria que define o movimento de ascensão das bolhas, desenvolvido com base na mesma Lei de Stokes para sedimentação de partículas sólidas em meio líquido (água), estabelece o seguinte valor para a velocidade de um determinado gás:

$$V_B = \frac{g \cdot (\rho_{Ag} - \rho_G)}{18 \cdot \mu_{Ag}} \cdot D^2 \quad (12)$$

Sendo:

$V_B$  = velocidade de ascensão da bolha, m/s.

$g$  = aceleração da gravidade,  $9,80 \text{ m/s}^2$ .

$\rho_{Ag}$  = densidade da água (massa específica/g),  $\text{kg.s}^2/\text{m}^4$ .

$\rho_G$  = densidade do gás (massa específica/g),  $\text{kg.s}^2/\text{m}^4$ .

$D$  = diâmetro da bolha (esférica), m.

$\mu_{Ag}$  = coeficiente de viscosidade (dinâmica) da água,  $\text{kg.s/m}^2$ .

Nas aplicações práticas, as seguintes hipóteses devem ser consideradas:

- Bolhas esféricas
- Líquido em repouso absoluto
- Água pura (meio líquido)
- Ascensão das bolhas em movimento retilíneo vertical

Deve-se ressaltar que, em condições idênticas de temperatura e pressão, as velocidades de ascensão das bolhas de diferentes gases com o mesmo diâmetro, são praticamente iguais entre si.

Matematicamente, isto pode ser comprovado fazendo-se a relação, por exemplo, entre os gases hidrogênio ( $\rho = 0,0092 \text{ kg.s}^2/\text{m}^4$ ) e oxigênio ( $\rho = 0,1457 \text{ kg.s}^2/\text{m}^4$ ) à  $T = 0^\circ\text{C}$ .

$$\frac{V_{H_2}}{V_{O_2}} = \frac{g \cdot (\rho_{Ag} - \rho_{H_2})}{18 \cdot \mu_{Ag}} \cdot D^2 \cdot \frac{18 \cdot \mu_{Ag}}{g \cdot (\rho_{Ag} - \rho_{O_2})} \cdot \frac{1}{D^2}$$

$$\frac{V_{H_2}}{V_{O_2}} = \frac{(\rho_{Ag} - \rho_{H_2})}{(\rho_{Ag} - \rho_{O_2})} = \frac{(101,9594 - 0,0092)}{(101,9594 - 0,1457)} = 1,0013$$

Ou seja, a diferença de velocidade entre os gases hidrogênio e oxigênio, ou outros gases, sob as mesmas condições e com os mesmos diâmetros é de apenas 0,13 %, que representa um valor praticamente imperceptível.

Já a diferença de temperatura entre a condição real do experimento e a da CNTP deve ser considerada como um fator relevante no momento de se calcular a velocidade de ascensão das bolhas.

Isto pode ser verificado calculando-se as velocidades de ascensão das bolhas de hidrogênio a 0 °C e a 30 °C, para em seguida, fazer a relação entre estes valores.

$$V_{H_2} = \frac{g \cdot (\rho_{Ag} - \rho_{H_2})}{18 \cdot \mu_{Ag}} \cdot D^2$$

$$V_{H_2} = \frac{9,80 \cdot (101,9594 - 0,0092)}{18 \cdot 181 \cdot 10^{-6}} \cdot D^2 = 0,3067 \cdot 10^6 \cdot D^2 \quad \text{este valor corresponde à } T = 0^\circ \text{ C}$$

$$V_{H_2} = \frac{9,80 \cdot (101,5311 - 0,06355)}{18 \cdot 84 \cdot 10^{-6}} \cdot D^2 = 0,6577 \cdot 10^6 \cdot D^2 \quad \text{este valor corresponde à } T = 30^\circ \text{ C}$$

$$\frac{V_{H_2}(30^\circ \text{ C})}{V_{H_2}(0^\circ \text{ C})} = \frac{0,6577 \cdot 10^6 \cdot D^2}{0,3067 \cdot 10^6 \cdot D^2} = 2,14$$

Ou seja, a velocidade de ascensão da bolha de hidrogênio a 30° C é cerca de 2 vezes maior que a 0°C.

Fazendo os mesmos cálculos para o oxigênio, tem-se:

$$V_{O_2} = \frac{9,80 \cdot (101,9594 - 0,1457)}{18 \cdot 181 \cdot 10^{-6}} \cdot D^2 = 0,3063 \cdot 10^6 \cdot D^2 \quad \text{este valor corresponde à } T = 0^\circ \text{ C}$$

$$V_{O_2} = \frac{9,80 \cdot (101,5311 - 0,1310)}{18 \cdot 84 \cdot 10^{-6}} \cdot D^2 = 0,6572 \cdot 10^6 \cdot D^2 \quad \text{este valor corresponde à } T = 30^\circ \text{ C}$$

$$\frac{V_{O_2}(30^\circ C)}{V_{O_2}(0^\circ C)} = \frac{0,6572 \cdot 10^6 \cdot D^2}{0,3063 \cdot 10^6 \cdot D^2} = 2,15$$

Neste caso, a velocidade de ascensão do gás oxigênio gerado também é cerca de 2 vezes superior na temperatura de 30° C.

A Tabela 1 demonstra a velocidade teórica de ascensão das bolhas segundo a equação de Stokes, em cm/s.

Tabela 1: Relação entre velocidade teórica de ascensão das bolhas com diferentes diâmetros a duas temperaturas (WIENDL, 1998).

D μ m	T = 0°C V (cm/s)	T = 30°C V (cm/s)
5	0,000765	0,00165
10	0,00306	0,00658
20	0,0122	0,0263
40	0,049	0,105
60	0,11	0,237
80	0,195	0,421
100	0,306	0,658
120	0,44	0,958
140	0,6	1,29
160	0,783	1,69
180	0,991	2,13
200	1,22	2,63
300	2,75	5,92
400	4,9	10,53

A Figura 9 é um gráfico cartesiano bilogarítmico dos dados da Tabela 1.

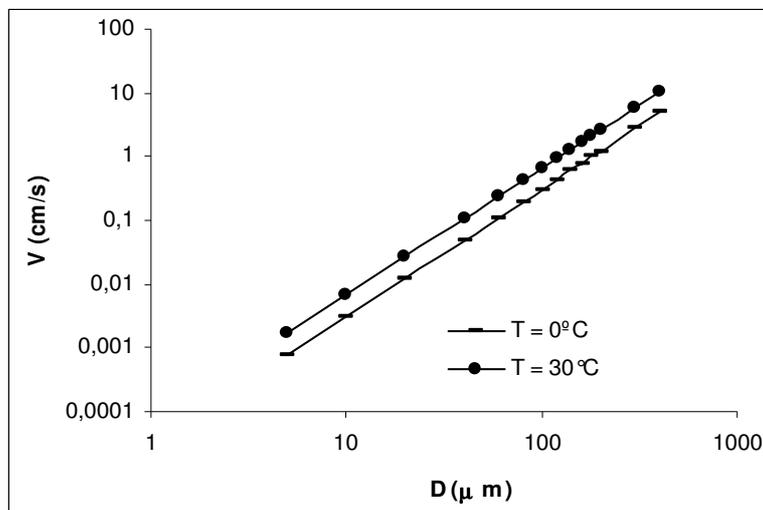


Figura 9: Gráfico cartesiano bilogartímico da temperatura com o diâmetro das bolhas de gás.(WIENDL,1998)

De acordo com WIENDL (1998), na eletrólise, o diâmetro das bolhas situa-se entre 40 e 200 micrômetros e sabe-se que para valores superiores a 150 micrômetros, as velocidades reais são maiores que as teóricas.

O tempo de subida da bolha poderá ser calculado relacionando, no gráfico acima, o diâmetro da bolha e a temperatura.

Ainda de acordo com WIENDL (1998), na CNTP o número de bolhas por  $\text{cm}^3$  da eletrólise é de  $1 \times 10^6$ .

### 2.2.19. Espuma

À medida que o tempo de tratamento avança, a espessura da camada de espuma aumenta e a flutuação dela é assegurada pela presença dos gases formados e flotados que estão situados logo abaixo da espuma e também devido à formação gasosa desta camada que apresenta grande porosidade e baixa densidade inicial (WIENDL, 1998).

Progressivamente, a região externa da camada vai se adensando tanto pelo escape dos gases que se formaram inicialmente e transportaram as partículas como também pela ação do seu próprio peso (WIENDL, 1998).

Assim, esta camada dificulta a liberação das novas quantidades de gases formados na eletrólise.

Fisicamente, constata-se ser bastante rígida e consistente a estrutura formada pelas impurezas arrastadas pelos gases da eletrólise (WIENDL, 1998).

### 2.2.20. Produção de Gases

De acordo com WIENDL (1998), a quantificação dos gases que se formariam junto aos eletrodos, em condições ideais e se, antes, não ocorrerem reações com outros elementos e compostos existentes na solução, pode ser feita pela equação 13.

$$M_{gás} = \alpha_{gás} \cdot i_t \cdot t \quad (13)$$

Sendo:

$\alpha_{gás}$  = equivalente eletroquímico.

$\alpha_{H_2}$  = 0,0104 mg/C ou 0,037 g/A.h.

$\alpha_{O_2}$  = 0,083 mg/C ou 0,299 g/A.h.

$i_t$  = corrente total nos eletrodos.

$i_t$  = (densidade corrente).(área do eletrodo).(número eletrodos) =  $\delta \cdot A_{\text{eletrodos}} \cdot n'$

t = tempo de eletrólise, em segundos.

Massa específica ( $\gamma$ ) do  $H_2$  na CNTP = 0,090 g/L.

Massa específica ( $\gamma$ ) do  $O_2$  na CNTP = 1,429 g/L.

Portanto, o volume do gás produzido será de:

$$V_{gás} = \frac{M_{gás}}{\gamma} \quad (14)$$

Admitindo-se que os coeficientes de solubilidade do hidrogênio e do oxigênio no efluente tratado sejam o mesmo na água, conforme consta na Tabela 2, pode-se calcular as quantidades destes gases que permanecerão em solução.

Tabela 2: Valores de coeficiente de solubilidade de alguns gases em água (mL<sub>gás</sub>/L<sub>água</sub>).

Gás	Temperatura (°C)			
	0	10	20	30
Hidrogênio	21,5	19,6	18,2	17
Oxigênio	49,3	38,4	31,4	26,7
Ar	28,8	22,6	18,7	16,1
Cloro	4610	3100	2260	1770

A quantidade de gás que permanecerá em solução será de:

$$V_{gás} = C_s \cdot V_{\text{efluente tratado}} \quad (15)$$

Ou seja, o volume de gás que será responsável pela flotação das impurezas será a diferença entre o volume total produzido e a quantidade que permanecerá dissolvida no efluente.

$$V_{\text{flotar}} = V_{\text{produzido}} - V_{\text{dissolv.}} \quad (16)$$

### 2.2.21. Vantagens e Desvantagens da EF

As principais vantagens apresentadas pela utilização da eletrofloculação como técnica de tratamento são:

- Versatilidade;
- Fácil controle operacional e de manutenção;
- Facilidade de automação;
- Baixo custo de instalação da unidade piloto;

- Não há necessidade de adicionar nenhum produto químico, pois o próprio sistema o gera, assim é uma técnica bastante limpa;
- Controle do fluxo de bolhas;
- Bolhas de menor diâmetro, proporcionando assim maior área superficial por unidade de volume de gás e maior tempo de permanência no reator;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração;
- Remoção das partículas coloidais menores;
- O efluente tratado não apresenta cor, nem odor ofensivo e contém menos sólidos totais dissolvidos quando comparado com os tratamentos químicos;
- Realiza simultaneamente a coagulação e a flotação, com menos lodo produzido, quando comparado com processos convencionais;
- Necessidade de pequena área para instalação e operação;
- Apresenta a perspectiva de reutilização de alguns compostos recuperados das águas residuárias (FIGUEIREDO et al., 1993).

Já as desvantagens são:

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, quando sofrerem passivação, que é a formação de um filme de óxido impermeável que reduz a eficiência da eletroflotação;
- Dependência da eletricidade;
- É necessária alta condutividade do efluente, embora esta condição possa ser contornada com a simples adição de cloreto de sódio (até 3,5 % em massa). Esta quantidade é recomendada pois coincide com a quantidade de sal da água do mar.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Coleta do efluente a ser tratado

Foram coletados 20 litros do efluente proveniente da saída da lagoa aerada de uma indústria de papel, cujo fluxograma de águas industriais consta na Figura 10, localizada no interior do Estado de São Paulo, cujas análises foram realizadas no próprio laboratório da empresa.

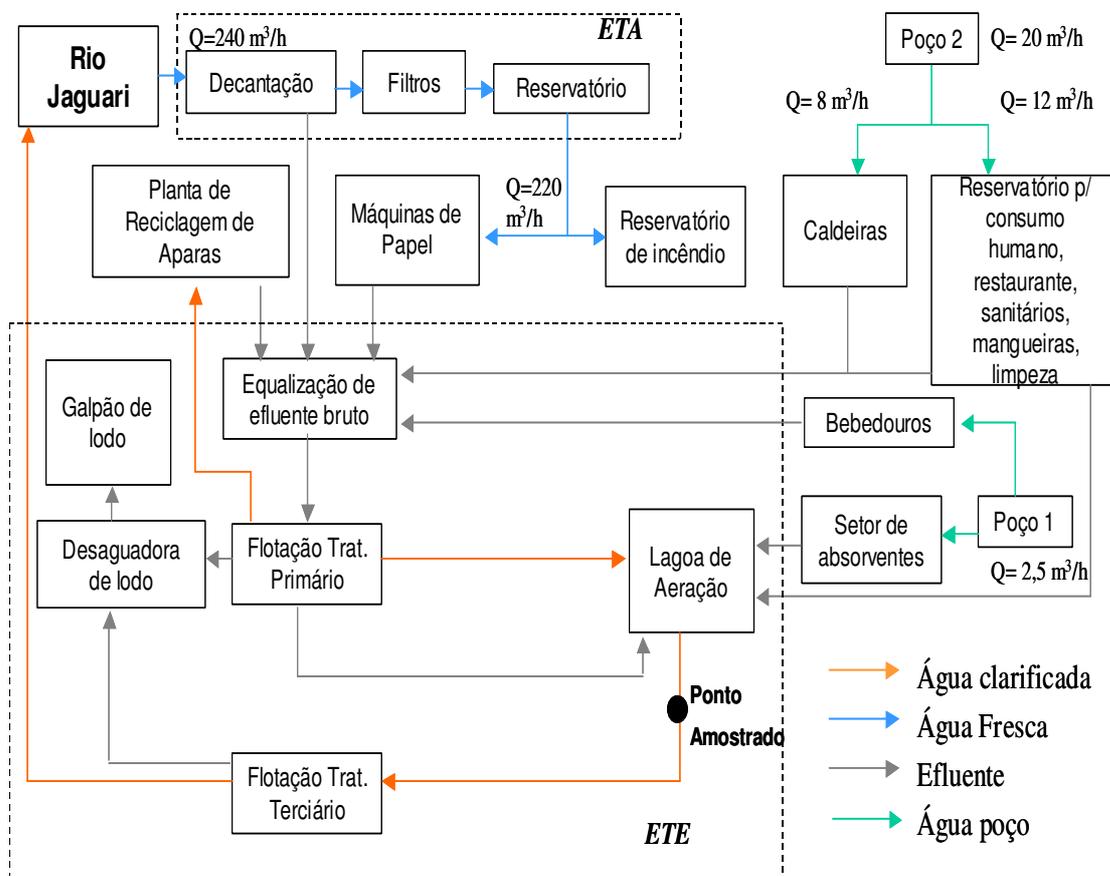


Figura 10: Fluxograma de águas industriais da empresa.

#### 3.2. Caracterização do efluente

A caracterização do efluente foi realizada em relação aos parâmetros pH, condutividade, temperatura, turbidez, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos Sedimentáveis.

A retirada das amostras para análise foi feita a cada 10 minutos de tratamento para o pH, condutividade, temperatura e turbidez. DQO e Sólidos Sedimentáveis foram analisados a cada 20 minutos, até o tempo final de 80 minutos e a DBO<sub>5</sub> foi medida no início e no final do tratamento. A coleta das amostras foi realizada na altura média do reator eletrolítico em experimento para que houvesse uma maior homogeneidade dos resultados, de modo a não haver interferência da camada de espuma que vai se formando.

Uma caracterização básica do efluente cedida pela indústria consta na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado da caracterização do efluente.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
NH <sub>3</sub> (mg/L)	0,73
P <sub>total</sub> (mg/L)	0,53
N <sub>total</sub> (mg/L)	7,5
Sól. Susp. Totais (mg/L)	30
Sól. Susp. Fixos (mg/L)	< 10
Sól. Susp. Voláteis (mg/L)	30

### **3.3. Equipamentos utilizados**

#### **3.3.1. Reator eletrolítico**

O processo utilizado foi em batelada, cujo reator era uma caixa plástica com volume útil total de 25 litros.

#### **3.3.2. Fonte de corrente contínua**

A fonte utilizada nos experimentos era ajustável, fornecendo de 10 a 200 W e foi confeccionada pelo próprio orientador deste projeto.

A conexão entre a fonte e os eletrodos foi feita por fios de cobre.

Uma ilustração do sistema utilizado nos testes consta na Figura 11.



Figura 11: Foto do sistema testado.

### 3.3.3. Eletrodos

Foram testados dois conjuntos de diferentes materiais nos eletrodos, sendo um de alumínio e outro de ferro, que foram dispostos de maneira vertical e paralela, em arranjo denominado monopolar em paralelo e cada batelada de tratamento foi realizada com o anodo e o catodo do mesmo material.

Para sustentação e facilidade no contato elétrico, foram feitos em cada eletrodo, dois furos paralelos de 7,0 mm de diâmetro para que duas barras de ferro fossem adaptadas a duas placas de acrílico de dimensões (12,3 x 24,5 x 0,4) cm nas extremidades.

A colméia de alumínio era composta por 5 anodos e 5 catodos, conforme ilustrado na Figura 12, intercalados e espaçados em 1,5 cm, sendo a área efetiva de cada eletrodo de  $142 \text{ cm}^2$  com espessura de 2 mm, proporcionando uma área total de tratamento de  $710 \text{ cm}^2$ .

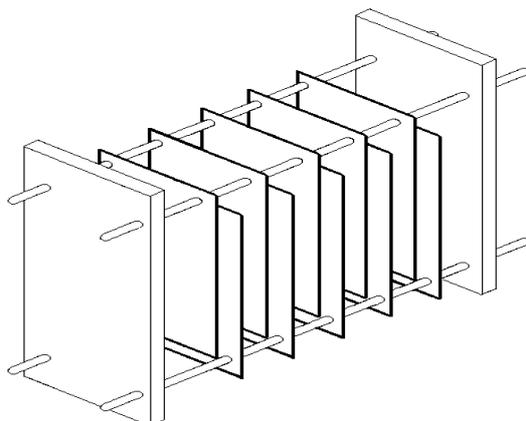


Figura 12: Diagrama ilustrativo do arranjo das placas de alumínio do reator eletrolítico.

A colméia de ferro era composta por 4 anodos e 4 catodos intercalados e espaçados em 2,0 cm, conforme ilustrado na Figura 13, sendo a área efetiva de cada eletrodo de  $142 \text{ cm}^2$  com espessura de 2 mm, proporcionando uma área total de tratamento de  $568 \text{ cm}^2$ .

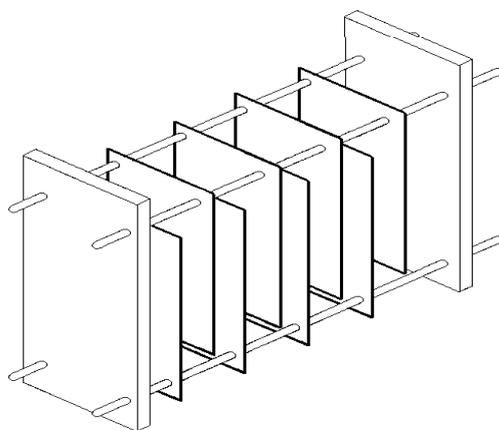


Figura 13: Diagrama ilustrativo do arranjo das placas de ferro do reator eletrolítico.

### 3.3.4. Análises

#### pH e Temperatura

Estas medidas foram feitas pelo pHmetro da marca Micronal modelo B 474, com faixa de medição de 2,000 a 16,00 e precisão de 0,001 ou 0,01.

### Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi mensurada pelo condutivímetro portátil da marca Quimis, modelo Q-405 P, com faixa de medição de 0,0 a 19,999 e precisão de  $\pm 1\%$ .

### Turbidez

A turbidez foi mensurada pelo turbidímetro da marca Hach, modelo 2100 P, com faixa de medição de 0 a 1000 NTU.

## **3.4. Condições experimentais**

Momentos antes de se iniciarem os testes, eram coletados os 20 L do efluente a ser tratado.

Na primeira batelada, foi utilizado o conjunto com eletrodos de alumínio e a cada 10 minutos, um volume de amostra de 200 mL era coletada com uma seringa plástica de 60 mL e imediatamente as análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez eram feitas.

O mesmo procedimento foi realizado na segunda batelada, porém com o arranjo de eletrodos de ferro.

## **3.5. Metodologia Analítica**

As análises foram feitas de acordo com as metodologias descritas pela APHA (1992).

As amostras de efluente para análises de DQO, DBO e Sólidos Sedimentáveis foram mantidas refrigeradas até o momento de realizar os testes.

### **3.5.1. Avaliação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

As análises de DQO foram feitas pelo técnico da indústria, que seguiu o Método da Oxidação por Dicromato de Potássio em Refluxo.

### **3.5.2. Avaliação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)**

As análises de DBO também foram feitas por ele e a metodologia seguida foi o Método da Diluição e Incubação (20 °C, 5 dias).

### **3.5.3. Avaliação dos Sólidos Sedimentáveis**

As análises foram feitas pelo Método do Cone Imhoff.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira batelada de testes foi feita com a colméia de alumínio, sendo analisados a cada 10 minutos pH, condutividade, temperatura e turbidez. A DQO e Sólidos Sedimentáveis foram analisados a cada 20 minutos e a DBO foi medida antes de iniciar o tratamento e no final dele.

Outros parâmetros também foram abordados, tais como as densidades de corrente e carga, a tensão necessária para uma certa corrente fluir, o consumo do eletrodo e seu tempo de duração, o consumo de energia, a quantidade de gases oxigênio e hidrogênio gerados, a velocidade de ascensão destas bolhas, o tempo de subida delas, o aumento estimado da temperatura e o custo de operação do sistema testado.

A segunda batelada foi feita com a colméia de ferro, sob as mesmas condições operacionais e foram abordados os mesmos parâmetros descritos anteriormente.

Os dados obtidos para o eletrodo de alumínio estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos durante os testes com a colméia de alumínio.

Tempo (min)	pH	Condutiv. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turbidez (NTU)	DQO ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	SS <sub>ed</sub> (ml/l)	T (°C)
0	7,32	1510	201,0	1587	1513	23,60
10	8,42	1367	218,0	-	-	24,60
20	8,71	1165	354,0	229	266,5	26,10
30	9,09	1098	96,9	-	-	27,90
40	9,17	1117	35,8	152	126	29,30
50	9,34	1100	26,8	-	-	30,10
<b>60</b>	<b>9,42</b>	<b>1087</b>	<b>21,5</b>	<b>114</b>	<b>188</b>	<b>31,80</b>
70	9,30	1104	19,4	-	-	31,60
80	9,19	1123	14,6	57	32	31,50

Uma comparação entre os tempos de tratamento com os eletrodos de alumínio consta na Figura 14.

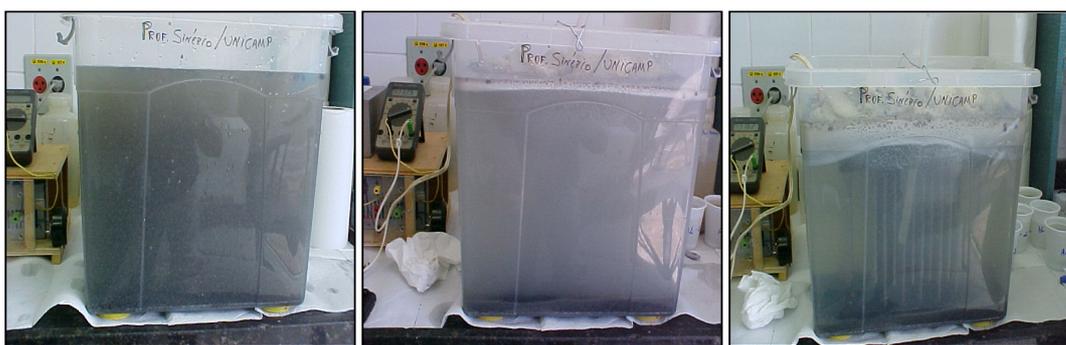


Figura 14: Fotos do sistema em diferentes tempos de tratamento, respectivamente 0, 40 e 80 minutos, da esquerda para a direita.

Uma foto da espuma gerada durante a eletroflotação está representada na Figura 15.



Figura 15: Foto da espuma gerada durante a eletroflotação.

Já na Figura 16 consta uma fotografia da camada de bolhas que se forma com o decorrer do tratamento.



Figura 16: Foto da camada de bolhas que vai sendo formada com o decorrer do tratamento.

Na Figura 17 consta um acompanhamento da cor do efluente quando ele foi tratado com eletrodos de alumínio.



Figura 17: Acompanhamento da alteração da cor do efluente com o decorrer do tempo de tratamento com a colméia de alumínio.

Os dados obtidos para os eletrodos de ferro estão na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos durante os testes com a colméia de ferro.

Tempo (min)	pH	Condutiv. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turbidez (NTU)	DQO ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	SS <sub>ed</sub> (ml/l)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	7,31	1601	75,8	219	1102	25,90
10	7,83	1584	180,0	-	-	27,20
20	8,52	1431	341,0	228	43	28,20
30	9,20	1396	340,0	-	-	29,30
40	9,48	1358	252,0	114	41	30,10
50	9,84	1336	127,0	-	-	31,60
<b>60</b>	<b>10,13</b>	<b>1354</b>	<b>62,3</b>	<b>76</b>	<b>58,5</b>	<b>32,70</b>
70	10,00	1373	62,7	-	-	32,20
80	9,80	1492	37,8	38	30	31,80

Uma comparação entre os tempos de tratamento com os eletrodos de ferro está na Figura 18.

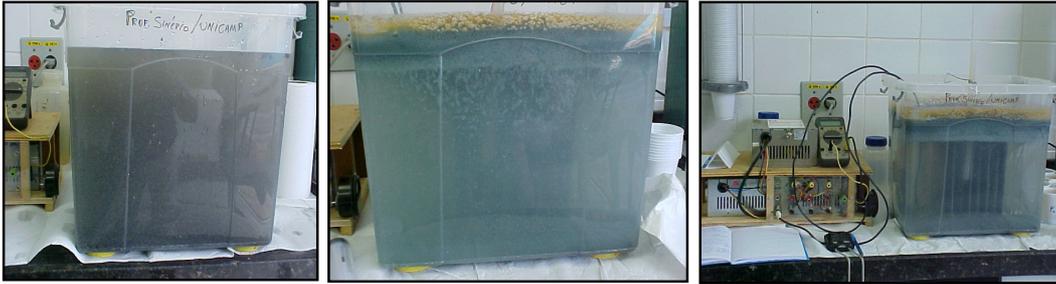


Figura 18: Fotos do sistema em diferentes tempos de tratamento, respectivamente 0, 40 e 80 minutos, da esquerda para a direita.

Uma foto da espuma gerada durante a eletroflotação está representada na Figura 19.



Figura 19: Foto da espuma gerada durante a eletroflotação.

A Figura 20 mostra as diferentes cores que o efluente adquire quando tratado com eletrodo de ferro.



Figura 20: Acompanhamento da alteração da cor do efluente com o decorrer do tempo de tratamento com a colméia de ferro.

Já na Figura 21 consta uma fotografia da camada de bolhas que se forma com o decorrer do tratamento.



Figura 21: Foto da camada de bolhas que vai sendo formada com o decorrer do tratamento.

#### 4.1. pH

Nos dois testes realizados, o pH apresentou uma elevação de 7,32 para 9,42 para o alumínio e de 7,31 para 10,13 para o de ferro.

Os resultados obtidos foram os demonstrados na Figura 22.

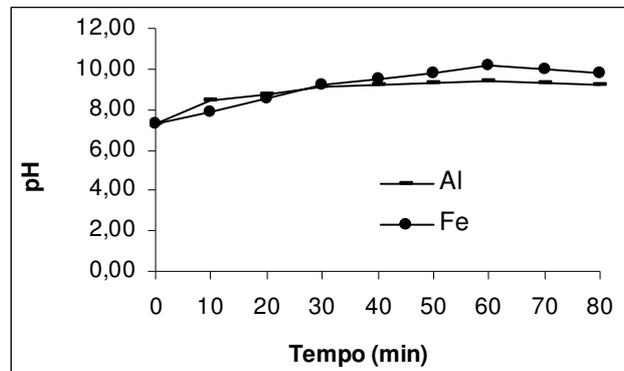


Figura 22: Aumento do pH em função do tempo de tratamento.

Em ambas as situações, houve um aumento significativo no valor do pH, que é atribuído à geração dos íons  $\text{OH}^-$  durante a etapa de redução da água.



Embora estes íons também sejam usados na formação do agente coagulante, a quantidade remanescente conduz ao aumento do valor do pH. Isto também é observado em outros trabalhos, tais como KOBAYA et al. (2006), IRDEMEZ et al. (2006), CHEN et al. (2000) e ANGELIS et al. (1998).

Verifica-se na Figura 22, que nos dados posteriores ao tempo de 60 minutos de tratamento, o valor do pH parou de aumentar e começou a apresentar uma discreta tendência de diminuição. Isto ocorreu pelo fato de, no tempo citado, a fonte ter sido desligada, não havendo então a geração de íons  $\text{OH}^-$ .

Ao se comparar os resultados obtidos com os da literatura, nota-se que eles se comportaram de maneira prevista com ela, pois conforme já citado na revisão bibliográfica, para eletrodo de alumínio, sempre há um aumento do pH final em relação ao inicial quando este for de até 8. Já para o eletrodo de ferro, o pH final é sempre maior que o inicial, embora esta diferença diminua quando o valor deste for de até 8.

#### 4.2. Condutividade

Os valores da condutividade diminuíram 26% para o alumínio e 6,8 % para ferro.

O comportamento dos dados obtidos está demonstrado na Figura 23.

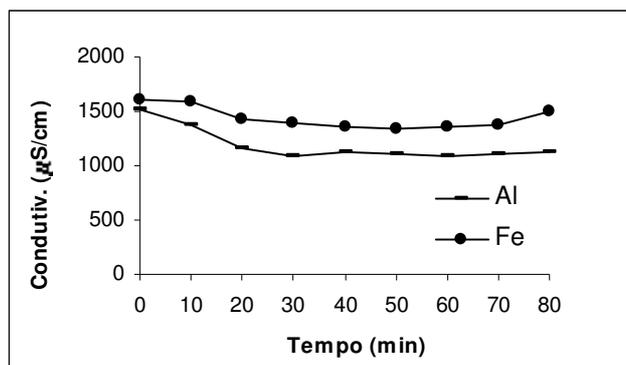


Figura 23: Comportamento da condutividade da solução com o tempo de tratamento.

Com o decorrer do tempo de tratamento, nota-se um declínio nos valores da condutividade até o momento em que a fonte foi desligada e este comportamento pode ser atribuído aos diagramas solubilidade do hidróxido de alumínio e de ferro (II) e (III) em função ao pH, Figuras 1 e 2 respectivamente, pois à medida que ele aumenta, diminui-se a

quantidade de espécies iônicas monoméricas dissolvidas no meio e isto se reflete na diminuição da condutividade.

No tempo posterior a 60 minutos, um certo aumento na condutividade pôde ser verificado e isto pode ter sido causado pela diminuição do pH, em função do desligamento da fonte, que, pelo diagrama de solubilidade acarreta no aumento da quantidade de espécies iônicas dissolvidas no meio.

A condutividade não apresenta um comportamento padrão como o pH, e esta variabilidade foi exemplificada no trabalho de GOLDER et al. (2005), presente no item 2.2.11.

Nas duas situações estudadas nesta dissertação, a condutividade diminuiu até o momento em que a fonte foi desligada e a razão apresentada por FIGUEIREDO et al. (1993) em cujo trabalho isto também ocorreu, foi a retirada dos íons do eletrólito durante o tratamento eletrolítico.

Já no trabalho apresentado por ANGELIS et al. (1998), a condutividade aumentou com o decorrer do tempo de tratamento, o que foi atribuído principalmente ao aumento dos íons presentes da formação do ferro (II) ou dos íons provenientes da matéria orgânica oxidada.

O desligamento da fonte no tempo citado ocorreu pela verificação visual da eficiência do tratamento, pois foi quando se pôde visualizar as placas.

Caso o desligamento da fonte não tivesse ocorrido, poderia se esperar uma continuação do declínio no valor da condutividade, entretanto, talvez ele ocorresse até um determinado valor, que estaria relacionado com o respectivo diagrama de solubilidade.

### **4.3. Temperatura**

Conforme indicado nas Tabelas 4 e 5, a temperatura aumenta monotonicamente enquanto a fonte permanece ligada e conforme relatado por LARUE et al. (2003), isto é ocasionado pelo efeito Joule e pode ser calculado a partir de dados conhecidos do sistema.

Para o eletrodo de alumínio houve um acréscimo de 7,9 °C, ou 33% em relação à temperatura inicial da solução. Para a colméia de ferro, o aumento foi de 5,9 °C, ou 23%, conforme demonstrado na Figura 24.

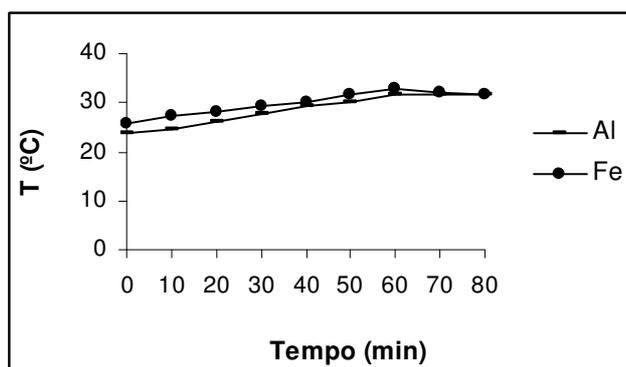


Figura 24: Comportamento da temperatura com o decorrer do tratamento eletrolítico.

Abaixo segue um exemplo dos cálculos feitos.

Tensão utilizada: 15 V

Corrente aplicada: 12 A

Tempo de eletrólise: 60 minutos = 3600 s

Massa do efluente tratado = 20.000 g (considerando massa específica igual à da água)

$P = 15 \cdot 12 = 180 \text{ W} = 180 \text{ J/s}$

$t = 3600 \text{ s}$

$180 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s} = 648000 \text{ J} = 154772,14 \text{ cal}$

Supondo que a capacidade calorífica e a massa específica do efluente são as mesmas da água, então, tem-se  $C_p = 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  e que  $\gamma = 1 \text{ g/mL}$ , tem-se:

$$\frac{154772,14 \cdot \text{cal} \cdot \text{g} \cdot ^\circ\text{C}}{1.20000 \cdot \text{cal} \cdot \text{g}} = 7,74^\circ\text{C} \text{ ou seja, no final de } 3600 \text{ s de eletrólise, a temperatura do}$$

efluente aumentou em  $7,74^\circ\text{C}$ .

Na Tabela 6 estão relacionados os valores calculados e os obtidos experimentalmente a cada amostragem.

O fato de as temperaturas iniciais das soluções serem distintas ocorreu pois a primeira batelada teve início às 10:00 e a segunda às 14:00.

Tabela 6: Cálculo do aumento da temperatura com o tempo de tratamento.

Tempo (min)	Al			Ferro		
	Exp.	Calc.	Desvio (%)	Exp.	Calc.	Desvio (%)
0	23.6	23.6	0.0	25.9	25.9	0.0
10	24.6	24.9	-1.2	27.2	27.2	0.0
20	26.1	26.2	-0.4	28.2	28.5	-1.0
30	27.9	27.5	1.5	29.3	29.8	-1.7
40	29.3	28.8	1.8	30.1	31.1	-3.3
50	30.1	30.1	0.1	31.6	32.4	-2.5
60	31.8	31.4	1.3	32.7	33.7	-3.0

O desvio entre os valores pode ser atribuído às aproximações feitas e já mencionadas em parágrafos anteriores.

Não houve discrepância significativa entre os eletrodos de alumínio e ferro, pois a potência testada foi a mesma. A diferença será percebida na eficiência de remoção dos parâmetros analisados.

Poucos trabalhos monitoram o aumento da temperatura com o decorrer do tratamento. O que se estuda comumente é a influência da temperatura inicial do efluente na eficiência de remoção e conforme já explicado no item 2.2.16, um aumento de até 60°C favorece a eficácia do tratamento, conforme indicado em CRESPILO; REZENDE (2004).

O trabalho dos autores ANGELIS et al. (1998) cita que nas condições testadas, a temperatura se manteve constante em  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Fazendo os cálculos mostrados para as condições experimentais do artigo, percebe-se que o aumento da temperatura foi de até 1,6°C, valor satisfatoriamente dentro da faixa em que eles afirmaram se manter constante.

#### 4.4. Turbidez

O eletrodo de alumínio foi mais eficiente, pois conseguiu remover 93 % da turbidez inicialmente presente, enquanto que ferro conseguiu apenas 50 %, conforme demonstrado na Figura 25.

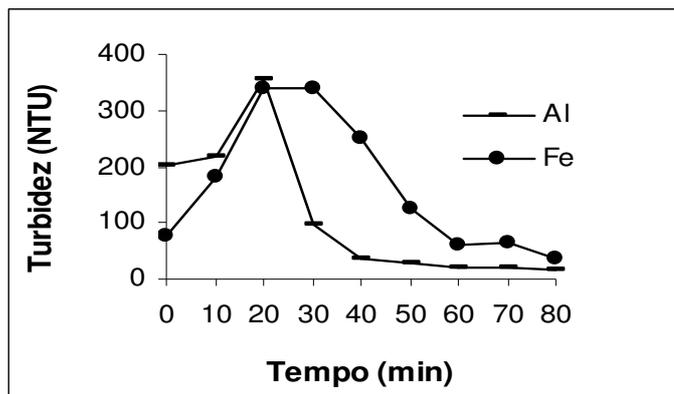


Figura 25: Comportamento da turbidez com o tempo de tratamento.

Ele se apresentou diferente do esperado em processos convencionais de coagulação, pois conforme consta em HOLT et al. (2005) e em HOLT et al. (2002), a turbidez possui normalmente o perfil da Figura 26.

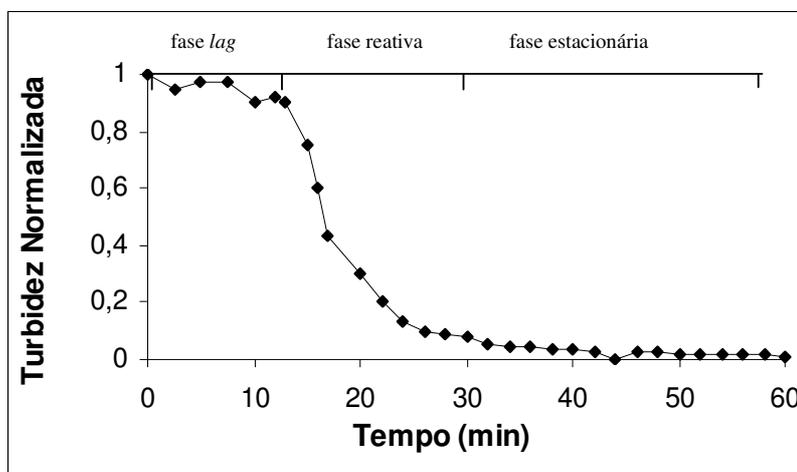


Figura 26: Perfil geral esperado da turbidez em processos convencionais de coagulação (HOLT et al, 2005).

De acordo com a Figura 26, três fases podem ser identificadas, sendo a 1ª denominada fase *lag*, onde pouca ou nenhuma turbidez é removida, em seguida a fase reativa, onde há a remoção de aproximadamente 95% da turbidez e por último a estacionária, onde não há mais alterações significativas no seu valor.

Notam-se pelos resultados que nos primeiros 20 minutos de tratamento a turbidez aumentou 76 % para o eletrodo de alumínio e 350% para o de ferro. Depois deste período, ela começa a ser removida até alcançar valores bastante satisfatórios.

Uma hipótese para este perfil de turbidez pode ser elaborada ao se pensar que no início da oxidação das placas ainda não há a formação de uma quantidade mínima de coagulante necessária para tratar os 20 litros da amostra, pois neste caso, como o coagulante não é adicionado ao sistema de tratamento como ocorre em processos convencionais, mas ele ainda tem que reagir e ser “produzido”, então isto ocorre durante a fase *lag*, cuja duração é de aproximadamente 15 minutos, de acordo com a Figura 26, período semelhante ao obtido pela Figura 25. Neste ínterim, embora haja coagulante sendo formado, a condutividade não aumenta pois, como são liberados íons OH<sup>-</sup> e pelo diagrama de solubilidade tanto do Al(OH)<sub>3</sub> quanto do Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>, à medida que o pH aumenta a solubilidade dos íons em solução diminui.

Nos trabalhos pesquisados, este comportamento da turbidez não foi encontrado, o que pode ser atribuído aos pequenos volumes testados, o que faria com que o pico de turbidez fosse em menores intensidade e período de tempo, daí sua não verificação.

DIMOGLO et al. (2004), ao testarem a eletroflotação com eletrodos de grafite e aço inoxidável, verificaram que a turbidez sempre diminui com o decorrer do tempo de tratamento e com o aumento da densidade de corrente de 5 para 15 mA/cm<sup>2</sup>, sendo seu melhor resultado, redução de 86 %, na condição de 20 minutos com 15 mA/cm<sup>2</sup>.

CRESPILHO et al. (2004) tiveram redução de 93% da turbidez, cujo decaimento foi exponencial, ao tratarem efluente de uma indústria de processamento de coco com eletrodos de alumínio.

#### **4.5. DBO**

A DBO é definida com a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável de uma solução pela ação de microorganismos por um tempo e temperatura específicos.

Pelos resultados obtidos para os diferentes materiais dos eletrodos, verificou-se uma redução de 99 % da DBO para o eletrodo de alumínio e de 84 % para o de ferro.

Os resultados são mostrados na Tabela 7:

Tabela 7: Resultados da DBO

<b>DBO (mg<sub>O2</sub>/l)</b>	<b>Alumínio</b>	<b>Ferro</b>
<b>Inicial</b>	365	31
<b>Final</b>	< 5	< 5

BARRERA-DIAZ et al. (2006) sugerem que toda a matéria coloidal e suspensa pode ser reduzida usando a eletroflotação e à medida que os sólidos são removidos, a cor e a turbidez diminuem, assim como a quantidade de DBO no efluente tratado.

Os autores CHEN et al. (2000) também compararam a eficiência de remoção da DBO para eletrodos de alumínio e ferro. Neste trabalho, foram tratados efluentes de diferentes tipos de restaurantes, cada um com características bem distintas em relação à DBO, DQO e óleos e graxas e em todos estes casos, a eficiência de remoção foi acima de 90%.

Isto demonstra a notável característica do tratamento eletrolítico em remover a DBO.

#### **4.6. DQO**

Conforme ANGELIS et al. (1998), a DQO indica a quantidade de oxigênio que seria consumida através de reações químicas de oxidação dos diversos compostos orgânicos presentes, sem a intervenção de microorganismos. Desta forma, ela fornece uma idéia indireta da quantidade de matéria orgânica presente no efluente eletrolisado. No trabalho deles, a redução foi de aproximadamente 80 %.

Os resultados da remoção da DQO foram bastante satisfatórios, sendo de 96 % para eletrodo de alumínio e de 83% para o de ferro, conforme ilustrado na Figura 27.

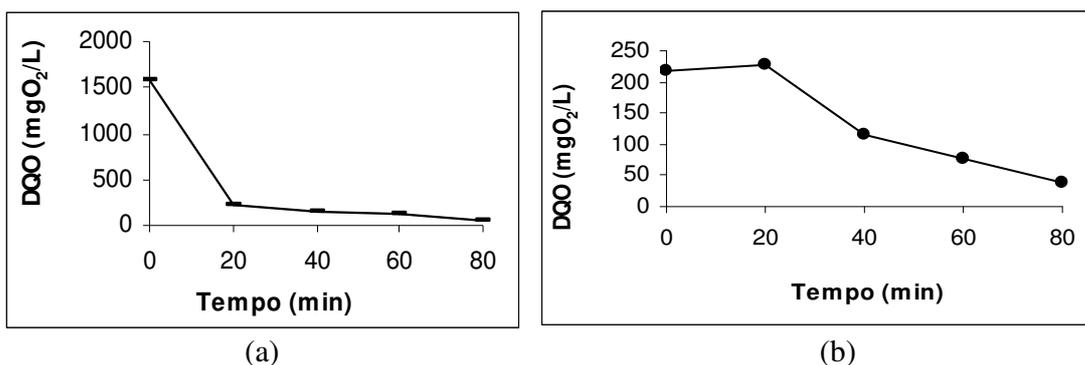


Figura 27: Gráfico representativo do comportamento da DQO: (a) com eletrodo de alumínio e (b) com eletrodo de ferro.

Os autores MURUGANANTHAN et al. (2004) relataram que as reduções de DQO e DBO por eletroflotação poderiam ser atribuídas à remoção dos sólidos suspensos e também devido à precipitação das moléculas orgânicas dissolvidas como compostos organo-metálicos.

Tanto no trabalho de FIGUEIREDO et al. (1993) quanto no dos autores DIMOGLO et al. (2004), a redução da DQO foi mais relevante quando o tempo de retenção do efluente foi aumentado.

No artigo de CHEN et al. (2000), não houve diferença de remoção da DQO para eletrodos de ferro e alumínio, atingindo cerca de 90% de eficiência.

Uma possível fonte de erros abordada por ANGELIS et al. (1998) pode ocorrer na metodologia de realização da DQO, pois nela não se recomenda a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  por eles interferirem no teste oxidando o reagente dicromato de potássio. Para evitar isto, submete-se o efluente a uma intensa agitação para que haja aumento da quantidade de oxigênio dissolvido na solução para que todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  sejam oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme a reação (13).

Embora todos os resultados obtidos no presente trabalho sejam satisfatórios, uma possível justificativa para as diferenças entre eles pode ser abordada em termos das condições experimentais testadas, principalmente o tempo de tratamento, a densidade de corrente aplicada e o tipo de efluente tratado.

#### 4.7. Sólidos Sedimentáveis

As percentagens de remoção ficaram em torno de 98 % para o eletrodo de alumínio e 97 % para o de ferro.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 28.

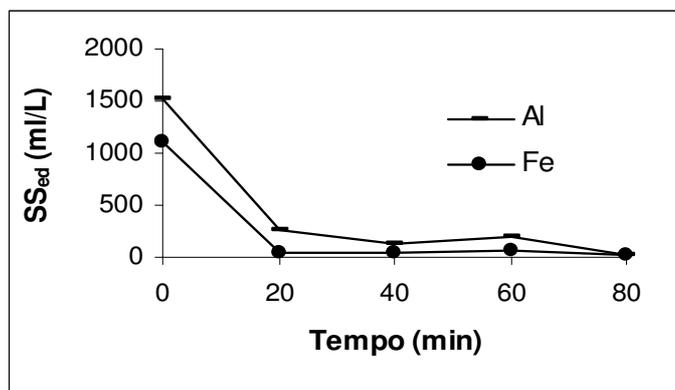


Figura 28: Gráfico representativo do comportamento dos Sólidos Sedimentáveis em função do tempo de tratamento.

Os resultados foram interessantes, pois FIGUEIREDO et al. (1993) conseguiram no máximo 51,8 % de eficiência.

#### 4.8. Cálculo da densidade de corrente

Os valores utilizados neste e nos outros cálculos foram os explicitados no item 4.3, onde se detalharam os valores da tensão utilizada, da corrente aplicada, a potência testada, a massa do efluente e o tempo total de eletrólise. Vale ressaltar que, conforme mostram as Figuras 12 e 13, na colméia de alumínio há 5 anodos e na de ferro, 4, sendo a área de cada anodo de 142 cm<sup>2</sup>.

De acordo com a equação (8):

Para eletrodo de alumínio:

$$\delta = \frac{12}{5,0,0142} = 169,01 \frac{A}{m^2}$$

Para eletrodo de ferro:

$$\delta = \frac{12}{4,0,0142} = 211,27 \frac{A}{m^2}$$

Este tema é bastante controverso entre os pesquisadores.

DANESHVAR et al. (2003) mostraram que a remoção de um tipo de corante aumentou significativamente, de 40 para 95 %, com o acréscimo da densidade de corrente de 10 para 30 A/m<sup>2</sup>, e a DQO diminuiu de 175 para 30 mg/L. Ou seja, neste caso, a densidade de corrente se mostrou eficiente no tratamento do efluente.

DANESHVAR et al. (2004) também concluíram que o acréscimo da densidade de corrente de 40 para 60 A/m<sup>2</sup> aumentou a eficiência de remoção da cor de 52,10 para 91,12 %. Isto foi justificado pelo fato da intensificação da densidade de corrente provocar maior eficiência de produção de íons no anodo e no catodo.

KOBYA et al. (2006) verificaram que o aumento da densidade de corrente de 25 para 100 A/m<sup>2</sup> alterou significativamente a eficiência de remoção da descoloração de 60 % para 96 %, porém para valores de 100 até 250 A/m<sup>2</sup> a eficiência se manteve constante.

Já para os autores CHEN et al. (2000), a densidade de corrente quase não afetou as remoções de DQO e óleos e graxas, embora ela tenha sido variada de 12,50 a 108,9 A/m<sup>2</sup> em uma densidade de carga fixa de 6,63 F/m<sup>3</sup>. Isto, de acordo com o autor, indica que não é a densidade de corrente mas sim a de carga que realmente afeta a eficiência do tratamento.

Porém, o acréscimo na densidade de corrente favoreceu o tempo de tratamento, que diminuiu de 60 para 6,5 minutos.

Nesta dissertação, não há como afirmar como a densidade de corrente influenciou no processo, pois não houve variação dela durante o tratamento.

#### 4.9. Cálculo da densidade de carga

Tanto para o eletrodo de alumínio quanto para o de ferro, a densidade de carga foi calculada de acordo com a equação (9):

$$C_F = \frac{12 \cdot 3600}{96500 \cdot 0,020} = 22,38 \frac{F}{m^3}$$

KUMAR et al. (2004) relataram no trabalho que a remoção do arsênio foi intensificada pelo aumento da dosagem de ferro, que é consequência do acréscimo na densidade de carga. O resultado atingido foi a redução de 90 % do arsênio para densidade de carga de 60 C/L ou 0,62 F/m<sup>3</sup>.

Eles ainda relatam que a densidade de carga parece ser um índice adequado para a comparação de diferentes resultados experimentais e também pode servir de parâmetro de projeto para a eletrofloculação.

Porém, de acordo com GAO et al.(2005), uma alta densidade de carga acarreta um alto consumo de energia.

DEN; HUANG (2005) testaram diversos valores de densidade de carga e analisaram a resposta do sistema em termos de remoção da turbidez. Concluiu-se que variando de 0 a 18 F/m<sup>3</sup>, ela foi de até 95 %, conforme ilustra a Figura 29.

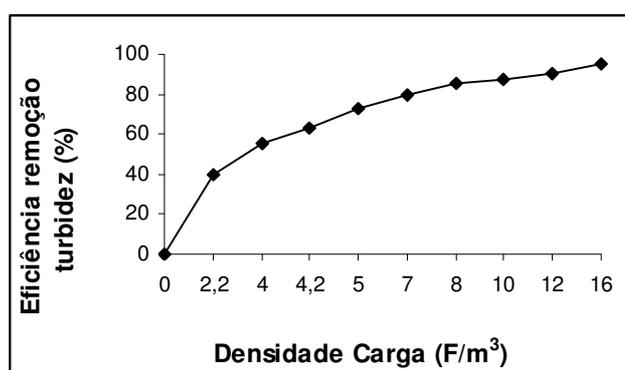


Figura 29: Dependência da eficiência de remoção da turbidez com a densidade de carga para efluente com alta turbidez (DEN; HUANG, 2005).

#### 4.10. Cálculo da tensão elétrica necessária

De acordo com a equação (7), tem-se:

Para estes cálculos foram considerados o espaçamento dos eletrodos em 1,5 cm, a condutividade inicial da solução mostrada nas Tabelas 4 e 5 e o valor da densidade de corrente já calculado anteriormente.

Para eletrodo de alumínio:

$$U = \frac{169,01.0,015}{0,151}$$

$$U = 16,79V$$

Para eletrodo de ferro:

$$U = \frac{211,27.0,015}{0,1601}$$

$$U = 19,79V$$

Estes valores representam a tensão necessária para se aplicar uma determinada corrente.

Nos dois experimentos foram utilizadas tensões elétricas de 15 V, pois era o valor máximo que a fonte fornecia.

#### **4.11. Cálculo do consumo de energia**

Conforme a Equação (3), pode-se calcular a energia consumida durante o tratamento eletrolítico.

Como as condições experimentais foram as mesmas, então o resultado abaixo vale para os dois materiais utilizados.

$$C_{en} = \frac{U.i.t}{V} = \frac{15.12.1}{0,020} = 9000 \frac{W.h}{m^3} = 9,0 \frac{kW.h}{m^3}$$

De acordo com o trabalho de KOBYA et al. (2006), um aumento de 25 para 300 A/m<sup>2</sup> na densidade de corrente eleva o consumo de energia de 1,5 para 41 kWh/m<sup>3</sup> e o consumo do eletrodo de 0,2 para 1,6 kg<sub>Al</sub>/m<sup>3</sup>.

Ainda citando este trabalho, os autores relacionaram o aumento do consumo de energia com o tempo de residência do efluente e verifica-se, pela Figura 30, que, quanto

maior for o tempo de eletrólise, maior será o consumo de energia, sendo que esta relação é praticamente linear, conforme já esperado pela equação (3).

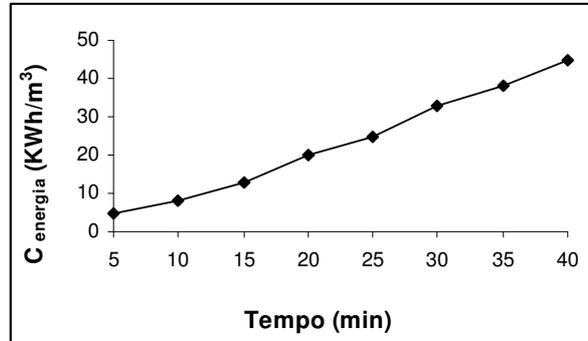


Figura 30: Efeito do tempo de retenção no consumo de energia (KOBYA et al., 2006).

#### 4.12. Cálculo do desgaste dos eletrodos

De acordo com a Equação (1), pode-se calcular a quantidade máxima do material do eletrodo que foi consumida durante a eletrólise.

É necessário especificar que a massa molar do alumínio é de 27 g/mol, com número de oxidação 3 e a massa molar do ferro é 56 g/mol, com número de oxidação 2.

Para eletrodo de alumínio:

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z} = \frac{12.3600.27}{96500.3} = 4,0g$$

Para eletrodo de ferro:

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z} = \frac{12.3600.56}{96500.2} = 12,5g$$

A diferença entre estes valores refere-se às características distintas do ferro e do alumínio, como a massa molar e a valência de cada elemento.

Pela equação (1), verifica-se que quanto maior a corrente aplicada, maior será o desgaste do eletrodo.

Para se ter uma melhor idéia prática do consumo do eletrodo, pode-se dividir o valor encontrado na equação acima, pelo volume de efluente tratado:

Para eletrodo de alumínio:

$$\frac{4,0}{0,020} \frac{g}{m^3} = 200,0 mg_{Al} / L$$

Para eletrodo de ferro:

$$\frac{12,5}{0,020} \frac{g}{m^3} = 625,0 mg_{Fe} / L$$

Ou seja, cada 1 L de efluente tratado nas condições experimentais de cálculo, consumiria 200,0 mg do eletrodo de alumínio ou 625,0 mg do eletrodo de ferro.

Deve-se ressaltar que das quantidades totais teóricas de alumínio e ferro liberadas para o efluente, grande parte será utilizada para a produção do coagulante e o restante permanecerá na solução como uma quantidade residual. Como nesta dissertação não houve o acompanhamento da quantidade destes metais na solução, não há como afirmar ou estimar a quantidade final de alumínio e ferro em cada solução.

Os autores BARRERA-DÍAZ et al. (2006) testaram a aplicação de 2 A por 40 minutos com eletrodo de alumínio e obtiveram um consumo de 0,44 g do eletrodo, valor este calculado exatamente com a Equação (1).

#### **4.13. Cálculo da durabilidade do eletrodo**

De acordo com a Equação (2), pode-se calcular o tempo de duração do eletrodo, admitindo que não haverá passivação antes do seu desgaste total.

A massa inicial da colméia de alumínio testada foi de 1500g e o equivalente eletroquímico deste material é 0,335 g/Ah. Já a colméia de ferro tinha massa inicial de 4000 g com material de equivalente eletroquímico 1,040 g/Ah.

Para eletrodo de alumínio:

$$t = \frac{M_{colméiaAl}}{\alpha_{Al} \cdot i}$$

$$t = \frac{1500}{0,335.12}$$

$$t = 373h$$

Para eletrodo de ferro:

$$t = \frac{M_{\text{colméiaFe}}}{\alpha_{\text{Fe}} \cdot i}$$

$$t = \frac{4000}{1,040.12}$$

$$t = 320h$$

A divergência entre estes valores encontrados e o esperado pela literatura, conforme explicado no item 2.2.3, deve-se ao fato de, neste caso, a colméia de ferro possuir um anodo e um catodo a menos do que a colméia de alumínio, ou seja, a consideração de volumes iguais não foi obedecida, por isso, a diferença entre os valores.

Este assunto é pouco abordado pelos pesquisadores, por isso a dificuldade em ter dados para comparação e discussão dos resultados.

#### 4.14. Cálculo da quantidade de gases produzidos

Calculou-se teoricamente a quantidade de gases hidrogênio e oxigênio produzidos durante a aplicação da corrente no sistema de tratamento utilizando a equação (2) já citada.

$$M_{\text{gás}} = \alpha_{\text{gás}} \cdot i \cdot t$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = 0,037 \text{ g/A.h}$$

$$\alpha_{\text{O}_2} = 0,299 \text{ g/A.h}$$

$i$  = corrente aplicada, A

$t$  = tempo de eletrólise, h

$$\gamma_{\text{H}_2} = 0,090 \text{ g/L na CNTP}$$

$$\gamma_{O_2} = 1,429 \text{ g/L na CNTP}$$

Para o eletrodo de alumínio tem-se:

*Gás Hidrogênio:*

$$M_{H_2} = 0,037.12. \frac{60}{60}$$

$M_{H_2} = 0,44 \text{ g}$  esta é a quantidade mássica de gás hidrogênio produzido.

Em volume, isto representa:

$$V_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{\gamma_{H_2}} = \frac{0,44}{0,090} = 4,9L$$

Considerando que parte deste gás ficará dissolvida na solução e que o efluente em tratamento possui a mesma capacidade de dissolução da água, que é  $C_s (H_2, 30^\circ C) = 17 \text{ mL gás/L água}$ , tem-se:

17 mL  $H_2$  - 1 L água

x - 20 L efluente

x = 340 mL de gás hidrogênio ficarão dissolvidos no efluente.

Assim, a diferença entre estes valores encontrados representará o volume de gás responsável pela flotação das impurezas.

$$4,9 - 0,34 = 4,56 \text{ L } H_2 \text{ irão flotar}$$

*Gás oxigênio:*

$$M_{O_2} = \alpha_{O_2} . i . t$$

$$M_{O_2} = 0,299.12. \frac{60}{60}$$

$M_{O_2} = 3,59 \text{ g}$  esta é a quantidade mássica de oxigênio produzido. Em volume, isto representa:

$$V_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{\gamma_{O_2}} = \frac{3,59}{1,429} = 2,51L$$

Continuando com as considerações feitas no cálculo anterior, tem-se:

$$C_s (\text{O}_2, 30^\circ \text{C}) = 26,7 \text{ mL gás/L água}$$

$$26,7 \text{ mL O}_2 \text{ --- } 1 \text{ L água}$$

$$x \text{ --- } 20 \text{ L efluente}$$

$x = 534 \text{ mL}$  de  $\text{O}_2$  ficarão dissolvidos na solução.

Portanto, a diferença entre estes resultados significa o volume que ficará em suspensão:

$$2,51 - 0,534 = 1,98 \text{ L de O}_2$$

Verifica-se pela estequiometria das reações (2), (3) e (4), que a proporção entre os volumes produzidos de hidrogênio e oxigênio é de 2:1 respectivamente, valor também obtido nestes cálculos, pois a relação entre eles foi de  $\frac{4,9LH_2}{2,51LO_2} = 1,95$ .

Para o eletrodo de ferro tem-se:

*Gás hidrogênio*

$$M_{H_2} = 0,037.12. \frac{60}{60}$$

$M_{H_2} = 0,44 \text{ g}$  esta é a quantidade mássica de gás hidrogênio produzido.

Em volume isto representa:

$$V_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{\gamma_{H_2}} = \frac{0,44}{0,090} = 4,9L$$

Considerando que parte deste gás ficará dissolvida na solução e que o efluente em tratamento possui a mesma capacidade de dissolução da água, que é  $C_s (\text{H}_2, 30^\circ \text{C}) = 17 \text{ mL gás/L água}$ , tem-se:

$$17 \text{ mL H}_2 \text{ - } 1 \text{ L água}$$

$$x \text{ - } 20 \text{ L efluente}$$

$x = 340 \text{ mL}$  de gás hidrogênio ficarão dissolvidos no efluente.

Assim, a diferença entre estes valores calculados representará o volume de gás responsável pela flotação das impurezas.

$4,9 - 0,34 = 4,56 \text{ L H}_2$  irão flotar

*Gás oxigênio:*

$$M_{O_2} = \alpha_{O_2} \cdot i \cdot t$$

$$M_{O_2} = 0,299 \cdot 12 \cdot \frac{60}{60}$$

$M_{O_2} = 3,59 \text{ g}$  esta é a quantidade mássica de oxigênio produzido. Em volume, isto representa:

$$V_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{\gamma_{O_2}} = \frac{3,59}{1,429} = 2,51 \text{ L}$$

Continuando com as considerações feitas no cálculo anterior, tem-se:

Cs ( $O_2$ ,  $30^\circ \text{ C}$ ) = 26,7 mL gás/L água

26,7 mL  $O_2$  \_\_\_ 1 L água

x \_\_\_ 20 L efluente

$x = 534 \text{ mL}$  de  $O_2$  ficarão dissolvidos na solução.

Portanto, a diferença entre estes resultados significa o volume que ficará em suspensão:

$2,51 - 0,534 = 1,98 \text{ L}$  de  $O_2$

Verifica-se pela estequiometria das reações (4) e (9) que a proporção entre os volumes produzidos de hidrogênio e oxigênio é de 2:1 respectivamente, valor também obtido nos cálculos, pois a relação entre eles foi de  $\frac{4,9 \text{ L H}_2}{2,51 \text{ L O}_2} = 1,95$ .

Vale ressaltar que o gás hidrogênio é altamente inflamável, pois seu valor de limite inferior de inflamabilidade (LII) no ar é de 4% em volume. Este parâmetro indica a concentração mínima de gás que quando misturada ao ar atmosférico, é capaz de provocar a combustão do produto a partir do contato com uma fonte de ignição. Os valores de concentração de gás abaixo do LII não são combustíveis, pois nesta condição tem-se excesso de oxigênio e pequena quantidade do produto para a queima. Esta condição é chamada comumente de "mistura pobre" (CETESB, [200-]).

Já o limite superior de inflamabilidade (LSI) do gás hidrogênio no ar é de 75 % em volume. Este valor representa a máxima concentração de gás que misturada ao ar atmosférico é capaz de provocar a combustão do produto quando submetido a uma fonte de ignição. Concentrações cujos valores são superiores ao LSI não são combustíveis, pois neste caso há excesso de produto e pequena quantidade de oxigênio para que a combustão ocorra. Esta condição é denominada comumente de “mistura rica” (CETESB, [200-]).

Desta forma, conclui-se que os gases combustíveis ou vapores só queimam quando sua percentagem, em volume, estiver entre os limites inferior e superior de inflamabilidade. Esta condição é denominada de “mistura ideal” (CETESB, [200-]).

Para o gás oxigênio, os limites inferior e superior de inflamabilidade não são aplicáveis.

Por dificuldades operacionais, não foi possível medir experimentalmente os volumes calculados.

Pelo fato de estes itens não terem sido abordados nos trabalhos pesquisados, não foi possível fazer uma discussão destes resultados. A mesma limitação ocorreu com o próximo item.

#### **4.15. Cálculo da velocidade de ascensão das bolhas**

De acordo com o item 2.2.18, pode-se calcular a velocidade de ascensão das bolhas geradas no processo, pela equação (12), e conforme já explicado neste item, a velocidade independe do tipo do gás e do material do eletrodo, quando as mesmas condições experimentais forem aplicadas. De acordo com WIENDL (1998), o diâmetro média das bolhas produzidas na eletroflotação é de  $100 \times 10^{-6}$  m.

$$V_{B(O_2, 30^\circ C)} = \frac{9,8 \cdot (101,5311 - 0,1310)}{18,84 \cdot 10^{-6}} \cdot (100 \cdot 10^{-6})^2 = 0,0066 \text{ m/s}$$

$$V_{B(O_2, 30^\circ C)} = 0,66 \text{ cm/s}$$

Com este valor, pode-se estimar o tempo de subida das bolhas.

Considerando a altura do reator de 27 cm.

$$t' = \frac{27}{0,66} = 41s$$

Praticamente os mesmos resultados são obtidos para os cálculos referentes ao gás hidrogênio, conforme já detalhado no item 2.2.18.

#### 4.16. Cálculo do Custo de Operação.

De acordo com a Equação 5, pode-se calcular o custo de operação do reator em batelada, tanto para o eletrodo de alumínio quanto para o de ferro.

Deve-se ressaltar que este sistema não está otimizado, logo, o custo se apresentará superior ao valor obtido após modificações e otimizações.

Conforme já explicado no item 2.2.7, considerar-se-ão somente os custos com o desgaste do eletrodo e o consumo de energia, que representam 80 % do valor total.

$$\text{Custo de operação} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{eletrodo}}$$

Sendo:

$$a = \text{custo de energia} = 0,29499 \text{ R\$/kWh}$$

$$b = \text{custo mássico da placa} = 21,6 \text{ R\$/kg}_{\text{Al}} \text{ ou } 0,3028 \text{ R\$/kg}_{\text{eletrodo Fe}}$$

$$C_{\text{energia}} = \text{consumo de energia, kWh/m}^3$$

$$C_{\text{eletrodo}} = \text{consumo do eletrodo, kg/ m}^3$$

##### Para eletrodo de Al

$$\text{Custo de operação} = 0,29499 \cdot 9 + 21,6 \cdot 4,03/(1000 \cdot 0,02)$$

$$\text{Custo de operação} = 7,01 \text{ R\$/m}^3$$

##### Para eletrodo de Fe

$$\text{Custo de operação} = 0,29499 \cdot 9 + 0,3028 \cdot 12,53/(1000 \cdot 0,02)$$

$$\text{Custo de operação} = 2,84 \text{ R\$/m}^3$$

## 5. CONCLUSÕES

Apesar das características deste efluente variarem com o decorrer do dia, a eletrofloculação se mostrou realmente eficaz no tratamento dele, tanto em termos de eficiência da DQO, DBO, Sólidos Sedimentáveis e turbidez quanto em tempo de tratamento, que foi de aproximadamente 80 minutos, tempo este bastante inferior ao atualmente necessário de acordo com o fluxograma da empresa.

O eletrodo de alumínio foi mais eficaz que o de ferro, pois aquele reduziu a turbidez em 93%, os Sólidos Sedimentáveis em 98%, a DBO em 99 %, a DQO em 96 %, a condutividade em 26%, a temperatura em 33% e o pH aumentou de 7,32 para 9,42. Enquanto que o de ferro aumentou o pH de 7,31 para 10,13, a temperatura em 29%, a turbidez diminui apenas 50%, a DQO 83%, a DBO 84%, os Sólidos Sedimentáveis 97% e a condutividade 6,8 %. Além do fato de o efluente resultante do tratamento com alumínio não ter apresentado cor residual, como ocorreu com o ferro, que no final tinha uma coloração amarela bastante forte. Esta maior eficácia do eletrodo de alumínio pode estar relacionada com uma superior capacidade de adsorção do hidróxido de alumínio em relação aos hidróxidos de ferro (II) e (III).

Em relação aos cálculos feitos, observa-se que o custo de operação do sistema de alumínio está elevado e por isso, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para que se façam otimizações a fim de tornar esta técnica comercialmente competitiva. Também se deve averiguar com muita cautela a questão da geração dos gases, pois em uma escala industrial, isto pode representar um substancial risco, pelo fato de se estar lidando com hidrogênio, oxigênio, aumento de temperatura e fonte de ignição.

Apesar da eletroflotação ser pesquisada há bastante tempo, ela ainda não atingiu um grau suficiente de desenvolvimento para que haja estímulo à sua aplicação prática, argumento este que justifica uma intensificação das pesquisas acerca deste tema.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar os eletrodos de alumínio e ferro com diferentes valores de corrente elétrica, geometrias e fazer a inversão periódica de polaridade.
- Fazer uma caracterização da espuma gerada e estudar maneiras de reaproveitá-la.
- Testar o sistema com um agitador.
- Testar o arranjo bipolar e verificar as diferenças que possam surgir em termos de qualidade final do efluente e na avaliação energética.
- Desenvolver um método de previsão do tempo de passivação dos eletrodos, pois a durabilidade calculada neste trabalho é fictícia, pois certamente haverá imobilização antes do seu consumo total.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANGELIS, D. F. ; CORSO, C. R. ; BIDOIA, E. D. ; MORAES, P. B. ; DOMINGOS, R. N. ; FILHO, R. C. R. Eletrólise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Quím. Nova*, n.21, v.1, 1998.
2. APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1992.
3. BARRERA-DÍAZ, C. , MORALES, G. R. , CÓRDOBA, L. A. , SILVA, T. P., BILYEU, B. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.45, p.34-38 , 2006 .
4. BUZZINI, ANDRÉA PAULA. *Avaliação preliminar de um sistema de eletroflotação para remoção de cor de indústrias de papel e celulose*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995. 175 p. Dissertação (Mestrado).
5. CAÑIZARES, P. , CARMONA, M. , LOBATO, J. , MARTÍNEZ, F. , RODRIGO, M. A . Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem.* 44, p. 4178-4185, 2005.
6. CASQUEIRA, R. G. , TOREM, M. L. , KOHLER, H. M. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Miner. Eng.*, v.19, n.13, p.1388-1392, november 2006.

7. CETESB, Líquidos Inflamáveis, São Paulo, [200-], disponível em [www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/aspectos/aspectos\\_perigos\\_inflamavel.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/aspectos/aspectos_perigos_inflamavel.asp). Acesso em 10 outubro 2006.
8. CETESB. *Diagnóstico da Situação Atual das Estações Eletrolíticas de Tratamento de Esgoto*. São Paulo: CETESB, 1989, 88p.
9. CHEN, X. , CHEN, G. , YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, n. 19, p.65-76 , 2000.
10. CRESPILO, F. N. , SANTANA, C. G. , REZENDE, M. O. O . Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v.27, n.3, p.387-392, 2004.
11. CRESPILO, F. N., REZENDE, M. O O . *Eletroflotação: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Ed. Rima, 2004, 85 p.
12. DANESHVAR, N. , SORKHABI, A. H. , TIZPAR, A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.* 31, p. 153-162, 2003.
13. DANESHVAR, N. ; OLADGARAGOZE, A. ; DJAFARZADEH, N. ; Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.*, B129 , p.116-122, 2006.
14. DANESHVAR, N., SORKHABI, H. A. , KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, B112, 55-62, 2004.

15. DELGADILLO, SERGIO ALEJANDRO MARTINEZ. *Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 172 p. Tese (Doutorado).
16. DEN, W. , HUANG, C. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 254, p.81-89, 2005.
17. DIMOGLO, A , AKBULUT, H. Y. , CIHAN, F. , KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technol. Environ. Policy*, 6, p.288-295, 2004.
18. DONINI, J. C. , KAN, J. , SZYNKARCZUK, J. , HASSAN, T. A. Operational cost of electrocoagulation. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, p. 1007-1012, 1994.
19. ESCOBAR, C. , SALAZAR, C. S. , TORAL, M. I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J. Environ. Manage.*, v.81, n.4, p.384-391, december 2006.
20. FIGUEIREDO, R. F. , FADINI, P. S. , NETO, N. L. C. A Eletrólise e o Tratamento de Esgotos. *Bio*, v.5, n. 4, p. 59-63, 1993.
21. GAO, P. ; CHEN, X. ; SHGEN, F. ;CHEN,G. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Sep. Purif. Technol.*, n. 43, p. 117-123, 2005.

22. GE, J., QU, J., LEI, P., LIU, H. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 36, p.33-39, 2004.
23. GIACON, RINALDO LUÍS. *Tratamento das Águas Residuárias da Industrialização de Frutas Cítricas pelo Processo Eletrolítico*. Campinas-SP.:Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas ,1993. 189 p. Dissertação (Mestrado).
24. GOLDBERGER, A. K. , HRIDAYA, N. , SAMANTA, A. N. , RAY, S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater. B* 127, p. 134-140, 2005.
25. GONÇALVES, M. M. A Eletrocoagulação na Depuração dos Esgotos e da Água Bruta. *Boletim da Construção*, n.10, p. 13-16, agosto1985.
26. HEMKEMEIER, MARCELO. *Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 249 p. Tese (Doutorado).
27. HOLT, P. K. , BARTON, G. W. , MITCHELL, C. A The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere*, 59, p. 355-367, 2005.
28. HOLT, P. K., BARTON, G. W., WARK, M., MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211, p. 233-248, 2002.
29. HU, C. Y. ; LO, S. L. ; KUAN, W. H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation(EC) process using aluminum electrodes. *Water Res.*, n. 37, p. 4513-4523, 2003.

30. ILL'IN , V. I., KOLESNIKOV, V. A . Electroflotation purification of radioactive waste waters. *At. Energy*, v. 91, n. 1, p.551-554, 2001.
31. IRDEMEZ, S. ; DEMIRCIOGLU, N. ; YILDIZ,Y. S. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *J. Hazard. Mater.* , v.137, n.2, p.1231-1235, 21 september 2006.
32. KOBYA, M. , CAN, O T. , BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.* B100 p. 163–178, 2003.
33. KOBYA, M. ; HIZ, H. ; SENTURK, E. ; AYDINER,C. ; DEMIRBAS, E. ; Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, n. 190, p. 201-211, 2006.
34. KUMAR, P. R. , CHAUDHARI, S. , KHILAR, K. C. , MAHAJAN, S. P. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, n. 55 , p.1245-1252 , 2004.
35. LARUE, O. , VOROBIEV, E. , VU, C. , DURAND, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep. Purif. Technol.* 31 , p.177-192 , 2003.
36. LEITÃO, RENATO CARRHÁ. *Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1991. 173 p. Dissertação (Mestrado).
37. MANSOUR, L. B. , CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *J. Appl. Electrochem.*, v.36, n.5, may 2006.

38. MODIRSHALA, N. , BEHNAJADY, M. A. , KOOSHAIAN, S. Investigation of the effect of different electrode of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes Pigm.*, 74, 2 , p. 249-257, 2007.
39. 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. Hazard. Mater.* v.114, p.199-210, outubro 2004.
40. MOLLAH, M. Y., SCHENNACH, R., PARGA, J., COCKE,D. L. Electrocoagulation – science and applications. *J. Hazard. Mater.* B (84), p. 29-41, 2001.
41. MONTE ALEGRE, R. , DELGADILLO, S. A. M. Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo– parte I. *Revista DEA/SABESP* n.171, p.9-13, mai/jun 1993.
42. MURUGANANTHAN, M. , RAJU, G. B. , PRABHAKAR, S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Sep. Purif. Technol.*, 40, p.69-75, 2004.
43. POON, C. P. C. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, 35, p.159-170, 1997.
44. PRETORIUS, W. A. LOHANNES, W. G. & LEMPert, G. G. Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement. *Water SA*, 17 (02) p.133-138, 1991.
45. RUBACH, S. ; SAUR, I. F. Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filt. Sep.*, p.877-882, october 1997.

46. SHEN, F. , CHEN, X. ,GAO, P. , CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride íons from industrial wastewater. *Chem. Eng. Sci.*, n. 58, p.987-993 , 2003.
47. TOREM, M. L. ; CUNHA, F. O. ; CASQUEIRA, R. G. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. *Saneamento Ambiental*, n. 85, p. 46-51, março/abril 2002.
48. UNICAMP, Escritório Técnico de Obras, Tratamento de Esgotos – processo eletrolítico. Campinas, 1986, 6p. (Ele foi obtido da biblioteca da CETESB).
49. WIENDL,W. G. *Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários*. Rio de Janeiro: ABES , 1998 , 367 p.

## 8. APÊNDICE

### Eletrodo de alumínio

#### Dados iniciais básicos

$m_0$ colméia	1.500	g
U	15	V
i	12	A
t	3600	s
V	0,02	m <sup>3</sup>
h reator	0,27	m
n	5	anodos
k	0,151	S/m
A <sub>eletrodo</sub>	0,0142	m <sup>2</sup>
A <sub>total</sub>	0,071	m <sup>2</sup>
d	0,015	m
D	0,0001	m
T <sub>0</sub>	23,6	°C

#### Constantes

z	3	-
M	27	g/mol
F	96.500	C/mol
g	9,8	m/s <sup>2</sup>
$\alpha$	0,335	g/(A.h)

#### Dados H<sub>2</sub>O

$\mu$	0,000084	kg.s/m <sup>2</sup>
$\Upsilon$	101,5311	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

#### Dados O<sub>2</sub>

D bolha	0,0001	m
$\alpha$	0,299	g/A.h
$\rho$	1,429	g/L
Cs	26,7	mL <sub>gás</sub> /L <sub>água</sub>
$\Upsilon$	0,131	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

#### Dados H<sub>2</sub>

D bolha	0,0001	m
$\alpha$	0,037	g/A.h
$\rho$	0,090	g/L
Cs	17	mL <sub>gás</sub> /L <sub>água</sub>
$\Upsilon$	0,06355	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

#### Dados sobre custo de operação

a	0,29499	R\$/kWh
b	21,6	R\$/kg <sub>Al</sub>

#### Potência do reator

P	180	W
---	-----	---

#### Densidade de corrente

$\delta$	169,01	A/m <sup>2</sup>
----------	--------	------------------

#### Densidade de carga

C <sub>F</sub>	22,38	F/m <sup>3</sup>
----------------	-------	------------------

#### Tensão necessária

U	16,79	V
---	-------	---

#### Consumo do eletrodo

C <sub>eletrodo</sub>	4,03	g
-----------------------	------	---

#### Tempo de desgaste do eletrodo

t	373,13	h
	15,55	dias

#### Consumo de energia

C <sub>energia</sub>	9,00	kWh/m <sup>3</sup>
----------------------	------	--------------------

#### Quantidade de O<sub>2</sub> produzida

M O <sub>2</sub>	3,59	g
V O <sub>2</sub>	2,51	L
V <sub>dissolv.</sub> O <sub>2</sub>	534,00	mL
V flotar	1,98	L

#### Quantidade de H<sub>2</sub> produzida

M H <sub>2</sub>	0,44	g
V H <sub>2</sub>	4,93	L
V <sub>dissolv.</sub> H <sub>2</sub>	340	mL
V flotar	4,59	L

#### Veloc. de ascensão das bolhas

V <sub>B</sub>	0,0066	m/s
	0,66	cm/s

#### Tempo de subida das bolhas

t	41,08	s
---	-------	---

#### Aumento da temperatura

T	7,78	°C
T <sub>final efluente</sub>	31,38	°C

#### Custo de operação

C <sub>operação</sub>	7,01	R\$/m <sup>3</sup> <sub>efluente</sub>
-----------------------	------	--

## Eletrodo de Fe

### Dados iniciais básicos

$m_0$ colméia	4.000	g
U	15	V
i	12	A
t	3600	s
V	0,02	m <sup>3</sup>
h reator	0,27	m
n	4	anodos
k	0,1601	S/m
$A_{\text{eletrodo}}$	0,0142	m <sup>2</sup>
$A_{\text{total}}$	0,0568	m <sup>2</sup>
d	0,015	m
D	0,0001	m
$T_0$	25,9	°C

### Constantes

z	2	-
M	56	g/mol
F	96.500	C/mol
g	9,8	m/s <sup>2</sup>
$\alpha$	1,04	g/Ah

### Dados H<sub>2</sub>O

$\mu$	0,000084	kg.s/m <sup>2</sup>
$\Upsilon$	101,5311	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

### Dados O<sub>2</sub>

D bolha	0,0001	m
$\alpha$	0,299	g/A.h
$\rho$	1,429	g/L
Cs	26,7	mL <sub>gás</sub> /L <sub>água</sub>
$\Upsilon$	0,131	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

### Dados H<sub>2</sub>

D bolha	0,0001	m
$\alpha$	0,037	g/A.h
$\rho$	0,09	g/L
Cs	17	mL <sub>gás</sub> /L <sub>água</sub>
$\Upsilon$	0,06355	kg.s <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

### Dados sobre custo de operação

a	0,29499	R\$/kWh
b	0,3028	R\$/kg <sub>Fe</sub>

### Potência do reator

P	180	W
---	-----	---

### Densidade de corrente

$\delta$	211,27	A/m <sup>2</sup>
----------	--------	------------------

### Densidade de carga

$C_F$	22,38	F/m <sup>3</sup>
-------	-------	------------------

### Tensão necessária

U	19,79	V
---	-------	---

### Consumo do eletrodo

$C_{\text{eletrodo}}$	12,53	g
-----------------------	-------	---

### Tempo de desgaste do eletrodo

t	320,51	h
	13,35	dias

### Consumo de energia

$C_{\text{energia}}$	9,00	kWh/m <sup>3</sup>
----------------------	------	--------------------

### Quantidade de O<sub>2</sub> produzida

M O <sub>2</sub>	3,59	g
V O <sub>2</sub>	2,51	L
V <sub>dissolv.</sub> O <sub>2</sub>	534,00	mL
V flotar	1,98	L

### Quantidade de H<sub>2</sub> produzida

M H <sub>2</sub>	0,44	g
V H <sub>2</sub>	4,93	L
V <sub>dissolv.</sub> H <sub>2</sub>	340	mL
V flotar	4,59	L

### Veloc. de ascensão das bolhas

V <sub>B</sub>	0,0066	m/s
	0,66	cm/s

### Tempo de subida das bolhas

t	41,08	s
---	-------	---

### Aumento da temperatura

T	7,78	°C
T <sub>final efluente</sub>	33,68	°C

### Custo de operação

$C_{\text{operação}}$	2,84	R\$/m <sup>3</sup> <sub>efluente</sub>
-----------------------	------	--

Resultados adicionais de turbidez, pH e condutividade foram obtidos com a colméia de alumínio, mediante aplicação de correntes de 8 A e 11 A, conforme constam a seguir. Foram obtidos os mesmos padrões de comportamento dos resultados mostrados no item Resultados e Discussões.

