

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE ATRAVÉS DA ELETROCOAGULAÇÃO

R. R. M. da SILVA¹, I. de F. S. VIDAL¹, S. C. M. SILVA¹, A. C. A. M. LIMA¹,
L.Z.MELGAR¹

¹ Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: robertaresende38@gmail.com

RESUMO – A busca por técnicas alternativas de baixo custo e eficientes na remoção de metais pesados tem se intensificado nos últimos anos. Neste trabalho investigou-se a eficiência na remoção de íons Cr(VI) por meio da aplicação da eletrocoagulação, avaliando-se os efeitos da concentração inicial de cromo hexavalente (10,0; 25,0 e 40,0 mg.L⁻¹), pH inicial (3,0; 5,0 e 9,0) e densidade de corrente (0,3; 1,6 e 2,9 mA.cm⁻²) através do planejamento experimental. Os resultados estatísticos demonstraram que houve diminuição considerável na concentração inicial de cromo em todos os experimentos, nos quais a porcentagem de remoção variou entre 52,3% - 99,77%. Verificou-se que a densidade de corrente e a concentração inicial foram os fatores mais importantes na remoção de cromo, assim como seus efeitos de interação. Entretanto, a variação do pH foi insignificante. A análise estatística evidenciou uma distribuição normal dos dados.

1. INTRODUÇÃO

O cromo hexavalente está presente em efluentes das indústrias de galvanoplastia, curtume, fertilizantes, cimento, entre outras (Mella *et al.*, 2013). Trata-se de uma espécie química não-biodegradável, tóxica e bioacumulativa, sendo mutagênica para os animais e potencialmente danosa para a saúde humana (Khalaf, 2016).

Os métodos existentes para o tratamento de efluentes contendo esse poluente, tornam-se inviáveis na prática por apresentarem alto custo, ou produzirem grandes volumes de lama e baixa remoção do metal, sendo, portanto, necessária uma tecnologia alternativa (Ahmaruzzaman, 2011). Dentre as disponíveis destaca-se a eletrocoagulação (EC).

A eletrocoagulação é uma técnica que utiliza a passagem de corrente elétrica para remover poluentes de uma solução. O processo envolve a geração de coagulantes pela dissolução elétrica de íons metálicos liberados no ânodo e a produção de bolhas de gás hidrogênio no cátodo, as quais auxiliam no carreamento do poluente até à superfície da solução, onde o mesmo será removido. Os eletrodos são mais comumente constituídos por alumínio ou ferro (Al-Shannag *et al.*, 2013).

O método eletroquímico é simples, não dispendioso, rápido, de fácil operação e ambientalmente correto. Assim, esse método tem obtido sucesso quando aplicado para remoção de espécies iônicas solúveis e metais pesados de soluções, como o íon cromo hexavalente (Bazrafshan *et al.*, 2015). Neste contexto, este trabalho investigou a eficiência de remoção de

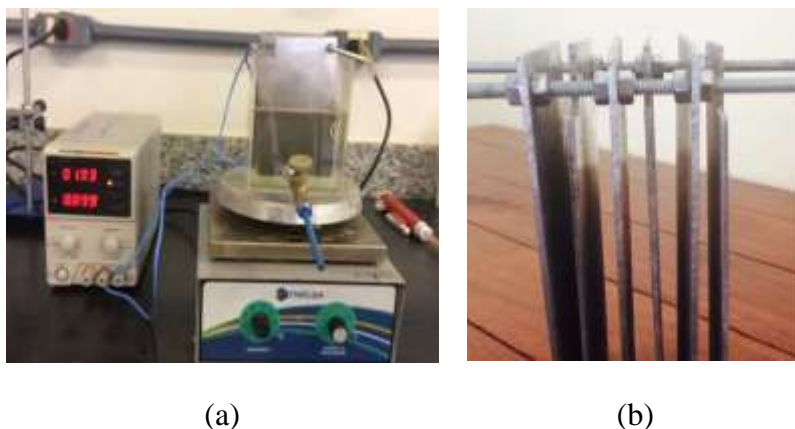
íons Cr(IV) de um efluente sintético através da técnica de eletrocoagulação utilizando-se eletrodos de alumínio. Além disso, o efeito do pH inicial da solução, da concentração inicial de cromo hexavalente e da densidade de corrente foram analisados.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Sistema de Eletrocoagulação

Foi construído um reator de bancada de acrílico com volume de 1,3 L. Neste reator, foram inseridos 6 eletrodos de alumínio arranjados de forma monopolar em paralelo com dimensões de 8 x 13 x 0,1 cm, sendo estes, conectados a uma fonte de corrente contínua (HIKARI HF-3205S), como ilustra a Figura 1. A distância entre os eletrodos foi de 1 cm. O reator foi mantido sob uma placa de agitação (THELGA) e agitadores magnéticos foram utilizados para promover a homogeneização do meio e flotação do contaminante. Durante os ensaios experimentais, a temperatura foi monitorada, a fim de assegurar-se que não haveria dissipação de energia para o meio. O tempo de EC foi de 15 minutos.

Figura 1 – a) Sistema de eletrocoagulação; b) configuração dos eletrodos.



2.2. Reagentes e Soluções

Preparou-se uma solução 40 mg.L⁻¹ de dicromato de potássio anidro (99 % PA-ACS, Alphatec). Para a obtenção das soluções de concentrações menores, estas foram preparadas por diluição utilizando-se água deionizada. Para a realização dos experimentos adicionou-se 2,7 mmol.L⁻¹ do eletrólito NaCl (99,5 % PA-ACS, Alphatec). O ajuste do pH foi feito utilizando-se ácido clorídrico (95-99 % PA, Vetec), 0,1 mol.L⁻¹, e hidróxido de sódio (99 % PA, CRQ Produtos Químicos), 0,1 mol.L⁻¹. A quantificação de cromo hexavalente presente no efluente tratado foi feita a partir da técnica de espectrometria UV-Visível, de acordo com o Standard Methods número 3500 – Cr. A curva de calibração e as análises do efluente tratado foram feitas utilizando-se o kit de reagentes Spectro Kit Cromo (Alfakit).

2.3. Planejamento Experimental

A fim de determinar quais parâmetros (concentração inicial de cromo hexavalente, pH inicial e densidade de corrente) influenciam na remoção de Cr(VI) através da eletroflotação,

um planejamento fatorial completo (PFC) foi utilizado. O número total de experimentos em dois níveis (+1,-1) necessários para a investigação foi de 13, sendo 2^3 referentes ao fatorial completo e 5 pontos centrais, os quais foram adicionados a fim de se verificar a variância dentro dos experimentos (Montgomery, 2013). Na Tabela 1 estão apresentadas as variáveis codificadas e reais da matriz de planejamento e os níveis das variáveis.

Tabela 1 – Níveis e variáveis de estudo

Níveis	Concentração inicial de Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	pH	Densidade de corrente (mA/cm ²)
-1	10,0	5,0	0,3
0	25,0	7,0	1,6
1	40,0	9,0	2,9

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados dos Ensaios de Eletrocoagulação

Na Tabela 2 são apresentados os dados de eficiência de remoção (RE%) de cromo hexavalente obtidos nos ensaios de eletrocoagulação, assim como seus respectivos valores de consumo de energia elétrica. A eficiência de remoção de íon Cr(VI) em cada experimento foi calculada a partir da Equação 1, onde C é a concentração final (mg.L⁻¹) e C₀ a concentração inicial de cromo hexavalente (mg.L⁻¹).

$$RE\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

O consumo de energia elétrica (E) foi obtido a partir da Equação 2, onde U é a tensão elétrica aplicada no sistema (V); i é a corrente elétrica (A); t é o tempo de aplicação da corrente (h); V é o volume de efluente tratado (m³) (Mella *et al.*, 2013).

$$E = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (2)$$

Tabela 2 – Matriz padrão para o planejamento fatorial completo e resultados obtidos

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	Concentração inicial de Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Energia elétrica consumida (kWh/m ³)
1	-1	-1	-1	99,00	0,01
2	1	-1	-1	99,75	0,01
3	-1	1	-1	99,51	0,62
4	1	1	-1	99,51	0,58
5	-1	-1	1	52,30	0,01
6	1	-1	1	52,30	0,01
7	-1	1	1	99,74	0,63
8	1	1	1	99,49	0,39
9	0	0	0	99,76	0,17
10	0	0	0	99,51	0,17
11	0	0	0	99,77	0,16
12	0	0	0	99,69	0,17
13	0	0	0	99,71	0,17

A concentração máxima de descarte permitida pela resolução n° 430/2011 do CONAMA para o cromo hexavalente é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Dos resultados da Tabela 2, observa-se que houve uma redução na concentração de íon Cr(VI) inicial considerável em todas as análises, sendo que os experimentos 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 12 e 13 se adequaram à legislação. Os ensaios restantes não atingiram as exigências, apesar de apresentarem cerca de 50 – 99% de remoção do poluente. Com relação ao consumo de energia, os valores são aceitáveis e variam entre $0,01 - 0,63 \text{ kWh/m}^3$.

3.2. Resultados da Análise Estatística dos Dados

Na Tabela 3 são apresentados os efeitos estimados e os valores de p-value das variáveis do PFC 2³ sobre os resultados de remoção de cromo hexavalente, onde verifica-se que a densidade de corrente, a concentração inicial de Cr(VI) e as interações de segunda ordem foram significativas sobre o processo de eletrocoagulação ($p < 0,05$).

Tabela 3- Efeitos estimados e os coeficientes de regressão das variáveis do PFC sobre os resultados de remoção de cromo hexavalente

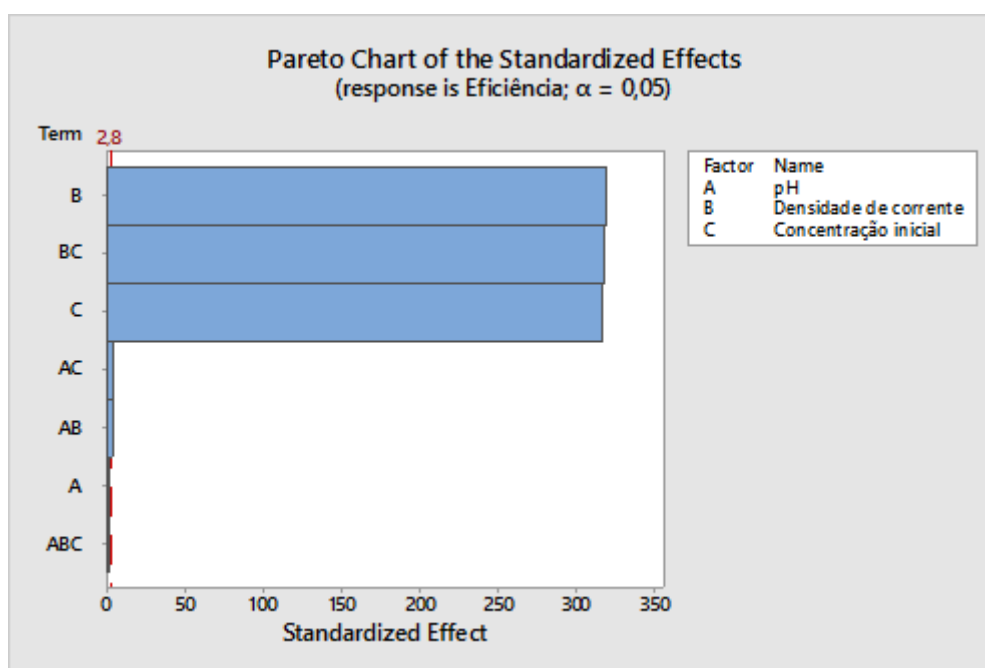
Fonte de variação	Efeitos Estimados	Nível de significância (p-value)
pH (x_1)	0,13	0,167
Densidade de corrente (x_2)	23,73	0,000
Concentração inicial (x_3)	-23,49	0,000
pH x densidade de corrente ($x_1 x_2$)	-0,25	0,027
pH x Concentração inicial ($x_1 x_3$)	-0,25	0,027
Densidade de corrente x concentração inicial ($x_2 x_3$)	23,59	0,000

De acordo com os resultados exibidos na Tabela 3, a densidade de corrente foi o parâmetro mais significativo nesse processo, uma vez que ela apresenta maior valor de tamanho do efeito sobre a eficiência de remoção de cromo (23,73). O sinal positivo do efeito indica que a remoção do íon é mais eficiente com o aumento da densidade de corrente. Esse fato se justifica, uma vez que quanto mais alta a densidade de corrente, eleva-se as taxas de geração de bolhas e de metal oxidado, resultando em uma maior geração de gases e quantidade de flocos de agente coagulante produzidos, favorecendo a flotação dos resíduos. Além disso, ao se aplicarem altos valores de densidade de corrente, há uma melhoria na eficiência do processo e uma redução no tempo operacional. O sinal negativo da concentração inicial supõe que menores valores de concentração favorecem a eficiência do processo. O que já era esperado, uma vez que quanto menor a concentração, menor a quantidade de íons do poluente dispersos em solução (El-Nass *et al.*, 2014). O efeito de interação entre essas variáveis mostra que quando a densidade de corrente diminui e a concentração de cromo aumenta, a eficiência do processo é reduzida. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente até $2,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ e a redução da concentração, favorecem no aumento da taxa de remoção do poluente. A variação do pH inicial foi insignificante. O mesmo resultado foi obtido em outros estudos presentes na literatura (Fornari, 2007; Casqueira *et al.*, 2006), nos quais experimentos com diferentes valores de pH submetidos as mesmas condições operacionais mostraram pouca influência no aumento da eficiência de remoção de cromo. Outros metais como ferro e zinco demonstraram o mesmo comportamento, sendo este fato correlacionado a característica de alta condutividade do

efluente que favorece o processo eletrolítico e torna o processo pouco dependente das condições de pH do meio.

O gráfico de Pareto, abaixo, mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha de referência representada pelo valor de $F_{\text{crítico}}$ (2,8) são significantes, desse modo pode-se confirmar, mais uma vez, que o efeito da densidade de corrente, da concentração inicial de cromo hexavalente (C) e das interações secundárias são significantes para a remoção.

Figura 2 – Gráfico de pareto para os efeitos principais e de interação.



O teste de normalidade dos resíduos a partir do método de Anderson-Darling indicou que os resíduos estão distribuídos de forma normal ($p > 0,05$), contextualizando que os experimentos foram feitos de forma coerente.

4. CONCLUSÕES

O planejamento fatorial se mostrou um método satisfatório para determinar os principais fatores que afetam na eficiência de remoção de cromo no processo de eletrocoagulação. A densidade de corrente foi o parâmetro que mais influenciou na remoção de cromo, quanto mais alta a densidade de corrente, melhor foi a eficiência de remoção. Além disso, as interações secundárias e a concentração inicial de Cr (VI) também foram fatores significantes, sendo que o aumento da concentração provocou efeito negativo na eficiência do processo. O teste de normalidade dos resíduos indicou que os resíduos estão distribuídos de forma normal, contextualizando que os experimentos foram feitos de forma coerente. A aplicação da eletrocoagulação foi satisfatória, caracterizando-se como uma técnica eficiente, viável e processada em apenas 15 minutos.

5. REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2011.
- AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; MELHEM, K. B.; QTAISHAT, M. R.; ALKASRAWI, M. Heavy Metal Ions Removal From Metal Plating Wastewater Using Electrocoagulation: Kinetic Study and Process Performance. *Chem. Eng. J.*, v. 260, p.749-756, 2015.
- BAZRAFESHAN, E.; MOHAMMADI, L.; MOGHADDAM, A. A.; MAHVI, A. H. Heavy Metals Removal From Aqueous Environments By Electrocoagulation Process – A Systematic Review. *J.E. H. Scien. Eng.*, v. 13, n. 74, 2015.
- CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; KOHLER, H. M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Miner. Eng.*, n. 19, p. 1388-1392, 2006.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União. Brasília, 2011.
- EL-NAAS, M. H.; HAMDAN, S. S. Removal of Hexavalent Chromium from Groundwater by Continuous Electrocoagulation. *J. I. Eng. Chem.*, v. 20, n. 15, p. 2775-2781, 2014.
- FORNARI, M. M. T. *Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume*. Toledo: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná Toledo, 2007. 94 p.
- KHALAF, A. M.; MUBARAK, A. A.; NOSIER, S. A. Removal of Cr (VI) by Electrocoagulation Using Vertical and Horizontal Rough Cylinder Anodes. *I. J. Elec. Scien.*, v. 11, n. 2, p. 1601-1610, 2016.
- MELLA, B. *Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação*. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Rio Grande do Sul, 2013. 106 p.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. New York: John Wiley and Sons, 2013.