

OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO POR MEIO DE REDUÇÃO DE DQO UTILIZANDO ELETRODOS DE AÇO CARBONO AVALIANDO REDUÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DA MATÉRIA ORGÂNICA

L. G.C. MAIA¹, T.C.PARENTE², E.F.ABDALA NETO¹, J.E.C.ALEXANDRE¹, R. STEFANUTTI¹
e R.F.NASCIMENTO²

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica

E-mail para contato: lianageisa@hotmail.com

RESUMO – O emprego de técnicas que utilizam reatores eletroquímicos apresentam resultados bastante promissores para o tratamento de vários tipos de efluente, devido à ocorrência simultânea dos processos de coagulação, floculação, flotação e sedimentação, além de facilitar a automação da unidade de tratamento. Este trabalho propõe desenvolver uma tecnologia de eletrocoagulação/flotação (ECF) para o pós-tratamento de efluentes sanitários. Investigou-se a aplicação da ECF com eletrodos confeccionados em liga de aço carbono no tratamento do efluente da lagoa de estabilização. Foram conduzidos testes em células eletrolíticas utilizando 2,6L de efluente, operando em batelada, variando-se pH inicial, velocidade de agitação e concentração de eletrólito. Com base na remoção de DQO, foram determinadas configurações ótimas de operação, pH inicial de 7,91, velocidade de agitação de 210 rpm e concentração de eletrólito de 0,5049 mg/L de NaCl e tempo de detenção (TDH) de 10 min. Obteve-se DQO inferior a 100 mg/L atendendo a legislação local para lançamento de efluentes.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de apresentar-se como opção tecnológica viável quanto à remoção da matéria orgânica, constatou-se nos últimos anos que as lagoas facultativas apresentam pequena eficiência na remoção de nutrientes e sólidos em suspensão, representados pelas biomassas bacteriana e algal, o que pode ser crítico caso o corpo receptor seja sensível à eutrofização, como lagos e estuários. Embora o polimento do efluente possa ser realizado por diversas vias, a única que promove a remoção efetiva do fósforo, nutriente limitante do processo de eutrofização, é a via físico-química (OLIVEIRA E GONÇALVES, 1999).

Na tecnologia eletrolítica os elétrons são providos diretamente do material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes através da

transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis. Dessa forma, o tratamento eletrolítico permite o aumento da eficiência do tratamento biológico convencional.

Vários autores consideram que a ECF tem se mostrado uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental, além de ser versátil e competitiva para instalações em tanques que requerem grandes volumes de água a ser tratada. As unidades de ECF são pequenas e compactas, além de requererem pouca manutenção e custos operacionais menores quando comparados a outras unidades de flotação (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO *et al.*, 2004; CERQUEIRA e MARQUES, 2012).

A oxidação em eletrodos que apresentam ferro em sua constituição em um sistema eletroquímico produz hidróxido de ferro, $Fe(OH)_n$, em que n pode ser 2 (Equações 1 a 4) ou 3 (Equações 5 a 8) (MOLLAH *et al.*, 2001; CASILLAS *et al.*, 2007).

As partículas de $Fe(OH)_n$ geradas formam uma suspensão gelatinosa que podem remover os poluentes por complexação ou atração eletrostática, seguidas de coagulação. Esse processo pode ocorrer segundo mecanismos distintos.

Mecanismo 1

Ânodo:

oxidação do ferro: $Fe_{(s)} \leftrightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ (1)

formação do hidróxido ferroso: $Fe_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)}$ (2)

Cátodo:

redução da água e formação de hidrogênio gasoso:

$8H_2O_{(l)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$ (3)

Reação global: $Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)}$ (4)

Mecanismo 2

Ânodo:

oxidação do ferro: $4Fe_{(s)} \leftrightarrow 4Fe_{(aq)}^{2+} + 8e^-$ (5)

formação do hidróxido férrico: $4Fe_{(aq)}^{2+} + 10H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H_{(aq)}^+$ (6)

Cátodo:

formação de hidrogênio gasoso: $8H_{(aq)}^+ + 8e^- \leftrightarrow 4H_{2(g)}$ (7)

Reação global: $4Fe_{(s)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H_{2(g)}$ (8)

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a redução na concentração de matéria orgânica em termos de DQO, em efluente doméstico proveniente de lagoa de estabilização, submetido a EFC operando com eletrodos passivos de aço carbono, visando atender as normas de lançamento estabelecidas pelas leis ambientais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Efluente

O efluente utilizado para a realização deste estudo é proveniente de uma lagoa de estabilização

facultativa da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do Conjunto Nova Metrópole, na cidade de Caucaia-Ceará, suas características físico-químicas e bacteriológicas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas e bacteriológicas do efluente doméstico utilizado no estudo e valores estabelecidos pela legislação local, Portaria SEMACE 154 de 2002

PARÂMETROS	Valores da Portaria 154/2002 SEMACE	Valores Obtidos
pH	7,5 a 10	10,14
Temperatura(°C)	< 40	28,71
Turbidez(UNT)	*	544
DQO (mg/L)	200,0	356,88
DBO (mg/L)	<60	199,0
Coliformes Totais (NMP/100mL)	5000	275,5 X 10 ⁴

* não é exigido para lançamento de esgoto.

2.2. Ensaios de eletrocoagulação/floculação

O processo eletrolítico foi promovido por corrente alternada utilizando-se uma fonte de tensão (Hayama® HY-125™), operando em 220-12V, montado conforme apresentado na Figura 1. Os cátodos e os ânodos empregados foram feitos de chapas de aço carbono perfazendo 18 unidades. Cada chapa mediu 400,0 x 9,0 x 3,0 mm, com área de superfície total de 0,18 m². As placas foram espaçadas entre si em 5 mm.

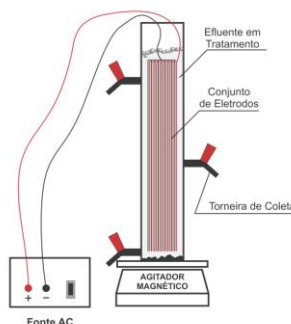


Figura 1 - Diagrama experimental do reator

O reator de bancada foi confeccionado em acrílico para melhor acompanhamento da evolução dos processos eletroquímicos envolvidos, com dimensões 60,0 x 10,0 cm, totalizando um volume de 4.710 cm³. O formato cilíndrico foi usado para evitar que resíduos provenientes dos ensaios eletroquímicos ficassem aderidos em cantos “mortos” dentro do reator, como acontece em reatores de formato tipo tanque (cúbico), e também oferecer o mínimo de resistência à hidrodinâmica da flotação, favorecendo o processo.

2.3. Análises

Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos foram determinados segundo metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

2.4. Delineamento Experimental

Os experimentos foram feitos por meio de delineamento experimental de superfície de resposta do tipo Box-Behnken. Quando se estudam três fatores, o delineamento Box-Behnken oferece a vantagem, sobre outras metodologias de superfície de resposta, de necessitar um número menor de experimentos. A Tabela 2 mostra os valores codificados, não codificados de cada fator para os três níveis utilizados para as seguintes variáveis independentes: concentração de eletrólito (X_1), pH inicial (X_2) e velocidade de agitação (X_3). O percentual de remoção de DQO foi tomado como resposta do sistema.

Tabela 2 - Fatores codificados, não codificados e seus níveis no planejamento fatorial

Ensaio	X_1	X_2	X_3	Concentração de Eletrólito (mg/L)	pH	Velocidade de Agitação (rpm)
1	0	0	0	0,5	7	200
2	0	+1	+1	0,5	11	400
3	+1	-1	0	1,0	3	200
4	0	-1	+1	0,5	3	400
5	-1	0	-1	0,0	7	0
6	+1	0	+1	1,0	7	400
7	0	+1	-1	0,5	11	0
8	0	0	0	0,5	7	200
9	0	-1	-1	0,5	3	0
10	-1	+1	0	0,0	11	200
11	0	0	0	0,5	7	200
12	+1	+1	0	1,0	11	200
13	-1	-1	0	0,0	3	200
14	0	0	0	0,5	7	200
15	-1	0	+1	0,0	7	400
16	+1	0	-1	1,0	7	0

Os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem e coeficientes de regressão foram obtidos. O modelo polinomial de segunda ordem usado na resposta (DQO) foi:

$$DQO = 62,51 + 7,06X_1 - 4,98X_2 - 0,55X_3 - 27,62X_1X_2 - 24,47X_1X_3 + 4,19X_2X_3 + 28,42X_1^2 + 11,04X_2^2 - 1,48X_3^2 \quad (1)$$

Onde: **DQO** é a resposta predita; **X₁** concentração de eletrólito; **X₂** é o pH inicial; **X₃** é a velocidade de agitação.

3. RESULTADOS

O percentual de remoção de DQO foi analisado a partir de um estudo da cinética de degradação para os tempos 0, 10, 20, 30 e 40 minutos utilizando o modelo de cinética de primeira ordem (SFO) como base de análise. Para tal, utilizou-se o Software R versão 3.0.3 pelo método do ajuste de regressão não linear.

Os valores de R^2 para o modelo testado, utilizando-se o eletrodo de aço carbono, variaram de 0,56 a 0,99, como mostra a Tabela 3. De maneira geral e com base na análise visual, confirma-se o bom ajuste para o modelo SFO para o eletrodo em questão. Em geral, as estimativas dos valores de TD₅₀ da DQO com base no modelo SFO variaram de 2,8 a 15,4 minutos, o ensaio 16 mostrou TD₅₀ igual a 79,4, este foi desconsiderado nesta análise por seu comportamento fugir muito do esperado quando comparado com os demais ensaios.

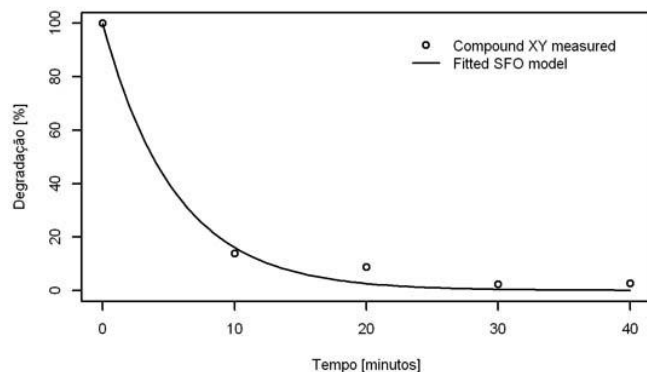
Tabela 3 - Parâmetros do modelo de degradação de cinética de primeira ordem (SFO) da DQO nos ensaios a partir do planejamento fatorial Box-Behnken

Ensaio	R2	K	TD 50
1	0.9335	0.169	4.1
2	0.9922	0.182	3.8
3	0.8899	0.046	15
4	0.9474	0.209	3.3
5	0.9562	0.238	2.9
6	0.7209	0.067	10.2
7	0.9631	0.106	6.6
8	0.5600	0.056	12.2
9	0.8487	0.075	9.2
10	0.9147	0.099	6.9
11	0.6277	0.044	15.4
12	0.7969	0.056	12.2
13	0.8952	0.152	4.6
14	0.8161	0.250	2.8
15	0.9636	0.090	7.6
16	0.5660	-0.008	79.4

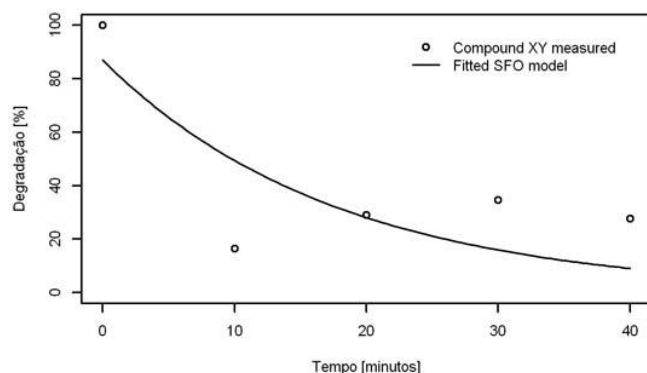
As curvas dos gráficos de cinética de degradação, a partir do planejamento fatorial Box-Bhenken, seguiram o mesmo comportamento em todos os ensaios. A Figura 3 mostra o gráfico dos ensaios 2 e 8 cujo R^2 foi máximo e mínimo respectivamente.

Figura 3 – Degradação de DQO a partir do planejamento fatorial Box-Bhenken para os ensaios 2 e 8

Cinética de Degradação de DQO - E2



Cinética de Degradação de DQO - E8



De acordo com os gráficos de cinética de redução de DQO observou-se um forte decaimento de DQO em 10 minutos de reação, atingindo remoção média de DQO na ordem de 77,53%. A faixa de tempo de reação determinada para avaliação da etapa de otimização do processo foi a compreendida entre 0 e 10 minutos.

3.1. Otimização das condições de operação

Os gráficos de contorno de superfície de resposta para a estimativa da eficiência de variáveis independentes de concentração de eletrólito, pH inicial e velocidade de agitação são mostrados nas Figuras 4 a 6. Estas representações gráficas são derivadas do modelo da Equação (1). Os gráficos de contorno apresentados nestas figuras mostram os efeitos relativos das três variáveis, quando o tempo de tratamento é mantido constante (tempo de 10 min.). Com base nos resultados obtidos, as condições ótimas para as variáveis independentes são 0,5049 mg/L de concentração de NaCl, 7,91 de pH e 210 rpm de velocidade de agitação para uma redução de DQO de 69,20%, chegando a valores de 97,50mg/L

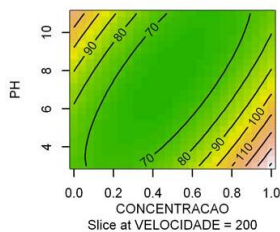


Figura 4 – Efeito do pH inicial e concentração de eletrólito na redução da DQO

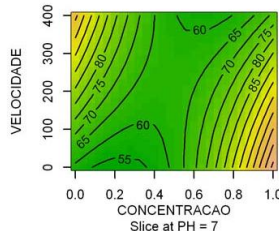


Figura 5 – Efeito da velocidade de agitação e concentração de eletrólito na redução da DQO

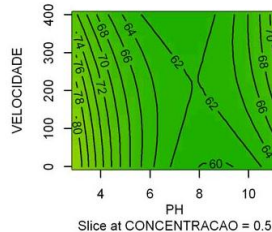


Figura 6 – Efeito da velocidade de agitação e pH inicial na redução da DQO

3.1. Caracterização do efluente após eletrocoagulação/floculação

Após a determinação dos parâmetros ótimos de operação do reator, fez-se a repetição do ensaio, a Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da caracterização do efluente antes (ET) e após (EPT) o tratamento por eletrocoagulação/floculação.

Tabela 3 – Caracterização do efluente antes e após eletrocoagulação/floculação

PARÂMETROS	ET	EPT	% de Remoção
pH	8,12	9,405	-
Temperatura (°C)	29,76	30,18	-
Turbidez(UNT)	328	31,6	90,37%
DQO(mg/L)	316,56	97,50	69,20%
DBO	265,44	28,44	89,28%
Coliformes Totais	29,9 x 10 ⁴	ND	100%

ND - não detectado

O tratamento do efluente melhorou suas condições, os resultados mostram que o tratamento proposto permite uma degradação eficiente da fração orgânica mais resistente (representada pela DQO), porem leva a transformação em espécies de menor biodegradabilidade (representada pela DBO). A remoção de turbidez foi satisfatória, com percentual de remoção médio de 89,61%, em

10 minutos de operação. A inativação de coliformes fecais pode ser justificada pela geração do gás cloro, que em meio básico, pode formar íons hipoclorito. A geração deste ânion pode representar uma das grandes vantagens da ECF (VLYSSIDES *et al.*,1999).

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o tratamento proposto de ECF, nas condições estudadas, mostrou-se capaz de produzir um efluente tratado dentro dos padrões de lançamento (SEMACE, 2002), ao mesmo tempo em que se apresenta como uma tecnologia que potencializa ações de inativação de coliformes fecais, elevando a capacidade de precipitação de compostos dissolvidos e, por conseguinte aumentando a eficiência de clarificação e desinfecção.

5. REFERÊNCIAS

- APHA – AWWA – WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.
- CASILLAS, H.A.; COCKE, D.L.; GOMES, J.A.G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J.R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 56, p. 204-211, 2007.
- SEMACE – Secretaria de Meio Ambiente do Ceará. Portaria 154, de 22/07/2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível em: <http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95> Acesso em: 12/01/2014.
- CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; Electrolytic Treatment of Wastewater in the Oil Industry. New Technologies in the Oil and Gas Industry, *Ed. Rijeka*, Croatia: INTECH, 2012, cap. 1.
- CRISPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O., Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, vol 27, n 3, p. 387-392, 2004.
- MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials* 2001, 1, 84.
- OLIVEIRA, L.H.; GONÇALVES, O.M.; Metodologia para a implantação de programa de uso racional da água em edifícios. São Paulo : EPUSP, 1999.
- VLYSSIDES, A. G.; KARLIS, P. K.; ZORPAS, A. A.; *Environ. Int.* 1999, 5, 25