

DIANA FATIMA FORMENTINI

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

CASCVEL  
PARANÁ – BRASIL  
FEVEREIRO – 2012

DIANA FATIMA FORMENTINI

## TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi

CASCADEL  
PARANÁ – BRASIL  
FEVEREIRO – 2012

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Biblioteca Central do Campus de Cascavel – Unioeste**  
**Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

F821t Formentini, Diana Fátima  
Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários. / Diana Fátima  
Formentini— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2012.  
125 p.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do  
Paraná.

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na  
Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Eletrocoagulação. 2. Eletro-oxidação. 3. Fármacos residuais. I.  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.


CDD 21.ed. 628.0981


**DIANA FÁTIMA FORMENTINI**


“Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:

  
Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dr. Jair Antonio Cruz Siqueira  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Londrina

Cascavel, 28 de fevereiro de 2012.

*À minha Família pelo  
amor e incentivo.  
Dedico.*

*“O senhor é meu pastor, nada me  
faltará...em verdes prados ele me faz  
repousar, conduz-me junto às águas  
refrescantes, restaura as forças da  
minha alma”...*

*Salmo 22*

*“I'll be there for you when you want me to  
I'll stand by your side like I always do  
In the dead of night it'll be alright, cause  
I'll be there for you when you want me to”  
New Order – 60 miles and hour*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos desta caminhada repleta de conhecimento.

Aos meus Pais, Luiz e Maria de Lourdes Formentini, por fazerem de seus dias, dias de seus filhos... Meu porto seguro, minha fonte de inspiração.

Às minhas três irmãs, Dalila, Daiane e Dani Paula, minhas grandes amigas e aos meus sobrinhos Augusto e Beatriz, os melhores presentes da minha vida.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Ricardo Nagamine Costanzi, pelo conhecimento compartilhado, compreensão, oportunidade e estímulo para realização deste trabalho.

Ao meu amigo Douglas Torres, pelo conhecimento, incentivo, amizade e força transmitida durante toda minha jornada.

À minha amiga Carla Limberger, pela amizade e carinho na condução do projeto.

Ao Edison e à Fabiola, responsáveis pelo Laboratório de Saneamento da Unioeste, que sempre estiveram à disposição para me ensinar com carinho.

Ao CNPQ - Conselho Nacional de Pesquisa, pelo suporte financeiro para realização do projeto.

À Technical University of Denmark – DTU, Department of Environmental Engineering, em especial à Professora Irini Angelidaki, Professor Henrik Rasmus Andersen e ao aluno de doutorado Yifeng Zhang, pela oportunidade de pesquisa concedida e conhecimento repassado.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	II
ÍNDICE .....	III
LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VII
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE O TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS .....	4
2.2 ESGOTO SANITÁRIO .....	4
2.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO .....	5
2.2.1.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS BIODEGRADÁVEIS .....	5
2.2.1.3 COMPOSTOS INORGÂNICOS OXIDÁVEIS .....	6
2.2.2 TIPOS DE PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS .....	6
2.2.2.1 PROCESSOS FÍSICOS .....	6
2.2.2.2 PROCESSOS QUÍMICOS .....	6
2.2.2.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS .....	7
2.2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO .....	7
2.3 A COAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS .....	7
2.3.1 ESTABILIDADE DOS COLOIDES NA ÁGUA RESIDUÁRIA .....	8
2.3.1.1 TIPOS DE COLOIDES .....	8
2.3.1.2 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO .....	9
2.4 FÁRMACOS E SUA OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE .....	10
2.4.1 ROTAS NO MEIO AMBIENTE .....	15
2.4.2 GRUPOS DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS ESTUDADOS .....	17
2.4.2.1 DICLOFENACO SÓDICO .....	18
2.4.2.2 ÁCIDO CLOFÍBRICO .....	18
2.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS COM PRESENÇA DE FÁRMACOS .....	19
2.5.1 SORÇÃO .....	19
2.5.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA .....	20
2.5.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS .....	20
2.6 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS .....	21
2.6.1 LEIS DE FARADAY ASSOCIADAS AOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS .....	22
2.6.2 ELETROCOAGULAÇÃO .....	22
2.6.2.1 TEORIA DA ELETROCOAGULAÇÃO .....	23
2.6.2.2 DUPLA CAMADA ELÉTRICA .....	25
2.6.2.3 TIPOS DE ELETRODOS .....	26



2.6.2.4 REAÇÕES NOS ELETRODOS .....	27
2.6.2.4.1 REAÇÕES DA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO .....	28
2.6.2.4.2 REAÇÕES DA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO .....	32
2.6.2.5 PARÂMETROS ASSOCIADOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO .....	34
2.6.3 TEORIA DA ELETRO-OXIDAÇÃO .....	38
2.6.3.1 TIPOS DE ELETRODOS .....	39
2.6.3.2 REAÇÃO NOS ELETRODOS .....	40
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	42
3.1 EXPERIMENTO I .....	42
3.1.1 ETAPA I .....	42
3.1.1.1 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	43
3.1.2 ETAPA II .....	45
3.1.3 ETAPA III .....	46
3.1.3.1 PROCEDIMENTO PARA PREPARO DA SOLUÇÃO DE ESGOTO SINTÉTICO .....	46
3.1.3.2 PROCEDIMENTO PARA PREPARO DA SOLUÇÃO COM FÁRMACOS .....	47
3.2 PROJETO DO REATOR ELETROQUÍMICO .....	47
3.3 EXPERIMENTO II .....	53
3.3.1 SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO .....	53
3.4 METODOLOGIA DE ANÁLISES .....	55
3.4.1 PH .....	55
3.4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	55
3.4.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) .....	55
3.4.4 TURBIDEZ .....	55
3.4.5 NITROGÊNIO TOTAL KJELDHAL .....	56
3.4.6 DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS NO ESGOTO SINTÉTICO .....	56
3.4.6.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	57
3.4.6.1.1 ANÁLISE NO CROMATÓGRAFO GASOSO – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG-EM) .....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
4.1 RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE DQO PARA OS TESTES DE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO .....	59
4.1.1 PARÂMETROS MONITORADOS .....	67
4.2 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) .....	71
4.2.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO .....	71
4.2.2 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO .....	80
4.2.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE .....	88
4.3 ESTUDO DA REMOÇÃO DE DQO X CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA .....	91

4.4 REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO E ÁCIDO CLOFÍBRICO VIA ELETRO- OXIDAÇÃO E CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA .....	101
4.5 REMOÇÃO DE DQO, TURBIDEZ E NITROGÊNIO VIA TRATAMENTO BIOLÓGICO ANERÓBIO .....	107
4.5.1 PH .....	107
4.5.2 NITROGÊNIO .....	108
4.5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO .....	111
4.5.4 TURBIDEZ .....	113
4.5.5 ANÁLISE DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE DQO PARA AS TENOLOGIAS ESTUDADAS.....	115
5. CONCLUSÕES .....	117
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	118

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. OCORRÊNCIA E DISPERSÃO DE FÁRMACOS NO AMBIENTE.....	17
FIGURA 3. MODELO DOS REATORES DE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO INSTALADOS.....	48
FIGURA 4. MODELO DO REATOR .....	49
FIGURA 5. MODELO DOS ELETRODOS: ALUMÍNIO, FERRO E GRAFITE INSTALADOS NO REATOR.....	50
FIGURA 6. MODELO DO SUPORTE PARA OS ELETRODOS. ....	50
FIGURA 7. MODELO DOS ELETRODOS: ALUMÍNIO (A), FERRO (B) E GRAFITE (C). ....	51
FIGURA 8. FONTE DE ENERGIA .....	51
FIGURA 9. ENSAIOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO(500ML ESGOTO BRUTO).....	52
FIGURA 10. ENSAIOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO EM ESGOTO BRUTO COM ELETRODOS DE FERRO, ALUMÍNIO E GRAFITE (ESQUERDA PARA A DIREITA). ....	52
FIGURA 11. ESGOTO BRUTO APÓS O PROCESSO DE ELETRÓLISE.....	53
FIGURA 12. PONTOS DE COLETA DE AMOSTRA .....	54
FIGURA 13. SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO BIOREATOR SEGUIDO DO BIOFILTRO .....	54
FIGURA 14. DISTRIBUIDOR DE VÁCUO PARA COLUNAS DE EFS. ....	57
FIGURA 15. AMOSTRAS DE ESGOTO APÓS ENSAIOS DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE. .....	64
FIGURA 16. AMOSTRAS DE ESGOTO APÓS ENSAIOS DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL. .....	65
FIGURA 17. GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE DQO (%) .....	1
FIGURA 18. GRÁFICO DE PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA A VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE DQO (%).....	76
FIGURA 19. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO (%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE. ....	77
FIGURA 20. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO (%)PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE. ....	78
FIGURA 21. GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE DQO (%) .....	82
FIGURA 22. GRÁFICO DE PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA A VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE DQO (%).....	84
FIGURA 23. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO (%)PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL. ....	85
FIGURA 24. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO (%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL. ....	86
FIGURA 25. GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE DQO (%).....	90
FIGURA 26. GRÁFICO DA EFICIÊNCIA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO VIA ELETRO-OXIDAÇÃO ....	102
FIGURA 27. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO FINAL DE DICLOFENACO SÓDICO VIA ELETRO-OXIDAÇÃO ..	103
FIGURA 28. GRÁFICO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ÁCIDO CLOFÍBRICO VIA ELETRO-OXIDAÇÃO.....	103
FIGURA 29. GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO FINAL DE ÁCIDO CLOFÍBRICO VIA ELETRO-OXIDAÇÃO .....	104
FIGURA 30. VARIAÇÃO DO PH NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	107
FIGURA 31. CARTA DE CONTROLE PARA O PH DE SAÍDA DO SISTEMA. ....	108
FIGURA 32. GRÁFICO DO NKT NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. ....	109
FIGURA 33. NKT NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. ....	110
FIGURA 34. GRÁFICO DO NITROGÊNIO AMONIACAL NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	110
FIGURA 35. NITROGÊNIO AMONIACAL NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. .....	111
FIGURA 36. CARTA DE CONTROLE DA NITROGÊNIO AMONIACAL NA SAÍDA DO SISTEMA.....	111
FIGURA 37. GRÁFICO DO DQO NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. ....	112
FIGURA 38. DQO NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. ....	112
FIGURA 39. CARTA DE CONTROLE DA DQO NA SAÍDA DO SISTEMA.....	113
FIGURA 40. GRÁFICO DO TURBIDEZ NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO. .....	114
FIGURA 41. TURBIDEZ NO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	114
FIGURA 42. CARTA DE CONTROLE DA TURBIDEZ NA SAÍDA DO SISTEMA. ....	115

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONSUMO ANUAL DE DIFERENTES DROGAS PRESCRITAS EM DIFERENTES PAÍSES. ....	13
TABELA 2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESGOTO SANITÁRIO. ....	43
TABELA 3. TABELA 3. CÓDIGO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES. ....	44
TABELA 4. TABELA 4. MATRIZ DO PLANEJAMENTO (DCCR) EM TERMOS DE DOIS FATORES. ....	44
TABELA 5. TABELA 5. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO MINERAL DO ESGOTO SINTÉTICO. ....	46
TABELA 6. MATRIZ DE PLANEJAMENTO (DCCR) COM OS FATORES CODIFICADOS E REAIS E RESULTADOS DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDOS NA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL .....	60
TABELA 7. MATRIZ DE PLANEJAMENTO (DCCR) COM OS FATORES CODIFICADOS E REAIS E RESULTADOS DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDOS NA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE .....	61
TABELA 8. MATRIZ DO PLANEJAMENTO (DCCR) COM OS FATORES CODIFICADOS E REAIS E RESULTADOS DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDO NA ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE.....	66
TABELA 9. VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS MONITORADOS NA CONDUÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE .....	68
TABELA 10. VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS MONITORADOS NA CONDUÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL .....	69
TABELA 11. VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS MONITORADOS NA CONDUÇÃO DO PROCESSO DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE.....	71
TABELA 12. EFEITOS ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DE DQO (%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FE .....	72
TABELA 13. ANOVA PARA REMOÇÃO DE DQO (%).....	75
TABELA 14. EFEITOS ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DE DQO (%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE AL .....	81
TABELA 15. ANOVA PARA REMOÇÃO DE DQO (%).....	83
TABELA 16. EFEITOS ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DE DQO (%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE .....	89
TABELA 17. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO E RESULTADOS OBTIDOS .....	92
TABELA 18. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM ELETRODOS DE FERRO E RESULTADOS OBTIDOS .....	95
TABELA 19. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM ELETRODOS DE GRAFITE E RESULTADOS OBTIDOS .....	98
TABELA 20. DESEMPENHO DE DIFERENTES MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS COM PRESENÇA DE DICLOFENACO SÓDICO E ÁCIDO CLOFÍBRICO .....	105
TABELA 21. TABELA DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE DQO OBTIDAS COM AS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO APRESENTADAS.....	115

FORMENTINI, Diana Fatima. Dissertação submetida para o grau de Mestre em Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Fevereiro de 2012. Tratamento Eletroquímico de Esgotos Sanitários. Orientador: Dr. Ricardo Nagamine Costanzi.

## RESUMO

A maior deficiência do Brasil na área de serviços públicos e infraestrutura é o saneamento básico, em especial o serviço de coleta e tratamento de esgotos sanitários, seguido do serviço de coleta e tratamento de resíduos sólidos. A situação do saneamento básico no Brasil, principalmente nos grandes centros urbanos, torna-se cada vez mais onerosa e desafiadora já que a população está cada vez mais concentrada nas áreas urbanas. Nesse sentido, faz-se necessária a adoção de programas de minimização e conservação de água, além da implantação de sistemas de tratamento descentralizados, como, por exemplo, unidades compactas de tratamento que exigem menor área e oferecem igual desempenho. Outra preocupação na área do saneamento diz respeito à eficiência de remoção de compostos presentes em pequenas concentrações nas estações de tratamento de esgotos como fármacos de uso humano e veterinário, bem como produtos de beleza e higiene pessoal. Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do Processo Eletroquímico (Eletrocoagulação e Eletro-oxidação) em esgoto sanitário para remoção de DQO, utilizando eletrodos de alumínio, ferro e grafite e estimar o consumo de energia para cada sistema. Avaliou-se ainda o uso da Eletro-oxidação em esgoto sanitário para degradação de dois fármacos (diclofenaco sódico e ácido clofíbrico). A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio mostrou-se mais eficiente para remoção de DQO, obtendo eficiências acima 80% para a maioria dos ensaios realizados. Os eletrodos de Ferro apresentaram eficiência semelhante, entretanto, forneceram coloração residual ao efluente final. Os eletrodos de alumínio requerem menor consumo de energia. O processo eletroquímico mostrou-se uma técnica promissora para remoção de determinados compostos farmacêuticos que não sofrem remoção ou degradação pelas técnicas convencionais.

**Palavras-chave:** Eletrocoagulação, Eletro-oxidação, Fármacos residuais.

FORMENTINI, Diana Fatima. Master Thesis for Post-Graduate Programme Energy in the Agriculture – Master Degree. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. February 2012. Electrochemical Treatment for Municipal Sewage. Supervisor Dr. Ricardo Nagamine Costanzi.

### **ABSTRACT**

Basic sanitation is a public service with the most deficiency in infrastructure in Brazil, in particular the service of collection and treatment of sewage followed by collection services and waste treatment. The scenario of sanitation in Brazil, especially in the big cities, it becomes increasingly costly and challenging because the population is increasingly concentrated in urban areas. In this regard, it is necessary to adopt minimization and water conservation programs, and the implementation of decentralized treatment systems such as compact units which require a smaller area and offer similar performance. Another concern in the area of sanitation is about the removal efficiency of compounds present in small concentrations in sewage treatment plants as medicines for human and veterinary use, as well as beauty and personal care products. This study aimed to evaluate the efficiency of the electrochemical process (electrocoagulation and electro-oxidation) with three different electrodes (aluminum, iron and graphite) for COD removal in sewage and estimate the energy consumption. Evaluate the electro-oxidation in sewage for the degradation of two drugs (diclofenac and clofibric acid). The aluminum electrodes were more efficient for COD removal and achieved efficiency up to 80% for most of the tests performed. Iron electrodes achieved similar result, but it gives residual color in the effluent. Aluminum electrodes save energy compare with iron and graphite electrodes. The electrochemical process is a promising technique for removal pharmaceutical compounds used in this research.

**Keywords:** Electrocoagulation, Electrooxidation, Pharmaceutical residuals.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui aproximadamente 12% da água doce superficial do planeta, sendo considerado um país rico em termos hídricos. No entanto, enfrenta problemas relacionados à distribuição espacial destes recursos já que 70% deste volume encontra-se na região Norte, cerca de 15% no Centro-Oeste, 6% na região Sul, 6% no Sudeste e 3% no Nordeste. A última região é a que mais sofre com a escassez; no entanto, outras regiões começaram a apresentar, nos últimos anos, sérios problemas de abastecimento, relacionados principalmente à má gestão dos recursos hídricos, que tem contribuído de forma significativa para a redução do fornecimento de água potável.

Aproximadamente 81% da população Brasileira vive em áreas urbanas, a maioria dela concentrada em 26 regiões metropolitanas. Nesses locais, os recursos hídricos disponíveis não se apresentam mais em quantidades suficientes para suprir sua demanda. Por conta dessa situação, as políticas públicas têm buscado reduzir os impactos nos recursos hídricos pela menor captação de água e menor geração de águas residuárias de acordo com os padrões de qualidade. Consequentemente, residências e indústrias necessitam adotar políticas de conservação e minimização de água e, por fim, práticas de reúso (MATSUMURA E MIERZWA, 2008).

De acordo com o Relatório do Programa Global para Análise e Avaliação do Abastecimento de Água e do Saneamento (UNICEF/WHO, 2012) estima-se que apenas 63% da população mundial tenha acesso ao saneamento e 89% da população à água potável. Embora existam muitos desafios no sentido de gestão de águas residuárias nos países em desenvolvimento, isso pode ser superado através de um planejamento adequado e com a implementação de políticas públicas.

O tratamento de águas residuárias tem como objetivo a proteção da saúde pública, do meio ambiente e conservação dos recursos hídricos. O tratamento de esgotos domésticos representa nas grandes cidades um recurso adicional para fornecimento de água destinado para os mais diversos usos, tais quais: irrigação, recarga de águas subterrâneas, atividades industriais e demais usos.

No Brasil, a inexistência de estruturas adequadas que garantam o saneamento básico é ainda um desafio a ser enfrentado, principalmente no que diz respeito à falta de sistemas de tratamento de esgoto sanitário ou à necessidade de ampliação desses. Essa deficiência expõe um grande número de pessoas aos riscos do contato direto ou indireto com água contaminada e é um dos fatores que influenciam os indicadores de saúde e qualidade de vida da população.

Geralmente, a infraestrutura existente em centros urbanos é insuficiente em termos dimensionais e funcionais para suporte do aumento da demanda por serviços causada pelo crescimento da densidade populacional. Desse modo, existe uma demanda crescente, em regiões adensadas, por sistemas de abastecimento de água e esgotamento sanitário. Uma solução para o problema seria a adoção de sistemas de tratamento descentralizados, como, por exemplo, sistemas modulares e programas de minimização do consumo de água associados ao reúso.

A coleta de esgoto centralizada torna-se cara tanto no momento da construção quanto na operação, especialmente em áreas com baixas densidades populacionais e de famílias dispersas, como é o caso das comunidades rurais. Os países em desenvolvimento carecem de financiamento para construir as instalações centralizadas e também de corpo técnico para gerenciar e operar as estações de tratamento. Alternativamente, a abordagem descentralizada para tratamento de águas residuárias, que emprega uma combinação de unidades compactas de tratamento, vem ganhando maior destaque. O tratamento descentralizado permite flexibilidade na gestão e uso de tecnologias simples ou avançadas.

Além disso, nos últimos anos a remoção de compostos presentes em pequenas concentrações como hidrocarbonetos, pesticidas e, mais recentemente, fármacos de uso humano e veterinário e produtos de beleza, bem como de higiene pessoal, têm recebido atenção especial.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por objetivo investigar os efeitos dos parâmetros operacionais: pH inicial, densidade de corrente, tempo de eletrólise e diferentes eletrodos (alumínio, ferro, grafite) na eficiência da remoção de DQO em esgoto urbano pela eletrocoagulação e eletro-oxidação. O estudo também visou a estimar o consumo de energia elétrica pelo sistema,



avaliar o uso da Eletro-oxidação em esgoto sintético para degradação de dois fármacos (diclofenaco sódico e ácido clofíbrico) e, ao final, comparar a eficiência das tecnologias apresentadas com o desempenho do processo biológico anaeróbio para remoção de DQO.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se um breve histórico sobre a evolução dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários, características e tipos de processos de tratamento. Apresenta-se também uma abordagem sobre fármacos no meio ambiente, rotas de contaminação e mais especificamente sobre os fármacos utilizados no presente trabalho. São abordados ainda os tipos de tratamento para esgotos sanitários com presença de fármacos, conceitos sobre os processos eletroquímicos e definições de eletrocoagulação e eletro-oxidação e respectivas reações.

### 2.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE O TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

Na Europa, assim como no restante do mundo, de 1900 até o início de 1950, o projeto das plantas de tratamento das águas residuárias objetivava a remoção de material suspenso e flotado bem como o tratamento de material orgânico biodegradável. Nos anos 60, a técnica da precipitação química do fosfato foi introduzida no tratamento de esgotos e buscou reduzir a carga de fósforo lançada. De 1970 a 1980, a preocupação estava voltada principalmente para a Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO, sólidos suspensos e redução de organismos patogênicos. A remoção de nutrientes, como o nitrogênio e fósforo também começou a ser discutida. A partir de 1980, com os avanços do conhecimento científico e a divulgação das informações básicas sobre os efeitos adversos causados pelo despejo das águas residuárias sem tratamento, a concepção dos sistemas de tratamento foi direcionada para questões de saúde pública. Ainda nos anos 80, foram desenvolvidos métodos para conversão parcial do nitrato a nitrogênio molecular. O aumento da redução do fosfato via tratamento biológico ocorreu nos anos 90, quando a zona anaeróbia foi implementada (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; PHILLIPI; ROMÉRIO; BRUNA, 2004).

### 2.2 ESGOTO SANITÁRIO

Esgotos Sanitários são geralmente ricos em matéria orgânica, compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis, que consomem – direta e indiretamente – o oxigênio disponível presente no ecossistema (MORENO-CASILLAS et al., 2007).

### **2.2.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO**

Demanda Química de Oxigênio – DQO é a medida da quantidade de oxigênio utilizada na oxidação química da matéria orgânica e inorgânica presente nas águas residuárias. A DQO tem sido amplamente utilizada pelas agências ambientais como um dos indicadores de eficiência das Estações de Tratamento. É ainda um indicador de grau de poluição do efluente e o do potencial do impacto ambiental do lançamento das águas residuárias nos corpos receptores. A DQO é determinada pelo uso de um oxidante químico forte em condições normais. Os compostos que contribuem para a DQO são: compostos orgânicos biodegradáveis, compostos não biodegradáveis e compostos inorgânicos oxidáveis (MORENO-CASILLAS et al., 2007).

#### **2.2.1.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS BIODEGRADÁVEIS**

Compostos biodegradáveis possuem capacidade de quebra em produtos mais simples e que não oferecem riscos à natureza; podem ser sólidos suspensos, dissolvidos, matéria orgânica, coloides etc. Os coloides hidrofóbicos são responsáveis pela coloração da água e possuem natureza orgânica com um radical R-NH<sub>2</sub> ou R-OH. Os coloides hidrofílicos são minerais de natureza mineral. Em suas superfícies, cargas negativas estão concentradas e aglomeradas. Devido a sua pequena velocidade de sedimentação, a melhor técnica para eliminar coloides é o processo de coagulação e floculação. O objetivo da coagulação é desestabilizar as cargas eletrostáticas para promover o encontro ou a aproximação deles e permitir assim a aglomeração durante o estágio de floculação (MORENO-CASILLAS et al., 2007).

#### **2.2.1.2 COMPOSTOS NÃO-BIODEGRADÁVEIS**

Os compostos não-biodegradáveis não possuem capacidade de quebrar-se naturalmente em produtos que não ofereçam riscos ambientais. Alguns compostos classificados como não-biodegradáveis são também chamados de xenobióticos. São lançados no meio ambiente em concentrações superiores às presentes naturalmente no local. Como exemplos desses compostos, têm-se os pesticidas, herbicidas, solventes halogenados, hidrocarbonetos aromáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos clorados, fármacos etc. São frequentemente muito tóxicos ou recalcitrantes por causa da sua estrutura

molecular, peso molecular, ligação C-Cl muito estável e limitada biodisponibilidade (compostos hidrofóbicos ligados à matéria orgânica não estão disponíveis para assimilação pelos microorganismos) (MORENO-CASILLAS et al., 2007).

### **2.2.1.3 COMPOSTOS INORGÂNICOS OXIDÁVEIS**

Este grupo é composto de cátions de metais ou semi-metais como ferro e arsênio e ânions como cianetos, nitritos, sulfitos e sulfetos (MORENO-CASILLAS et al., 2007).

## **2.2.2 TIPOS DE PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS**

As características da água residuária, as exigências legais, a área disponível e os custos de implantação e operação são fatores básicos na definição do sistema de tratamento mais adequado. Um sistema de tratamento é constituído por uma série de operações e processos que são empregados para a remoção ou transformação de compostos complexos em moléculas mais simples (PHILLIPI; ROMÉRIO; BRUNA, 2004).

Os processos de tratamento geralmente estão reunidos em três grandes grupos: processos físicos, químicos ou biológicos.

### **2.2.2.1 PROCESSOS FÍSICOS**

São assim definidos em razão dos fenômenos físicos que ocorrem durante a remoção ou transformação dos poluentes presentes nas águas residuárias. De acordo com Phillipi, Romério e Bruna (2004), basicamente os processos físicos são utilizados para:

- Remoção de sólidos grosseiros, sedimentáveis, flutuantes;
- Remoção de umidade do lodo;
- Homogeneização e equalização de efluentes.

### **2.2.2.2 PROCESSOS QUÍMICOS**

Segundo Phillipi, Romério e Bruna (2004), os processos químicos são os aqueles em que a utilização de produtos químicos é necessária para aumentar a eficiência da remoção de um elemento ou substância, modificar seu estado/estrutura ou simplesmente alterar suas características químicas. A utilização do alumínio como núcleo de coagulação e floculação, a acidificação de um elemento visando a quebra de emulsão de certos óleos e graxas e o ajuste do pH de uma solução para a precipitação de metais na forma de óxidos e

hidróxidos são exemplos de processos químicos de tratamento. Na maioria das vezes, são utilizados em conjunto com processo físicos. Os principais são:

- Coagulação-Floculação;
- Precipitação Química;
- Oxidação;
- Cloração;
- Neutralização ou correção do pH.

Esses processos são empregados para remover principalmente sólidos em suspensão coloidal ou mesmo dissolvidos, substâncias que causam cor e turbidez, substâncias odoríferas, metais pesados e óleos emulsionados.

### **2.2.2.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS**

São os processos que dependem da ação de microorganismos aeróbios e anaeróbios. Os fenômenos inerentes à respiração e à alimentação desses microorganismos são predominantes na transformação da matéria-orgânica, sob forma de sólidos dissolvidos e em suspensão, em compostos simples como sais minerais, gás carbônico, água e outros. Os processos biológicos são classificados como anaeróbios e aeróbios (PHILLIPI; ROMÉRIO; BRUNA, 2004).

### **2.2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO**

Os sistemas de tratamento de águas residuárias, que abrangem um ou mais processos descritos, são classificados em função do tipo de material a ser removido e da eficiência de remoção. Podem ser classificados em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (PHILLIPI; ROMÉRIO; BRUNA, 2004).

## **2.3 A COAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS**

Emprega-se a coagulação para a remoção de material em suspensão ou coloidal. As partículas coloidais são responsáveis pela cor e turbidez e não sedimentam, portanto, não podem ser removidas pelos processos de tratamento físico convencionais.

A diferença entre material coloidal e em suspensão (também conhecido como material disperso) está no tamanho das partículas. Os coloides possuem tamanhos entre  $1\mu\text{m}$  a  $0.001\mu\text{m}$  (Gregory, 2006 apud KILIÇ, 2009).

Sengil e Özacar (2006) descrevem a coagulação como um fenômeno por meio do qual as partículas da suspensão coloidal são neutralizadas pela colisão com os íons de carga oposta, aglomeradas e posteriormente sofrem sedimentação. O coagulante, nesse caso, é adicionado na forma de produto químico.

Ainda, de acordo com Sengil e Özacar (2006), o mecanismo de coagulação é provocado principalmente pela redução da carga de superfície no líquido para que as partículas coloidais estabilizadas por repulsão eletrostática se aproximem e as forças de Van der Waals as mantenham em conjunto e permitam sua agregação. A redução da carga da superfície é uma consequência da diminuição do potencial de repulsão da dupla camada elétrica pela presença de um eletrólito com carga oposta.

### **2.3.1 ESTABILIDADE DOS COLOIDES NA ÁGUA RESIDUÁRIA**

Armenante, (In: [cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf](http://cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf).) discorre sobre a estabilidade dos coloides e aponta a carga elétrica como fator determinante para estabilidade dos coloides presentes nas águas residuárias. Ainda cita que carga dos coloides pode ser positiva ou negativa, entretanto, a maioria das partículas coloidais possui cargas negativas. A carga, normalmente, tem origem nas imperfeições reticulares e/ou grupos ionizáveis que se tornam espécies iônicas em água (por exemplo, grupos amino, ou hidroxilo).

#### **2.3.1.1 TIPOS DE COLOIDES**

Os coloides são classificados como:

- Hidrofílicos (ex: proteínas);
- Hidrofóbicos (ex: argila, óxidos metálicos).

Para o autor, os coloides hidrofílicos são tipicamente formados por extensas moléculas orgânicas que se tornam hidratadas na presença de água e são termodinamicamente estáveis na sua forma solvatada. Nelas, a carga dá origem a grupos ionizáveis e como resultado dessas cargas, as partículas coloidais hidrofílicas são hidratadas e transformam a molécula em um "macro-íon" quando colocadas em solução.

A aglomeração de coloides hidrofílicos envolve a adição de íons que competem com os coloides por moléculas de água e como resultado ocorre a desidratação das partículas coloidais.

Ainda, para Armenante, os coloides Hidrofóbicos são feitos de pequenas partículas coloidais com pequena ou nenhuma afinidade com a água (o solvente). A estabilidade dos coloides hidrofóbicos é devido à presença de uma carga que atrai outras espécies iônicas presentes na água e resulta na formação de uma camada eletricamente carregada ao redor das partículas coloidais.

### **2.3.1.2 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO**

Considera-se a coagulação como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos. Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura e adsorção e formação de pontes.

#### **1) COMPRESSÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA**

Segundo Vaz (2009), esse mecanismo faz com que ocorra a desestabilização das partículas coloidais pela adição de íons de carga contrária.

A introdução de um eletrólito que não tem característica para hidrolisar ou adsorver (como sais simples, por exemplo, cloreto de sódio), em um sistema coloidal, provoca um aumento da densidade de cargas na camada difusa e diminui a “esfera” de influência das partículas, promovendo assim a coagulação por compressão da camada difusa. Concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica grande) na água acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa, que, para se manter eletricamente neutra, necessariamente tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de modo que as forças de Van der Waals sejam dominantes e eliminem a estabilização eletrostática (WIMMER, 2007).

A Dupla Camada está associada às partículas coloidais da seguinte forma (ARMENANTE, In: [cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf](http://cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf)):

- Quando a partícula coloidal está eletricamente carregada, ela atrai íons e outras partículas coloidais de carga oposta;
- Esses íons estão fortemente ligados pelas forças eletrostáticas da partícula coloidal e formam uma primeira camada interna de cargas. Essa camada é normalmente denominada de Camada de Stern e possui espessura de uma camada iônica única;

- A ligação entre a partícula e os íons de carga oposta forma a dupla camada elétrica;
- Íons de cargas opostas aos da partícula coloidal também se acumulam próximos à Camada de Stern e formam a camada difusa;
- Dentro da camada difusa, existe outra camada de íons que não são fortemente ligados às partículas como na Camada de Stern, mas que não podem ser removidos pela presença de nenhuma velocidade de gradiente externa.

## **2) ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO DAS CARGAS**

Na desestabilização dos coloides ocorrem interações coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente (VAZ, 2009).

O mecanismo de adsorção-neutralização de carga é muito importante quando o tratamento é realizado através da tecnologia de filtração direta, pois as partículas desestabilizadas são retidas no meio granular dos filtros (WIMMER, 2007).

## **3) VARREDURA**

Este mecanismo de varredura caracteriza-se por altas dosagens de coagulante, suficientes para a formação de precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro, quando são utilizados sais destes metais como coagulante. Este mecanismo possibilita a formação de flocos maiores e facilita a sedimentação ou flotação (THEODORO, 2010).

## **4) ADSORÇÃO-FORMAÇÃO DE PONTES**

É observado principalmente quando é realizada a aplicação de polímeros como auxiliares de coagulação. Após o processo de redução das forças que tendem a manter separadas as partículas, ou seja, a coagulação, inicia-se a floculação. O processo de floculação inicia quando os coloides sem carga eletrostática, ou desestabilizados, aglomeram-se pela ação dos choques mecânicos sucessivos causados por um mecanismo de agitação, de modo a formar partículas maiores (THEODORO, 2010).

## **2.4 FÁRMACOS E SUA OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE**

Os fármacos ou compostos farmacêuticos são elaborados para atingir vias metabólicas e moleculares específicas em humanos e animais, mas frequentemente produzem efeitos colaterais também. Por exemplo, quando



fármacos de uso humano são introduzidos no meio ambiente podem afetar as mesmas vias em animais e atingir órgãos-alvo idênticos ou similares quando do uso em humanos, ou ainda, tecidos, células ou moléculas (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Eles constituem um grande grupo de compostos medicinais de uso humano e veterinário que têm sido utilizados em todo o mundo. Embora a quantidade de fármacos no ambiente aquático seja baixa, sua entrada contínua pode constituir em longo prazo um risco potencial para os organismos aquáticos e terrestres. Portanto, ao longo dos últimos anos, eles são considerados um problema ambiental emergente (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

Os compostos farmacêuticos constituem um vasto grupo de compostos medicinais largamente utilizados na medicina humana e veterinária e constituem uma classe de contaminantes ambientais emergentes que têm despertado preocupação por parte da comunidade científica. Podem ser de origem natural ou sintética, sendo produzidos para desempenharem uma função específica (MORLEY, 2009). Durante e após o tratamento médico, humanos e animais excretam uma combinação de fármacos metabolizados e intactos. Conseqüentemente, muitos compostos bioativos atingem as águas residuárias e posteriormente os corpos receptores sendo que os efeitos ambientais provocados são desconhecidos (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Somente na União Européia, aproximadamente 3.000 diferentes substâncias são utilizadas na medicina humana, tais como: analgésicos, anti-inflamatórios, anticoncepcionais, antibióticos, bloqueadores beta, reguladores e redutores lipídicos, compostos neuroativos (antiepiléticos, tranquilizantes e antidepressivos) e drogas para impotência entre outros. Um grande número de fármacos é utilizado na medicina veterinária, entre eles antibióticos e anti-inflamatórios. O consumo de diferentes classes de medicamentos prescritos em alguns países da Europa é apresentado pela Tabela 1. (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Na Inglaterra, Alemanha e Austrália, anualmente, são produzidas centenas de toneladas da maioria das drogas frequentemente utilizadas (JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2002). O padrão de fármacos consumidos para os diferentes países não é idêntico, pois certas drogas em alguns países não são

liberadas para venda sem prescrição médica, podem ser proibidas ou substituídas por drogas análogas em outros países. De acordo com a Tabela 1, algumas drogas são regularmente consumidas como, por exemplo, a classe do anti-inflamatórios não-esteróides (AINEs) incluindo Ácido Acetilsalicílico, (836 ton na Alemanha em 2001), Paracetamol (622 ton na Alemanha em 2001), Ibuprofeno (345 ton na Alemanha em 2001), Naproxeno (35 ton na Inglaterra em 2000) e Diclofenaco (86 ton na Alemanha em 2001), o antidiabético Metformina (517 ton na Alemanha em 2001) e o antiepilético Carbamazepina (88 ton na Alemanha em 2001) (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

Tabela 1. Consumo anual de diferentes drogas prescritas em diferentes países.

<b>Compostos</b>	<b>Alemanha (2001)</b>	<b>Áustria (1997)</b>	<b>Dinamarca (1997)</b>	<b>Austrália (1998)</b>	<b>Inglaterra (2000)</b>	<b>Itália (2001)</b>	<b>Suíça (2004)</b>
Analgésicos, antipiréticos e anti-inflamatório							
Ácido Acetil Salicílico	836,26	78,45	0,21	20,4	-	-	43,80
Paracetamol	621,65	35,08	0,24	295,9	390,9	-	95,20
Ibuprofeno	344,89	6,7	0,03	14,2	162,2	1,9	25,00
Naproxeno	-	4,63	-	22,8	35,07	-	1,70
Diclofenaco	85,80	6,14	-	-	26,12	-	4,50
Antilipêmicos							
Gemfibrozil	-	-	-	20		-	0,399
Bezafibrato	-	4,47	-			7,60	0,757
Neuroativos							
Carbamezepina	87,60	6,33	-	9,97	40,35	-	4,40
Diversos							
Metformina	516,91	26,38	-	90,9	205,80	-	51,40

\*Consumo em ton.ano<sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Fent; Weston; Caminada, 2006.

A preocupação ambiental com um determinado fármaco não se dá necessariamente apenas devido ao elevado volume produzido do mesmo, mas à sua persistência no meio ambiente e atividade biológica que resulta em toxicidade ambiental e possibilidade de provocar alterações em funções biológicas fundamentais, como a reprodução. Na União Européia, anualmente, são produzidas toneladas de hormônios esteróides sintéticos encontrados nas pílulas contraceptivas que apresentam, por exemplo, persistência no meio ambiente e atividade estrogênica em peixes, mesmo em concentrações de  $1,4 \text{ ng.L}^{-1}$  ou menores. Portanto, os fármacos com relevância ambiental compartilham as seguintes propriedades: elevado volume de produção combinado com persistência ambiental e atividade biológica, principalmente após longos períodos de exposição, possibilidade de desencadear efeitos fisiológicos específicos e tornar o biota mais susceptível a impactos advindos da presença destes compostos no meio hídrico. Embora a concentração de alguns fármacos seja baixa, a combinação desse com os demais poderá provocar efeitos tóxicos devido ao mecanismo de ação sinérgica (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

De acordo com Fent; Weston; Caminada, (2006), foram detectados cerca de 80 a 100 fármacos e seus metabólicos, tanto nos efluentes como nas águas superficiais. Estes compostos, são na maioria das vezes, detectados na faixa de nano e microgramas por litro ( $\text{ng-}\mu\text{g.L}^{-1}$ ), o que pode, no entanto, ser suficiente para induzir efeitos tóxicos, como apresentado na Figura 1.

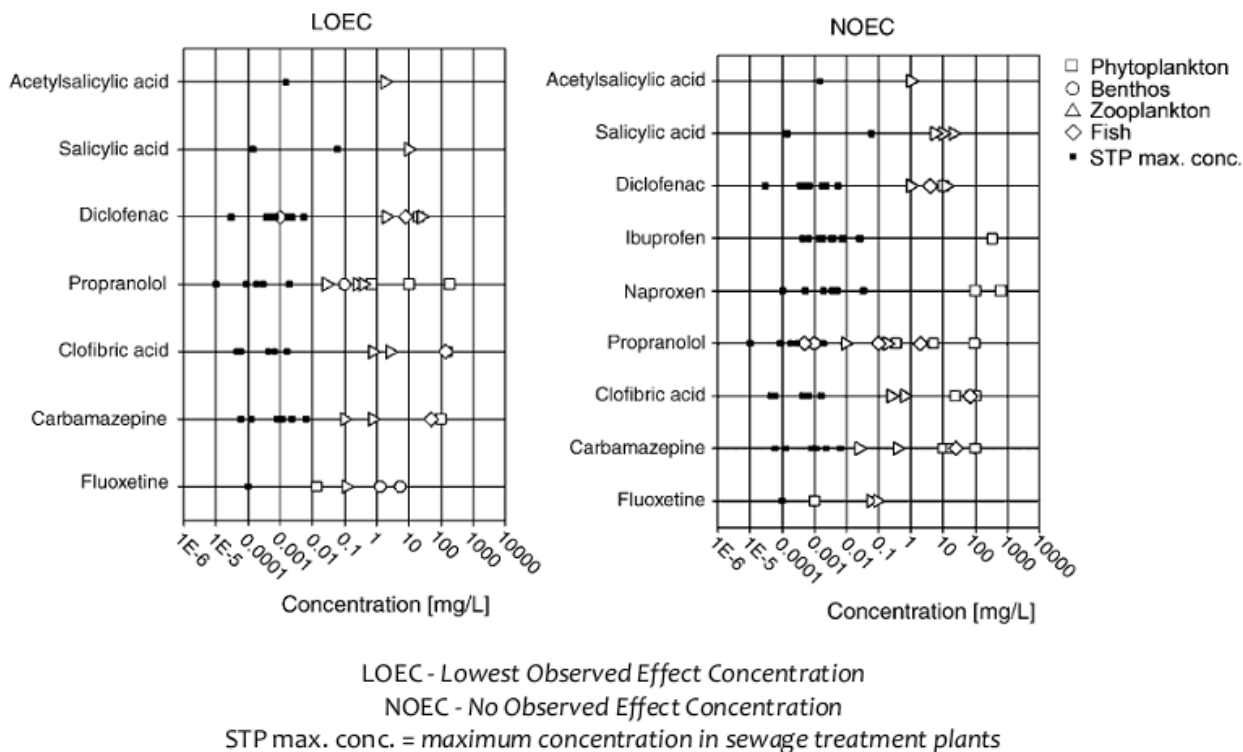


Figura 1. Comparação entre as concentrações máximas de fármacos em águas residuais tratadas, e sua toxicidade crônica nos organismos aquáticos.

Fonte: Fent, Weston e Caminada (2006).

#### 2.4.1 ROTAS NO MEIO AMBIENTE

Geralmente, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reações metabólicas. Entretanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal, sendo freqüentemente encontrados no esgoto doméstico (BILA e DEZOTTI, 2003).

Assim, águas residuárias municipais são uma das principais rotas de exposição que levam produtos farmacêuticos de uso humano para o meio ambiente, uma vez que pessoas durante tratamento médico realizado em suas próprias residências excretam ou eliminam medicamentos não utilizados ou vencidos em vasos sanitários. Em menor grau, mas ainda relevante, o esgoto hospitalar também contribui para aumentar ainda mais o volume de fármacos lançados nos sistemas de tratamento municipais (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Produtos farmacêuticos que não são rapidamente biodegradados entram nos corpos receptores como poluentes dissolvidos através de lançamentos dos

efluentes tratados pelas Estações de Tratamento de Esgotos – ETE's - , o que resulta na contaminação de rios, lagos e estuários e também, apesar de raramente, águas subterrâneas. Além dessa via de contaminação, os fármacos podem atingir as águas superficiais quando o lodo digerido (biossólido da ETE) é aplicado como fertilizante no solo agrícola. Fármacos de uso veterinário podem entrar no sistema aquático por meio da aplicação de esterco em áreas agrícolas e posteriormente através do escoamento superficial, mas também por via direta quando do uso em aquicultura (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; BILA; DEZOTTI, 2003).

Outra fonte de contaminação ambiental que provoca a contaminação das águas subterrâneas nas áreas próximas aos aterros sanitários é consequência da disposição de resíduos provenientes das indústrias farmacêuticas em aterros sanitários (BILA; DEZOTTI, 2003).

A baixa volatilidade dos fármacos indica que a distribuição no meio ambiente ocorre principalmente pelo transporte aquoso, mas também via dispersão na cadeia alimentar. No tratamento de águas residuárias, dois processos de eliminação são importantes: adsorção de sólidos em suspensão e biodegradação. A adsorção é dependente tanto das interações eletrostáticas quanto das hidrofóbicas dos fármacos com as partículas e microorganismo (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; KUMMERER; STEGER-HARTMANN; MEYER, 1997)

Os três principais destinos dos produtos farmacêuticos, como dos demais xenobióticos, uma vez que atingem o ambiente aquático, são: (a) o composto é mineralizado a dióxido de carbono e água, (b) o composto não se degrada rapidamente porque é lipofílico e fica parcialmente retido no lodo através da sedimentação e (c) o composto é metabolizado, torna-se uma molécula mais hidrofílica, atravessa a estação de tratamento de águas residuárias e atinge os corpos receptores (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

A Figura 2 apresenta a presença destes compostos em vários tipos de águas, bem como as suas origens e destinos.

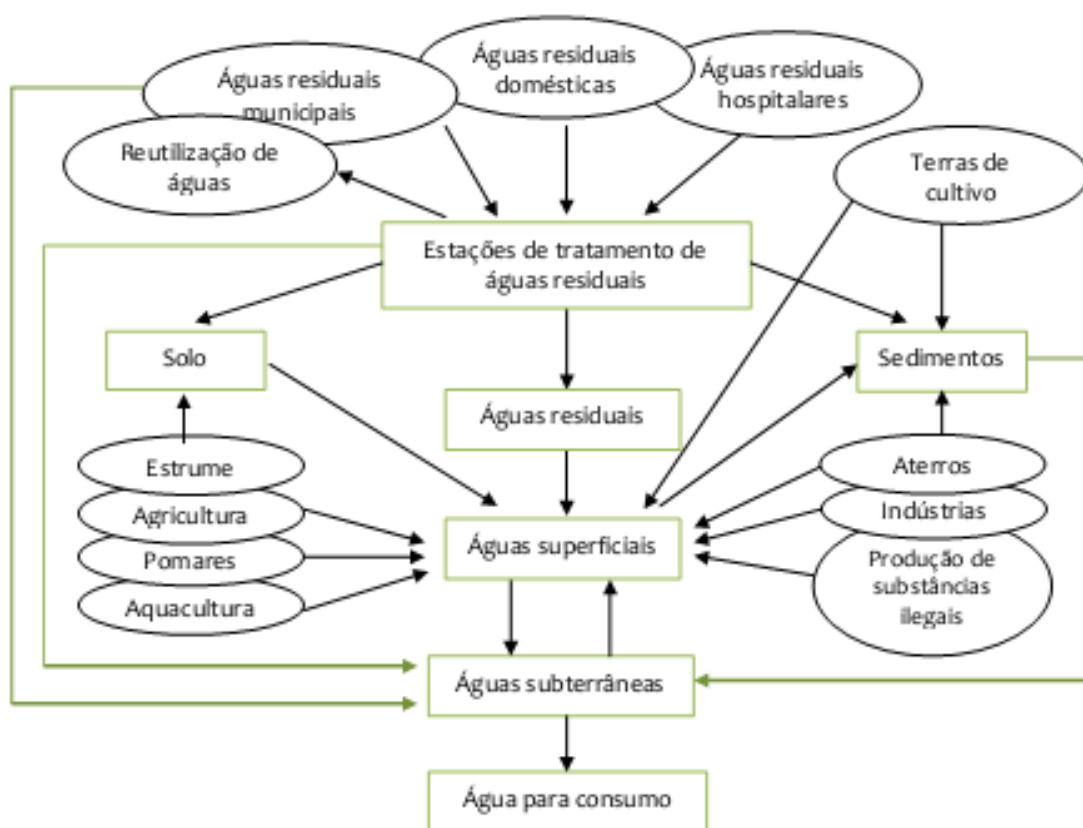


Figura 2. Ocorrência e dispersão de fármacos no ambiente.  
Fonte: Roque (2009).

Os resíduos de fármacos no meio ambiente, especificamente em ambiente aquático, constituem um problema ambiental sério em virtude de sua extremada resistência aos processos de degradação biológica: geralmente passam intactos pelas plantas de tratamento convencionais, (b) podem impor toxicidade e outros efeitos para os seres humanos e outros organismos vivos e (c) estão presentes em concentrações muito baixas, na ordem de micro e nanogramas, o que dificulta sua detecção e exige métodos analíticos mais sofisticados para determinação da sua presença no meio ambiente (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

#### 2.4.2 GRUPOS DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS ESTUDADOS

Entre a enorme variedade de grupos farmacoterapêuticos, foram selecionados os anti-inflamatórios e os cardiovasculares. A escolha baseia-se no elevado consumo desses fármacos tanto na Europa como no Brasil.

#### **2.4.2.1 DICLOFENACO SÓDICO**

Os Anti-inflamatórios Não-Esteróides – AINE´s - pertencem a um dos mais importantes grupos de fármacos em todo o mundo, com uma produção anual estimada em várias toneladas. Além disso, alguns desses medicamentos são adquiridos sem prescrição médica, de modo que o consumo real é certamente ainda maior. Como resultado desse elevado consumo, bem como da elevada farmacocinética desses compostos (meia-vida, excreção urinária e fecal, metabolismo etc.), os analgésicos e anti-inflamatórios podem atingir concentrações detectáveis e significantes no ambiente (CLEUVERS, 2003).

O Diclofenaco é uma substância pertencente ao grupo de medicamentos anti-inflamatórios não-esteróides. É utilizado para reduzir a inflamação e aliviar a dor, funciona como um analgésico em situações de artrites ou lesões agudas. Após a administração oral, o diclofenaco é eliminado sob a forma de glucuronídeos e sulfatos conjugados dos metabólitos. Aproximadamente 65% da dose são excretados através da urina, sendo que menos de 1% do fármaco é excretado sob a forma inalterada. O diclofenaco é pouco solúvel em água e praticamente insolúvel em clorofórmio e éter. Porém, é facilmente solúvel em metanol e em álcool. Apresenta um aspecto de pó cristalino, branco ou levemente amarelado (ROQUE, 2009).

Segundo Letzel, Metzner e Letzel (2008), o anti-inflamatório diclofenaco foi identificado como um dos mais significativos compostos ativos farmacêuticos presentes no meio hídrico. Foram detectadas concentrações médias, na ordem dos µg/L, nos afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuárias na Europa, bem como na América do Norte e América do Sul.

#### **2.4.2.2 ÁCIDO CLOFÍBRICO**

O Ácido Clofíbrico é o metabólito ativo de uma série de reguladores lipídicos sanguíneos (clofibrato, etofibrato e etofilinclofibrato) utilizados amplamente. Pertence à classe de fármacos mais freqüentemente encontrada em estudos de monitoramento. Foi encontrado em inúmeras águas residuárias, águas superficiais e também na água do mar (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).



## 2.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS COM PRESENÇA DE FÁRMACOS

A seguir, descrevem-se as principais técnicas utilizadas para remoção de fármacos em águas residuárias:

### 2.5.1 SORÇÃO

De acordo com Ternes, Joss e Siegrist (2004), um dos processos de remoção mais importantes em uma estação de tratamento de esgoto – ETE é a sorção de sólidos suspensos das águas residuárias e subsequente remoção através da sedimentação primária e secundária do lodo. A Sorção ocorre principalmente através da absorção, envolve interações hidrofóbicas dos grupos alifáticos e aromáticos de um composto com a membrana celular lipofílica dos microorganismos e as frações de gordura presentes no lodo e através da adsorção, onde interações eletrostáticas de grupos carregados positivamente (ex. grupo amino) com superfícies carregadas negativamente. A quantidade de substâncias sorvidas por litro de água residuária ( $C_{sorvido}$ ) é expressa como uma equação linear simplificada:

$$C_{sorvido} = K_d \cdot SS \cdot C_{dissolvido} \quad (1)$$

onde  $K_d$  é a constante de sorção, definida como a divisão de um composto entre o lodo e a fase líquida,  $SS$  é a concentração de sólidos suspensos no esgoto bruto e  $C_{dissolvido}$  é a concentração dissolvida da substância (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Como já exposto, muitos fármacos ácidos, tais como anti-inflamatórios (ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco) são ácidos orgânicos com valores de  $pKa$  (constante de acidez ou de dissociação ácida) com valores que variam de  $pKa$  4,9 a 4,1, bem como  $pKa$  3,6 para os reguladores lipídicos como ácido clofíbrico, bezafibrato e gemfibrozil. Esses fármacos ocorrem como íons em pH neutro estão carregados negativamente, pois suas frações de ácidos carboxílicos estão desprotonadas e têm pouca tendência de adsorção no lodo. A adsorção aumenta em pH mais baixos. Em pH neutro esses fármacos com cargas negativas ocorrem principalmente na fase dissolvida da água residuária (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005. KUMMERER; STEGER-HARTMANN; MEYER, 1997).

Portanto, devido à alta polaridade, sorção significativa por interações não-específicas pode ser descartada para a maioria dos fármacos. Interações

específicas e fármacos foram encontrados para fluoroquinolonas e tetraciclinas, a última com tendências para precipitar com  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

### **2.5.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA**

Nas águas residuárias, os produtos de beleza e higiene pessoal ocorrem normalmente nas concentrações de  $<10^{-4}$  g.L<sup>-1</sup>. Nesses níveis, a transformação biológica ou degradação de poluentes traços ocorre somente se o substrato primário estiver disponível para o crescimento das bactérias. Por isso, o co-metabolismo provavelmente ocorre quando as bactérias reduzem parcialmente os poluentes traços e não os utilizam como fonte de carbono. Outro cenário mais comum é quando o aumento do substrato ocorre, e as bactérias utilizam os poluentes traços como fonte de carbono e energia e podem mineralizá-lo totalmente (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

A afinidade de poluentes traços com as enzimas bacterianas do lodo ativado influencia a transformação ou decomposição dos poluentes. A decomposição de diversos compostos aumenta com a idade do lodo. Dois mecanismos podem explicar essa tendência. A população de bactérias pode tornar-se mais diversificada com o aumento da idade do lodo (ex. maior tempo de residência dos microrganismos), possivelmente porque as bactérias de crescimento lento podem atingir números relevantes. Os microrganismos podem diversificar sua atividade metabólica em resposta à menor disponibilidade de substrato (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Para ambos os compostos, diclofenaco e o hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol, a decomposição significativa foi observada somente quando a idade do lodo aeróbico foi de pelo menos oito dias (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

### **2.5.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS**

Os *processos oxidativos avançados eletroquímicos* são tecnologias limpas de tratamento químico, fotoquímico ou eletroquímico baseado na produção '*in situ*' do radical hidroxila (OH) como principal oxidante, é o segundo agente oxidante mais forte conhecido depois do flúor, tendo alto potencial de redução ( $E^\circ(\bullet OH/H_2O) = 2.8$  V) e é capaz de reagir de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos via hidroxilação ou hidrogenação até a total mineralização dos compostos (BRILLAS e SIREN, 2011). A vantagem é que, durante o tratamento, os poluentes

são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais (FERREIRA e DANIEL, 2004).

## 2.6 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

O uso da eletricidade para tratamento de água foi sugerido em 1889 na Inglaterra. Os *processos de tratamento eletroquímico* de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de reações de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos. Evita assim, a possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado. Nesse sentido, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies dos eletrodos ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas "*in situ*" (ROCHA et al., 2009).

Alguns processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes orgânicos propõem a união dos processos anódicos de oxidação com a produção catódica "*in situ*" de espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. Nos processos eletrolíticos, o funcionamento da célula eletrolítica difere-se da pilha principalmente no que diz respeito às funções dos eletrodos. Na eletrólise, ânodo é o eletrodo positivo e o cátodo, o eletrodo negativo. A corrente é transportada pelos íons que percorrem a solução, em direção aos eletrodos e, como consequência, há uma variação de concentração ao longo da solução (ROCHA et al., 2009).

De acordo com Mollah et al. (2004), as placas ou bastões de metal condutoras utilizadas nos sistemas eletroquímicos são comumente conhecidas como eletrodos de sacrifício. O ânodo de sacrifício reduz o potencial de dissolução do ânodo e minimiza a redução ou deposição redutiva de metais no cátodo. O eletrodo de sacrifício e o cátodo podem ser feitos do mesmo ou de diferentes materiais.

Quando alumínio ou ferro são utilizados como eletrodos, íons de  $\text{Fe}(\text{aq})^{3+}$  ou  $\text{Al}(\text{aq})^3$ , imediatamente sofrem reações espontâneas e produzem hidróxidos ou polihidroxilados e dependem do pH do meio aquoso. Esses hidróxidos e compostos polihidroxilados metálicos possuem forte afinidade com as partículas dispersas bem como os contra íons para promover a coagulação (MOLLAH et al., 2004). Os íons metálicos gerados eletroquimicamente são bons coagulantes (SIREN e BRILLAS,

2011) e os gases gerados nos eletrodos provocam a flotação dos materiais coagulados (MOLLAH et al., 2004).

### **2.6.1 LEIS DE FARADAY ASSOCIADAS AOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS**

Os processos eletroquímicos obedecem às duas Leis de Faraday (SINOTI e SOUZA, 2005):

1. A quantidade de substância que reage, devido ao desgaste do eletrodo ou à deposição no mesmo, ao passar uma corrente contínua, é proporcional à intensidade da corrente e a duração da eletrólise.
2. Se a corrente elétrica que passa através do eletrodo for contínua, a massa da substância que reage será proporcional ao equivalente químico da substância, que relaciona sua massa com a capacidade de transferência de elétrons num determinado processo.

### **2.6.2 ELETROCOAGULAÇÃO**

No processo de Eletrocoagulação, o coagulante é gerado *“in situ”* pela oxidação do ânodo. Neste processo, espécies iônicas carregadas – metais, por exemplo – são removidos das águas residuárias por permitir (I) a reação com um íon de carga oposta, ou (II) com floco dos hidróxidos metálicos gerados no efluente. A tecnologia da Eletrocoagulação oferece uma alternativa para uso de sais metálicos ou polímeros e polieletrólitos adicionados para quebra de emulsões e suspensões estáveis. A tecnologia remove metais, coloides e partículas, e poluentes inorgânicos solúveis do meio aquoso pela introdução de espécies de hidróxidos metálicos poliméricos altamente carregados. Essas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas dos sólidos em suspensão e das gotículas de óleo para facilitar a aglomeração ou coagulação e separação da fase aquosa. O tratamento leva à precipitação de certos metais e sais (SENGIL e ÖZACAR, 2006).

De acordo com Theodoro (2010), a teoria aplicada da coagulação aplica-se também à eletrocoagulação. As diferenças estão relacionadas ao agente coagulante que provém dos eletrodos utilizados e ocasiona:

- A neutralização das cargas superficiais,
- A desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação),
- A aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos metálicos,
- O crescimento dos flocos (eletrofloculação)

- E a geração de micro-bolhas de oxigênio ( $O_2$ ) no ânodo e hidrogênio ( $H_2$ ) no cátodo.

O  $O_2$  e o  $H_2$  são formados pela hidrólise da água, alcançam à superfície por arraste dos flocos formados pelas impurezas e promovem a clarificação do efluente (eletroflotação) (THEODORO, 2010).

### 2.6.2.1 TEORIA DA ELETROCOAGULAÇÃO

A Eletrocoagulação é um processo complexo que envolve fenômenos físicos e químicos, utiliza eletrodos de sacrifício para fornecer íons para a solução e é capaz de remover partículas dissolvidas, sólidos suspensos e óleos e graxas da solução aquosa. Envolve a aplicação de corrente elétrica em eletrodos de sacrifício instalados em um reator onde a corrente gera o agente coagulante e bolhas de gás hidrogênio. O agente coagulante é produzido '*in situ*' pela dissolução elétrica de íons alumínio ou ferro a partir de eletrodos de alumínio e ferro respectivamente, que em pH adequado, leva a formação de hidróxidos metálicos insolúveis capazes de remover poluentes por complexação de superfície ou atração eletrostática. O hidrogênio gasoso auxilia na flotação das partículas floculadas. Esse processo pode ser denominado de eletrofloculação. Portanto, a eletrofloculação é um fenômeno composto por dois processos eletroquímicos denominados: eletrocoagulação e eletroflotação. Os eletrodos podem estar organizados de modo monopolar ou bipolar (GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEN, G., 2004; SIVAKUMAR e EMAMJOMEH, 2009; ZAIED, M., BELLAKHAL, N. 2009; MOLLAH et al., 2004).

A geração de íons metálicos acontece no ânodo, e o gás hidrogênio é liberado do cátodo. Esses íons coagulam os poluentes da água, de forma similar à adição de coagulantes químicos tal como sulfato de alumínio e cloreto férrico e promovem e facilitam a remoção dos poluentes através da sedimentação e flotação. Em geral, a eletrocoagulação ou eletroflotação são tecnologias baseadas nos conceitos de células eletroquímicas, conhecidas como 'células eletrolíticas'. Em um processo eletrolítico, uma fonte de corrente direta é conectada em um par de eletrodos imersos em um líquido que trabalha como eletrólito. Para entender o comportamento do sistema eletroquímico, é importante descrever as reações eletrolíticas gerais. A base da eletrocoagulação é a formação '*in situ*' de espécies coagulantes que podem remover vários poluentes da água e águas residuárias em tratamento (GAO et al., 2004; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; MOLLAH et al., 2004).

Existem três mecanismos principais que promovem a eletrocoagulação/flotação. Os íons coagulantes produzidos *'in situ'* atuam em três estágios: (i) formação dos coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (ii) desestabilização dos contaminantes, partículas em suspensão quebra de emulsões e (iii) agregação dos flocos. De forma simplificada (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; MOLLAH et al., 2004; MORENO-CASILLAS, 2007; SENGIL e ÖZACAR, 2006):

- Oxidação do eletrodo e geração dos íons metálicos;
- Hidrólise dos íons metálicos e geração dos hidróxidos metálicos e polihidróxidos;
- Produção de pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo;
- Flotação e Sedimentação dos flocos formados.

Mollah et al. (2004), descrevem o mecanismo de desestabilização de contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsões em três estágios:

- Compressão da dupla camada difusa a redor das espécies carregadas pela interação dos íons gerados pela oxidação do ânodo de sacrifício;
- Neutralização das cargas das espécies iônicas presentes na água residuária pelos íons de carga oposta produzidos pela dissolução eletroquímica do ânodo de sacrifício. Os íons de cargas opostas reduzem a repulsão eletrostática interpartículas na medida em que as forças de Van der Waals predominam, provocam a coagulação.;
- Formação do floco: o floco formado como resultado da coagulação cria uma manta de lodo que aprisiona e forma pontes de partículas coloidais ainda remanescentes no meio aquoso.

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos fornecem superfícies ativas para adsorção de espécies poluentes.

A Eletrocoagulação tem sido empregada com sucesso na remoção de metais e óleos e graxas de diversos efluentes industriais. No processo, quando um potencial é aplicado no ânodo metálico, ocorrem duas reações separadas (MOLLAH et al., 2004):

1. Fe/Al são dissolvidos do ânodo e geram íons metálicos correspondentes, os quais quase imediatamente hidrolisam para ferro polimérico ou hidróxido de alumínio. Esses hidróxidos poliméricos são excelentes agentes coagulantes.

Os ânodos metálicos de sacrifício são utilizados continuamente para produzir hidróxidos poliméricos próximo do ânodo. A coagulação ocorre quando os cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o ânodo pelo movimento eletroforético. Os contaminantes presentes na corrente de água residuária são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela erosão do eletrodo. Eles são então removidos por eletroflotação, ou sedimentação e filtração. Assim, ao invés da adição de produtos químicos coagulantes como no processo convencional de coagulação, esses agentes coagulantes são gerados *in situ*.

2. A água também é eletrolisada em uma reação paralela e produz pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo. As bolhas atraem as partículas floculadas que ascendem e flutam para a superfície.

As espécies coagulantes geradas são responsáveis tanto pela agregação, quanto pela precipitação das partículas suspensas e simultaneamente adsorção de contaminantes (KOBYA, TANER CAN e BAYRAMOGLU, 2003).

#### **2.6.2.2 DUPLA CAMADA ELÉTRICA**

Quando a superfície do colóide está carregada, pode haver um excesso de contra-íons carregados na solução próxima da partícula para manter a neutralidade elétrica. O sistema combinado de carga de superfície e excesso de carga na solução é conhecido como dupla camada elétrica. Pode-se considerar uma superfície plana carregada, como a superfície de argila, em contato com uma solução aquosa. Os contra-íons estão sujeitos a duas tendências opostas, atração eletrostática para a superfície carregada e o efeito do movimento aleatório térmico. O equilíbrio entre esses efeitos é um fator determinante na distribuição da carga e do potencial elétrico na solução. A concentração dos contra-íons próxima da superfície da partícula é elevada e, diminui com o aumento da distância da superfície (KILIÇ, 2009).

As forças repulsivas nas interfaces dos sólidos e dos líquidos, onde a carga negativa do colóide atrai íons positivos denominados de contra-íons, formam uma espessa camada adjacente ao redor da superfície do colóide, a Camada de Stern. Contra-íons adicionais, que são atraídos pelo colóide negativo, são repelidos pela camada de Stern e, com outros íons positivos estabelecem um equilíbrio dinâmico que resulta na formação de uma camada de contra-íons - Camada de Gouy ou

Camada Difusa – cuja concentração é alta próxima à superfície do colóide, mas diminui gradualmente com a distância até obter um equilíbrio com a concentração de contra-íons no interior da solução (KILIÇ, 2009).

A dupla camada é composta dos contra-íons da camada de Stern em conjunto com os co-íons (negativos) e contra-íons (positivos) da camada difusa ou de Gouy, bem como os íons em equilíbrio na solução, que envolvem a partícula coloidal com carga negativa. Na camada difusa ou de Gouy, existe uma deficiência de íons negativos, chamados de co-íons porque têm a mesma carga que o colóide, uma vez que esses íons são repelidos eletrostaticamente pela partícula (KILIÇ, 2009; ABREU LIMA, 2007).

A espessura da camada difusa depende da turbulência da água ou do fluxo de águas residuárias. No processo de eletrocoagulação, a turbulência é causada, principalmente, pela agitação do gás hidrogênio gerado no cátodo. Quanto maior a densidade de corrente, mais gás hidrogênio é gerado e menor é a espessura da camada de difusão (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002).

Da mesma forma, o transporte líquido e, portanto de íons, exceto para  $H^+$  e  $OH^-$ , pela camada difusa do cátodo é zero. Devido ao  $H^+$  ser reduzido para produzir gás hidrogênio, o pH próximo do cátodo é alcalino. Em síntese, a concentração de  $OH^-$  perto do cátodo é muito maior do que a de  $H^+$  e, portanto, a corrente vem predominantemente da difusão e migração de  $OH^-$ . Pode-se admitir uma variação análoga na variação de  $OH^-$  através de toda a camada de difusão que é válida quando o pH é próximo do neutro (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002).

### **2.6.2.3 TIPOS DE ELETRODOS**

A eletrocoagulação/flotação é uma técnica que envolve a adição eletrolítica direta de íons metálicos oriundos dos eletrodos de sacrifício, que atuam como coagulantes. Esses íons promovem o processo de coagulação dos poluentes da água de forma similar com que ocorre a coagulação, via adição de produtos químicos, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, e facilitam a remoção de poluentes através da sedimentação e flotação. Os eletrodos de sacrifício sofrem ataque químico pelos íons  $H^+$  em meio ácido ou íons  $OH^-$  em meio alcalino (EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009).

Placas de metais como alumínio e ferro são geralmente utilizadas como eletrodos de sacrifício para produzir de forma contínua íons para o sistema. Os eletrodos de



sacrifício são dissolvidos como resultado da oxidação, sendo necessário, portanto, reposição regular. Placas de metais condutores são comumente conhecidas como “eletrodos de sacrifício”. O ânodo de sacrifício reduz o potencial de dissolução do ânodo e minimiza a passivação do cátodo. Os eletrodos de sacrifício podem ser constituídos pelo mesmo ou por diferentes materiais (SENGIL e ÖZACAR, 2006).

Os eletrodos de metal (condutores metálicos) são comumente conhecidos como eletrodos de sacrifício. Quando ânodo de sacrifício é utilizado, esse reduz o potencial de dissolução do ânodo e minimiza a redução ou deposição redutiva de metais elementares sobre o cátodo. O eletrodo de sacrifício e o cátodo podem ser do mesmo ou de diferentes materiais (MOLLAH, et al., 2004).

#### 2.6.2.4 REAÇÕES NOS ELETRODOS

Segundo Mollah et al. (2004), um reator de eletrocoagulação simples é feito de um par de eletrodos, um ânodo e um cátodo. Quando um potencial é aplicado de uma fonte de energia externa, o material do ânodo (positivo) sofre oxidação, enquanto o cátodo (negativo) será submetido à redução ou deposição redutiva do metal elementar. As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos podem ser resumidas de acordo com as equações 2, 3 e 4:

No ânodo:



No cátodo:



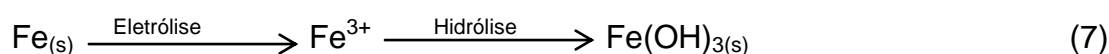
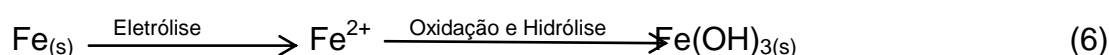
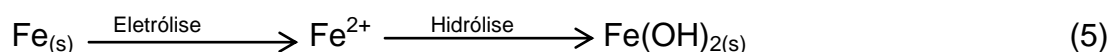
A coagulação eletroquímica é uma das técnicas de produção eletroquímica de agentes que provocam a desestabilização e a neutralização de cargas para remoção de poluentes e vem sendo utilizada para tratamento de água e águas residuárias. Nessa técnica, os íons de ferro gerados no ânodo são oxidados para o estado férrico com oxigênio dissolvido na água o qual reagem com os íons hidróxidos formados no cátodo e promovem a coprecipitação de impurezas com hidróxido férrico insolúvel (ONDER, KOPARAL, OGUTVEREN, 2007).

### 2.6.2.4.1 REAÇÕES DA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO

Um reator de eletrocoagulação é composto por um ânodo e um cátodo. Quando um potencial é aplicado a partir de uma fonte de energia externa, o material do ânodo sofre oxidação, enquanto o do cátodo é submetido a uma redução ou deposição redutiva de metais elementares (MOLLAH et al., 2004).

A oxidação eletrolítica do ferro pode resultar no íon Ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou íon Férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) gerados no ânodo. As reações descritas na literatura divergem quanto aos mecanismos envolvidos durante a eletrocoagulação do ferro e consequente produção de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e sua hidrólise (LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009):

1. Alguns autores relatam que a oxidação eletrolítica do ferro produz  $\text{Fe}^{2+}$ , que é então hidrolisado para produzir  $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ .
2. De acordo com outras referências da literatura, a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre no ânodo, seguido pela oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo oxigênio dissolvido para formação do  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ .
3. Segundo outros autores, a oxidação eletrolítica do ferro para  $\text{Fe}^{3+}$ , seguida pela hidrólise para produção de  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ . Ou ainda a formação do  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$  como produto final da eletrocoagulação.



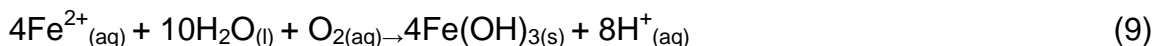
Além disso, segundo Sasson, Calmano e Adin (2009), o processo de oxidação do ferro em um sistema de eletrofloculação para tratamento de água é dependente também das reações com a matéria orgânica que, podem complexar o ferro.

Quando eletrodos de ferro ou alumínio são usados, íons de  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  ou  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  são gerados imediatamente e sofrem reações espontâneas para produzir hidróxidos e/ou polihidroxidos. Os íons de  $\text{Fe(II)}$  são gerados na dissolução do ferro. Em contraste, os íons  $\text{OH}^-$  são produzidos no cátodo. Através da mistura da solução, espécies de

hidróxido são produzidas e promovem a remoção de matrizes (cátions, por exemplo) por adsorção e coprecipitação. Durante a eletrocoagulação de ânodos de ferro, dois mecanismos para a produção de hidróxidos metálicos ocorrem (MOLLAH, et al., 2004):

#### Mecanismo I

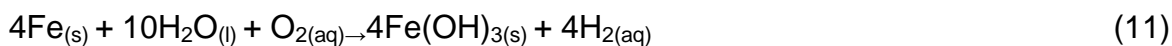
Ânodo:



Cátodo:

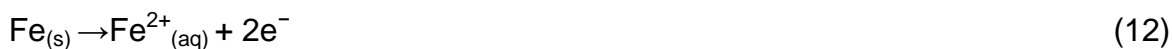


Geral:



#### Mecanismo II

Ânodo:



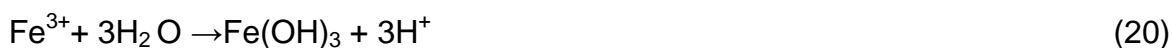
Cátodo



Geral:



Oxidação:



O  $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$  formado permanece na solução aquosa como uma suspensão gelatinosa, que pode remover os poluentes da água residuária, tanto por meio da

complexação, quanto por atração eletrostática seguida da coagulação (SENGIL e ÖZACAR, 2006).

O ferro na forma de íon  $\text{Fe}^{3+}$  na solução pode formar íons monoméricos, complexos de hidróxido férrico e espécies poliméricas com íons hidróxidos tais como  $\text{FeOH}_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  e depende da faixa de pH. Transforma-se finalmente em  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que promove rápida sedimentação dos flocos na solução (Eq. 18) (ONDER, KOPARAL, OGUTVEREN, 2007):



Íons metálicos eletroquimicamente gerados nos eletrodos podem sofrer hidrólise próxima do ânodo para produzir uma série de intermediários ativados que são capazes de desestabilizar e finalmente dispersar as partículas presentes na água residuária para ser tratada. As partículas desestabilizadas agregam-se e formam os flocos (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002; KOBAYA, TANER CAN, BAYRAMOGLU, 2003). As bolhas de hidrogênio produzidas no cátodo flutam a maioria dos flocos formados e alcançam a efetiva separação das partículas da água residuárias (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002; MOLLAH et al., 2004).

A eletrocoagulação é mais eficiente na desestabilização de pequenas partículas coloidais que a coagulação convencional, e o processo está intimamente ligado à eletroflotação, pois há produção de bolhas de hidrogênio e oxigênio no cátodo e no ânodo. O sucesso do processo de Eletrocoagulação e, portanto, da eletroflotação é determinado pelo tamanho das bolhas bem como pela mistura adequada de bolhas com a água residuária. Bolhas menores fornecem maior área superficial para fixação das partículas no meio aquoso e resultam em uma melhor separação. Além disso, a eletrocoagulação é capaz de promover a coagulação e a flotação com menor produção de lodo e o reator, ou câmara eletrolítica, é um equipamento compacto, de fácil operação e instalação, mesmo em locais com disponibilidade limitada de área (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002).

Espécies de hidróxidos de ferro resultado da dissolução eletroquímica do ânodo de Ferro e subsequente oxidação de espécies de  $\text{Fe}(\text{II})$  são positivamente carregadas. Assim, o potencial de desestabilizar negativamente as cargas das partículas suspensas resulta na agregação e formação dos flocos. De acordo com a solução do pH e a concentração de oxigênio dissolvido, as espécies de  $\text{Fe}(\text{II})$  podem ser potencialmente oxidadas para  $\text{Fe}(\text{III})$ , que é geralmente a principal espécie ativa

em qualquer via de coagulação. Em altas densidades de corrente, o valor do pH que se desenvolve próximo ao cátodo é mais alto devido ao rápido consumo de íons  $H^+$ , e resulta em uma cinética de oxidação do Fe(II) mais rápida. Hidróxidos de Fe(III) formados pela oxidação do Fe(II) (Eq. 15) são, normalmente, o produto alvo do processo de eletrocoagulação do Ferro (BUKHARI, 2008; LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009)

No entanto, a taxa de oxidação de Fe(II) é altamente dependente do pH da solução e, em menor grau, do Fe(II) dissolvido, das concentrações de oxigênio e da presença do Fe(II) agentes complexantes (GENDEL e LAHAV, 2010). Lakshmanan et al. (2009) observaram a oxidação completa de Fe(II) durante a eletrocoagulação realizada em pH 8,5. Em pH com valores menores (6,5 e 7,5), observou-se uma taxa de oxidação Fe(II) mais lenta e a percentagem de espécies de Fe(II) remanescentes em solução foram 70-85% e 10-45%, respectivamente. O tempo de eletrólise aplicado foi de 60s, tempo de mistura de 2min (incluindo o tempo de eletrólise) e densidades de corrente: 1,32 - 21,1mA/cm<sup>2</sup>. Lakshmanan et al. (2009) ainda mostram que a maior densidade de corrente em um dado pH resulta em maiores taxas de oxidação do Fe(II). Essa observação foi atribuída a valores de pH elevados que se desenvolvem próximo ao cátodo, devido à redução de íons  $H^+$  para  $H_{2(g)}$  (GENDEL e LAHAV, 2010).

De acordo com Gendel e Lahav (2010), a taxa de oxidação de Fe (II) em reatores de eletrocoagulação com eletrodos de ferro em faixas de pH entre 5 - 7 é altamente dependente da capacidade de tamponamento da solução eletrolítica. Em soluções com baixa capacidade tampão a taxa de íons  $H^+$  no cátodo pode ser suficiente para elevar os valores de pH na célula eletrolítica e, assim, uma alta taxa de oxidação de Fe(II) pode ser esperada mesmo em soluções com pH inicial relativamente baixo (5 - 6,5). Em contraste, em águas com alto poder tampão (ou águas residuárias), capazes de resistir ao aumento do pH devido ao consumo  $H^+$ , a conversão de Fe(II) para Fe(III) é lenta, e resulta em uma menor eficiência do processo de eletrocoagulação.

Ainda de acordo com Gendel e Lahav (2010), águas naturais e águas residuárias geralmente possuem alta capacidade tampão em faixas de pH entre 5 – 7 devido, principalmente, à presença de espécies de carbonato e em águas residuárias também devido ao fosfato dissolvido e aos vários ácidos orgânicos.

Conseqüentemente, a oxidação completa do Fe(II) durante o processo de eletrocoagulação do ferro realizada em condições de pH 7 (que pode ser acompanhada de baixas concentrações de oxigênio dissolvido) pode ser de difícil alcance dentro do processo de eletrocoagulação.

A dissolução eletroquímica do ânodo de ferro é muito mais complexa devido aos dois estágios de oxidação das espécies de Fe<sup>2+</sup> que é oxidada para Fe<sup>3+</sup>. Pesquisas recentes evidenciaram que o Ferro é liberado como Fe<sup>2+</sup>, é oxidado para Fe<sup>3+</sup> pelo oxigênio dissolvido e finalmente hidrolisado para hidróxido (LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009; LIAO et al., 2009).

#### 2.6.2.4.2 REAÇÕES DA ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO

A Eletrocoagulação com ânodos de alumínio promove a formação de Al<sup>3+</sup> que é hidrolisado para a formação de hidróxidos monoméricos ou poliméricos (PANIZZA e CERISOLA, 2010). Quando o alumínio é utilizado como eletrodo, três reações principais ocorrem no reator eletroquímico (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002):

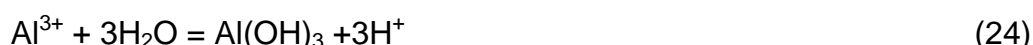
(i) A reação de oxidação no ânodo:



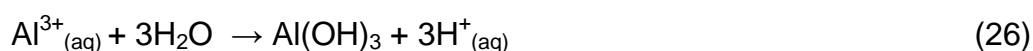
(ii) A reação de redução no cátodo:



(iii) A reação de hidrólise:



A dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio produz espécies catiônicas monoméricas como Al<sup>3+</sup> e Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> em pH baixo, que em valores adequados de pH são transformados inicialmente em Al(OH)<sub>3</sub> e posteriormente polimerizado para Al<sub>n</sub>(OH)<sub>3n</sub> de acordo com as reações apresentadas nas equações 25, 26 e 27. (MOLLAH, et al., 2001):



Através da reação descrita na equação 27, nota-se que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença desses complexos em solução aquosa confere característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são os responsáveis por remover contaminantes pelo fato de adsorverem-se às partículas e produzirem

coágulos maiores: os flocos. A estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Dois mecanismos de interação são considerados: precipitação e adsorção, cada um para uma escala separada de pH. Floculação na escala baixa de pH é explicada como precipitação, enquanto que na escala mais elevada de pH (> 6,5) como adsorção (KOBYA, TANER CAN, BAYRAMOGLU, 2003).

Em valores de pH elevados acima de 9,  $\text{Al(OH)}_4^-$  também está presente no sistema. Flocos de  $\text{Al(OH)}_3$  recém-formados têm uma grande área superficial que pode adsorver alguns compostos orgânicos solúveis e promovem uma rápida adsorção. A rápida remoção inicial de poluentes é atribuída à coagulação de coloides, compostos orgânicos e partículas em suspensão. Esses flocos polimerizam conforme descrição na equação 27 e são removidos facilmente do meio aquoso por sedimentação e por flotação por meio do  $\text{H}_2$  produzido pelo cátodo (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2000).

Durante a Eletrocoagulação, embora a reação principal do ânodo de alumínio seja o sacrifício do eletrodo para formar íons de alumínio, também existem outras reações secundárias, como por exemplo, em soluções neutras e ácidas de cloreto, cloro nativo e livre e hipoclorito são formados os quais são fortes oxidantes. As equações 28, 29 e 30 apresentam as reações secundárias que ocorrem no ânodo (Chen et al., 2000).



Na prática, embora o pH original das águas residuárias possa ser menor ou maior, o pH afluente deve ser mantido dentro da faixa média já que a melhor eficiência de eletrocoagulação é alcançada nesta faixa. Devido a isso, as concentrações de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  próximas do ânodo são relativamente baixas e podem ser desconsideradas. A corrente total no circuito é composta principalmente da corrente oriunda da migração e difusão de  $\text{Al}^{3+}$  (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002).

Simultaneamente à reação anódica, ocorre uma reação catódica associada, geralmente evolução de hidrogênio. Sob condições ácidas, a equação 20 descreve a evolução do hidrogênio no cátodo. A reação que ocorre no cátodo é dependente do

pH. No pH neutro ou alcalino, o hidrogênio é produzido através da equação 31 (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002):



Os íons  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  são coagulantes muito eficientes para floculação de partículas coaguladas. Os íons hidrolisados de alumínio podem formar grandes cadeias de Al-O-Al-OH que podem adsorver quimicamente poluentes como  $\text{F}^-$ . Espécies iônicas como  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  podem estar presentes no sistema e são dependentes do pH do meio aquoso. Estes hidro-complexos catiônicos gelatinosos podem remover poluentes por adsorção, produzem neutralização de cargas e posterior precipitação (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002; ZAIED, BELLAKHAL, 2009).

O alumínio é geralmente utilizado para tratamento de água e o ferro para tratamento de águas residuárias. As vantagens da coagulação incluem (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002; ZAIED, BELLAKHAL, 2009):

- precipitação,
- alta eficiência de remoção de material particulado,
- redução da quantidade de lodo gerado,
- instalações compactas de tratamento e custo relativamente baixo,
- possibilidade de automatização completa do sistema.

#### **2.6.2.5 PARÂMETROS ASSOCIADOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO**

A eficiência da remoção de poluentes de águas residuárias pelos processos eletroquímicos depende de diversos parâmetros reações que explicam a eletrólise. Entre os fatores que influenciam na qualidade da remoção dos poluentes estão, o pH do meio, a condutividade e tipo de sais dissolvidos, a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, a corrente específica, o tempo de retenção na câmara de eletrocoagulação, a natureza da composição presente na solução ou suspensão a ser tratada, o material componente dos eletrodos (cátodo) e a forma da câmara de eletrocoagulação (GIORDANO e FILHO, 2000).

A tensão de eletrólise é um das variáveis mais importantes e esta é fortemente dependente da densidade de corrente, da condutividade das águas residuárias a tratar, da distância inter-eletrodos e da área superficial dos eletrodos (CHEN, X., CHEN, G., YUE, 2002).



Abaixo, explanação dos parâmetros que afetam a eficiência do processo de eletrocoagulação:

### **1. Densidade de Corrente**

O aumento na densidade de corrente resulta em um aumento na eficiência de remoção. Esse aumento é devido à maior formação de íons de Fe, por exemplo, que desempenham um papel importante na precipitação, em densidades de correntes mais altas (ONDER, KOPARAL, OGUTVEREN, 2007).

De acordo com GAO et al. (2004), o fornecimento de corrente para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade de íons  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  liberados dos respectivos eletrodos. Corrente alta significa uma unidade de eletrocoagulação de pequeno porte. No entanto, quando uma corrente muito alta é utilizada, há uma grande chance de desperdício de energia elétrica em forma de aquecimento da água. Entre outros aspectos, uma alta densidade de corrente resulta em uma diminuição significativa na eficiência da corrente. Para o sistema de eletrocoagulação operar por longos períodos de tempo sem manutenção, a densidade de corrente sugerida é entre 20 e 25  $A/m^2$ , a menos que na superfície dos eletrodos seja feita limpeza periódica. A seleção da densidade de corrente deve considerar outros parâmetros, como pH, temperatura e vazão para garantir uma alta eficiência da corrente.

### **2. Corrente Elétrica**

A corrente utilizada determinará a quantidade de metal que será oxidada no ânodo. O uso de densidade elevadas pode significar perda de potência, em virtude de a corrente se dissipar como energia térmica pela solução e requerer, portanto, manutenção dos eletrodos (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

### **3. Efeito no pH do Efluente**

Os efeitos do pH das águas e águas residuárias na eletrocoagulação são refletidos pela eficiência da corrente, bem como solubilidade dos hidróxidos de metal. Quando existem íons de cloreto presentes, a liberação de cloro também é afetada. Geralmente, observa-se que, para o alumínio, as altas eficiências de corrente são mais altas em condições ácidas ou alcalinas do que em neutras (GAO et al., 2004).

O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes – com a melhor remoção observada próximo do pH 7. O consumo de energia é, entretanto, mais alto em pH neutro, devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (GAO et al., (2004).

Para efluentes ácidos, a eletrólise pode provocar um aumento no valor do pH em decorrência da redução do Hidrogênio no cátodo. Outras reações que participam desse equilíbrio são: hidrólise, formação de oxigênio no ânodo e liberação de CO<sub>2</sub> (pelo borbulhamento de hidrogênio no cátodo) e formação de outros hidróxidos insolúveis (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Os diferentes tamanhos das bolhas dependem do pH da água bem como do material do eletrodo. As bolhas de hidrogênio são menores em pH neutro. Para as bolhas de oxigênio, o tamanho aumenta com o pH e com o tipo de material do ânodo. O tamanho das bolhas obedece a uma distribuição normal ao longo do tempo (GAO et al., (2004).

Análises teóricas demonstraram que a tensão entre os eletrodos é independente do pH, quando esse valor não está longe do pH neutro. A fim de confirmar isso, Chen, X., Chen, G., e Yue (2002) mediram a tensão entre os eletrodos em solução com diferentes valores de pH. Observou-se que o efeito do pH entre os eletrodos era insignificante para ambos os eletrodos, novos e passivados. Para novos eletrodos, um aumento no pH de 3,75 para 10,41 resultou em somente um aumento na tensão de 13,2 para 13,8 mesmo em densidade de corrente alta (137 A/m<sup>2</sup>). Para os eletrodos passivados, quando o pH variou de 3,38 para 10,79, a máxima diferença da tensão entre os eletrodos foi de apenas 7,7% .

#### **4. Condutividade Elétrica do Efluente**

O mecanismo da Eletrocoagulação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente, da condutividade. É uma variável que afeta a eficiência da corrente elétrica, já que a tensão da célula diminui com o aumento da condutividade, e provoca uma diminuição da queda ôhmica.

#### **5. Efeito da vazão ou taxa de fluxo de Água Residuária**

Nas análises teóricas, o fluxo de águas residuárias não foi admitido como efeito significativo da tensão da eletrólise. De acordo com os testes realizados por Chen, X., Chen, G., e Yue (2002), para verificar essa afirmação, apesar de uma ligeira diminuição na tensão entre os eletrodos com o aumento da vazão, com eletrodos

novos foi sempre inferior a 10%. Em contraste, quando a densidade da corrente foi variada de 20 a 100 A/m<sup>2</sup>, a tensão medida aumentou quase cinco vezes. Para eletrodos passivados, verificou-se que a tensão de eletrólise foi a mesma dentro do intervalo investigado (vazão de água 1,8-21,6L.h<sup>-1</sup>). Esse fenômeno é esperado porque a superfície áspera dos eletrodos passivados faz com que a turbulência promovida pela taxa de fluxo seja insignificante. Tais resultados sustentam a suposição feita anteriormente sobre o efeito da taxa de fluxo.

## **6. Temperatura**

A temperatura no reator pode aumentar como resultado das reações eletrolíticas, dependendo do tempo de contato, tipo de eletrodo e corrente elétrica aplicada (ILLHAN et al., 2008).

Temperaturas mais altas proporcionam maior condutividade e, conseqüentemente, menor consumo de energia (GAO et al., 2004).

## **7. Potência do Reator**

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da ddp aplicada. O consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Na eletrocoagulação, esse fato está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de alumínio em solução está intimamente relacionada à carga, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em processo de eletrocoagulação é, em princípio, proporcional à quantidade de alumínio gerado em solução (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Um aumento na distância dos eletrodos ou na intensidade da corrente aplicada tende a aumentar os valores de tensão. Essa afirmação condiz com a Lei de Ohm que postula que a tensão aplicada é proporcional à intensidade da corrente. O fator de correlação destas variáveis é influenciado pela resistividade do meio que depende entre outros fatores da condutividade e distância entre os eletrodos. Quanto menor a distância entre os eletrodos, menor a tensão aplicada e, conseqüentemente, menor a potência consumida (FORNARI, 2008).

## 8. Distância entre eletrodos

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a ddp aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. De acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhor eficiência do processo. Maiores distâncias podem ser aplicadas quando a condutividade do efluente for elevada, caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Se a distância entre os eletrodos for muito grande, ocorrerá a perda de energia por dissipação, ocorrendo um aumento da diferença de potencial. Efeito semelhante ocorre se houver depósito de matéria orgânica sobre os eletrodos (principalmente sobre o ânodo), ou pela formação de camada de óxidos sobre o cátodo (passivação) (QUEIROZ et al., 1994). Quando a corrente específica ( $A/m^2$ ) aplicada nos eletrodos é muito alta, ou seja, maior que  $27 A/m^2$ , ocorre a formação de bolhas de hidrogênio em excesso, ocorrendo a passivação do cátodo (ALEGRE, e DELGADILLO, 1993). Isso pode ser evitado pelo controle da corrente, agitação da mistura a ser eletrocoagulada, ou pela inversão dos pólos dos eletrodos com a limpeza do cátodo (GIORDANO e FILHO, 2000).

### 2.6.3 TEORIA DA ELETRO-OXIDAÇÃO

Uma das técnicas da Eletroquímica para a remediação de águas residuárias é a oxidação eletroquímica, também conhecida como Oxidação Anódica, quando não há geração do cloro na solução (SIRES e BRILLAS, 2011). Para isso, eletrodos não ativos devem ser utilizados.

A Oxidação Eletroquímica ou Eletro-oxidação (EO) é realizada com ânodos constituídos por grafite, Pt,  $TiO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $PbO_2$ , várias ligas à base de Ti e, mais recentemente, de diamante dopado com boro (DDB). Essa técnica tem sido empregada para a descontaminação de vários efluentes orgânicos, inclusive produtos farmacêuticos. Dois mecanismos são responsáveis pela degradação eletroquímica da matéria orgânica e envolvem a oxidação de poluentes em uma célula eletrolítica por: (a) oxidação direta anódica ou transferência direta de elétrons para o ânodo, na qual os poluentes são adsorvidos sobre a superfície do ânodo e destruídos pela reação anódica de transferência de elétrons e (b) oxidação indireta da solução, mediada pelos oxidantes formados eletroquimicamente como: cloro,

hipoclorito, os radicais hidroxila, ozônio e peróxido de hidrogênio (SIREs e BRILLAS, 2011; MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS, KASSINOS, 2009).

A existência da oxidação indireta ou reação química com espécies geradas eletroquimicamente no ânodo como fisissorção do "oxigênio ativo" (radical hidroxila adsorvido fisicamente) ou quimissorção do "oxigênio ativo" (oxigênio na rede de um ânodo de óxido metálico (MO)) permitiu a proposta de duas abordagens principais para a redução da poluição em águas residuárias por Eletro-oxidação: (i) conversão eletroquímica, por meio da qual os compostos orgânicos refratários são seletivamente transformados em compostos biodegradáveis como ácidos carboxílicos por quimissorção do "oxigênio ativo" e (ii) combustão eletroquímica, na qual os produtos orgânicos são mineralizados por adsorção física do  $\cdot\text{OH}$ . O método de combustão eletroquímica (ou incineração eletroquímica) ocorre quando os compostos orgânicos são completamente mineralizados, isto é, oxidados à  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos, com OH adsorvido fisicamente. Esse radical possui um alto potencial padrão ( $E_0 = 2,80 \text{ V}$ ) o que assegura sua rápida reação com a maioria dos compostos orgânicos e gera derivados halogenados ou hidroxilados para conversão em  $\text{CO}_2$  (SIREs e BRILLAS, 2011; MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

Os parâmetros operacionais que afetam o desempenho do processo de EO são: o material dos eletrodos, o tipo do eletrólito suporte, a corrente aplicada, a carga orgânica e o pH inicial da solução (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS, KASSINOS, 2009).

Nos últimos anos, o uso de ânodos de diamante dopados com boro cresceu e ganhou atenção, pois mostraram possuir estabilidade química e eletroquímica, boa condutividade, bem como alcançaram melhores taxas de mineralização (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS, KASSINOS, 2009).

Ao utilizar eletrodos estáveis ou inertes, que não se dissolvem em solução, ao invés de eletrodos de sacrifício como na eletrocoagulação, não ocorre o processo de coagulação, apenas eletroflotação e eletro-oxidação.

### **2.6.3.1 TIPOS DE ELETRODOS**

Os eletrodos devem apresentar grande resistência ao calor, aos eletrólitos presentes e à passagem da corrente elétrica. Quando um eletrodo não sofre alterações na sua estrutura, mesmo sujeito a tais condições, é chamado eletrodo

inerte e sua função é a simples troca de elétrons com a solução. Os eletrodos inertes mais comuns são o grafite e a platina. Já o eletrodo reativo, além de transferir elétrons, participa do processo eletroquímico, sendo também modificado pela ação da corrente elétrica, formando ou recebendo íons metálicos (RODRIGUES et al., 2001).

Para o tratamento de águas residuárias, alta tensão é aplicada para alcançar oxidação de poluentes e água e manter a atividade do ânodo. O ânodo possui forte influência na seletividade e eficiência do processo de conversão ou combustão eletroquímica. A eficiência do processo depende do material do ânodo. Os ânodos são classificados como ativos e não ativos e possuem comportamentos diferentes. Exemplos de ânodos ativos incluem Pt, IrO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub> e como não ativos o PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e o Diamante Dopado com Boro (DDB) (COMNINELLIS, 1994).

### 2.6.3.2 REAÇÃO NOS ELETRODOS

Em ambos os tipos de ânodos (denominados M), a água é oxidada e leva à formação dos radicais hidroxila (M(•OH)) através da reação descrita na equação 29. No caso de ânodos ativos, esse radical interage fortemente com a superfície do ânodo que é transformada em “oxigênio ativo” quimissorvido ou superóxido MO a partir da reação descrita na reação 32 (COMNINELLIS, 1994; MOLLAH et al., 2001).



O par de MO/M é um mediador na conversão eletroquímica de compostos orgânicos (R) pela reação da equação 33. Por outro lado, a superfície de ânodos "não-ativos" interagem fracamente com M(•OH), que reage diretamente com radicais orgânicos até alcançar a mineralização total (MOLLAH et al., 2001).



Na Oxidação Anódica, espécies reativas de oxigênio são produzidas, como •OH heterogêneo pela reação descrita na equação 31, Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a partir da reação de dimerização descrita na equação 34 e O<sub>3</sub>, a partir da descarga de água na superfície do ânodo, descrita na reação 35, embora o •OH adsorvido fisicamente seja o oxidante mais forte.



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Com o intuito de apresentar resultados para os objetivos propostos no trabalho, dois experimentos com diferentes tecnologias compactas para tratamento de esgoto foram realizados. Foi montado em laboratório, em escala de bancada, o Experimento I – Tratamento Eletroquímico, para realização dos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação para tratamento de esgoto sanitário e aplicado diferentes condições de tempo e corrente. Para tanto, este experimento foi dividido em três diferentes etapas, denominadas Etapa I, Etapa II e Etapa III.

O Experimento II – Tratamento Biológico diz respeito à proposta de tratamento do esgoto em módulos para tratamento biológico anaeróbio, implantados em escala real na Universidade Estadual do Oeste do Paraná e monitorados os parâmetros pH, DQO, turbidez e Nitrogênio durante cinco meses.

Ao final, os resultados dos Experimentos I e II foram compilados e comparados com o objetivo de apresentar vantagens de cada sistema de tratamento compacto investigado.

#### 3.1 EXPERIMENTO I

##### 3.1.1 ETAPA I

O objetivo dessa etapa foi aplicar eletrocoagulação e eletro-oxidação para avaliar o desempenho de três placas/eletrodos (ferro e alumínio e grafite) para a remoção da DQO em esgoto bruto sob diferentes condições de tempo e corrente e, monitorados os parâmetros pH e condutividade, tendo em vista que os mesmos podem exercer influência sobre o processo Eletroquímico.

O esgoto utilizado nos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação foram coletados na Lundtofte Estação Municipal de Tratamento de Águas Residuárias localizada na cidade de Lyngby na Dinamarca. A Estação de Tratamento de Lundtofte recebe águas residuárias domésticas, industriais e pluviais. Possui capacidade de tratamento equivalente a uma população de 114.000 pessoas. Foi coletado um total de 40 litros de esgoto e armazenados a temperatura de 4°C em câmara refrigerada do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Técnica da Dinamarca - DTU.

Os ensaios desta etapa foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia Ambiental da DTU.



Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e mantido o valor do pH inicial do esgoto sanitário. As características do esgoto sanitário encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização das amostras de Esgoto Sanitário.

Parâmetro	Valor	Unidade
DQO	884,27	mg.L <sup>-1</sup>
Turbidez	14	% transmitância
pH	7,29	-
Condutividade	1203	µS/cm

O tamanho dos eletrodos, projeto dos reatores e a condução dos ensaios seguiram o descrito no item 3.2 Projeto dos Reatores.

### 3.1.1.1 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Para os ensaios da Etapa I, foi proposto um Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR - forma de Metodologia da Superfície de Resposta - MSR. O DCCR é ferramenta que permite otimizar o experimento pela redução do número de ensaios. Essa técnica visa a mostrar como as variáveis envolvidas no processo podem influenciar a resposta. A função que descreve esta influência é denominada *superfície de resposta* (AHMADI., 2005).

MSR consiste em uma técnica de modelagem empírica dedicada à avaliação das relações existentes entre um grupo de fatores experimentais controlados e resultados observados (KÖRBAHTI, 2007; ÖLMEZ, 2009; WANG et al., 2007).

O Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR – foi utilizado com o objetivo de determinar a região ótima, correspondente às melhores condições de tempo e corrente para alcançar a melhor eficiência de remoção de DQO nos processos eletroquímicos realizados (eletrocoagulação e eletro-oxidação) neste estudo. O DCCR é uma ferramenta de delineamento ideal para experimentação sequencial e permite testes de falta de ajuste (KÖRBAHTI, AKTAS, TANYOLAC, 2007; AHMADI et al., 2005; ÖLMEZ, 2009).

As variáveis (fatores independentes) usadas no estudo foram: corrente elétrica aplicada (X1) e tempo de eletrólise (X2). A eficiência de remoção de DQO é considerada como fator dependente (resposta).

O valor das variáveis do processo e seus limites de variação foram selecionados baseados na literatura e em experimentos preliminares, codificados na Tabela 3.

Tabela 3. Tabela 3. Código das Variáveis Independentes.

<b>Fatores</b>	<b>-1,41</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1,41</b>	<b>Unidade</b>
Tempo	4	6,32	12	18,12	20	min
Corrente	0,1	0,15	0,3	0,44	0,5	A

Cada variável independente (tempo e corrente) foi codificada em 5 níveis entre -1,41 e +1,41, com 4 ensaios nos níveis +1 e -1, com três repetições do ponto central (0) e 4 ensaios nos níveis dos pontos axiais (+1,41 e -1,41), totalizando um experimentos com 11 ensaios (Tabela 4).

Tabela 4. Tabela 4. Matriz do Planejamento (DCCR) em termos de dois fatores.

<b>Número de Ensaio</b>	<b>Fatores (valores codificados)</b>		<b>Fatores (valores reais)</b>	
	<b>Tempo</b>	<b>Corrente</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Corrente (A)</b>
1	-1	1	6,32	0,44
2	-1	-1	6,32	0,15
3	1	1	18,12	0,44
4	1	-1	18,12	0,15
5	0	0	12	0,3
6	0	0	12	0,3
7	0	0	12	0,3
8	-1,41	0	4	0,3
9	1,41	0	20	0,5
10	0	-1,41	12	0,1
11	0	1,41	12	0,5

O desempenho do processo foi avaliado através dos resultados obtidos a partir das variáveis respostas: remoção de DQO e faixas de trabalho para tempo e corrente encontradas nas superfícies de resposta geradas pelo DCCR. Portanto, o que definiu as condições de trabalho ideais foi o conjunto dos resultados: alta eficiência de remoção de DQO, valor de pH final adequado, aliados a menor tempo de eletrólise e menor corrente aplicada.

Vale ressaltar que os testes foram realizados em sequência aleatória.

A equação utilizada para cálculo da eficiência de remoção de DQO e Densidade da Corrente foi calculada de acordo com as equações 36 e 37 (KESHMIRIZADEH, YOUSEFI, KAZEM ROFOUEI, 2011).

- **Eficiência da Remoção de DQO (%):**

$$(DQO_0 - DQO_f / DQO_0) \times 100 \quad (36)$$

Onde:

$DQO_0$  é a concentração inicial em  $mg.L^{-1}$  e

$DQO_f$  é a concentração final em  $mg.L^{-1}$ .

- **A Densidade da Corrente foi calculada de acordo com a equação abaixo:**

$$DC = I(A) / S_{\text{eletrodo}} (m^2) \quad (37)$$

onde I é a corrente em ampere

e S é área superficial do eletrodo em  $m^2$

De acordo com as dimensões dos eletrodos e correntes selecionadas para estudo (Tabela 4), as densidades de corrente aplicadas foram: 4,167  $mA.cm^{-2}$ , 6,250  $mA.cm^{-2}$ , 12,500  $mA.cm^{-2}$ , 18,333  $mA.cm^{-2}$  e 20,833  $mA.cm^{-2}$ .

### 3.1.2 ETAPA II

Nesta etapa, também foram realizados ensaios que envolveram a aplicação da Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro e Eletro-oxidação com eletrodos de grafite, entretanto obedeceu-se a três novas condições de tempo e corrente (Tabelas 17, 18 e 19) para realização dos ensaios.

Estes ensaios objetivaram conhecer a remoção da DQO e estimar o consumo de energia elétrica pelo sistema.

O esgoto sanitário utilizado na etapa II possui a mesma origem e características da etapa I. A concentração inicial da DQO do esgoto utilizado nos ensaios foi de 856  $mg.L^{-1}$  e o pH inicial 7,17. Assim como na etapa I, o tamanho dos eletrodos, projeto dos reatores e a condução dos ensaios seguiram o descrito no item 3.2 Projeto dos Reatores.

A eficiência de remoção de DQO e a tensão requerida foram consideradas variáveis resposta.

As equações utilizadas para cálculo da densidade de corrente e do consumo de energia elétrica pelo sistema estão descritas nas equações, 37 e 38 (KESHMIRIZADEH, YOUSEFI, KAZEM ROFOUEI, 2011).

- **O consumo de energia elétrica foi determinado de acordo com a equação 36:**

$$EEC \text{ (kWh/m}^3 \text{ água residuária)} = VIt/v \quad (38)$$

Onde  $V$  é a voltagem operacional em volt

$I$  é a corrente operacional em ampere

$t$  é o tempo de eletrólise em horas

$v$  o volume de esgoto em  $m^3$

### 3.1.3 ETAPA III

Nesta última etapa, foi aplicada eletro-oxidação com eletrodos de grafite em esgoto sintético com presença de fármacos, com o objetivo de verificar o desempenho dessa técnica na remoção de Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico e o consumo de energia elétrica pelo sistema.

#### 3.1.3.1 PROCEDIMENTO PARA PREPARO DA SOLUÇÃO DE ESGOTO SINTÉTICO

Para investigar a degradação dos fármacos (Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico) através da eletro-oxidação com eletrodos de grafite, foi utilizado esgoto sintético.

Para preparar 1 Litro de esgoto sintético, foi necessário adicionar 0,31g de  $NH_4Cl$ , 2,69g de  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ , 4,33g de  $Na_2HPO_4$  e 0,13g de  $KCl$ . Adicionou-se também 12,5 mL de solução mineral e 1 grama de glicose. A composição da solução mineral é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Tabela 5. Composição da Solução Mineral do Esgoto Sintético.

Composição da Solução Mineral	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
NTA	1,5
MgSO <sub>4</sub>	3
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,5
NaCl	1
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,1
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,1
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,1

Continuação da Tabela 5. Composição da Solução Mineral do Esgoto Sintético

Composição da Solução Mineral	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
ZnCl <sub>2</sub>	0,13

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,01
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,01
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0,025
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,024
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,025

Após a pesagem dos reagentes em balança analítica, os compostos foram diluídos em 1 Litro de água de torneira.

Os ensaios dessa etapa também foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia Ambiental da DTU.

### 3.1.3.2 PROCEDIMENTO PARA PREPARO DA SOLUÇÃO COM FÁRMACOS

Para os testes de Eletro-oxidação que avaliaram a degradação dos fármacos, foi necessário preparar as soluções em metanol contendo os dois fármacos pesquisados (Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico), uma vez que estes se encontram na forma de pó e possuem baixa solubilidade em água.

A concentração inicial de fármacos presente no esgoto sintético definida para o projeto foi de  $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pesou-se em balança analítica 0,05 gramas de ambos os fármacos, que posteriormente foram diluídos separadamente em 10 mL de metanol e armazenados em frascos de vidro. Essa solução foi denominada solução estoque. Da solução estoque, foi transferido, com auxílio de uma micro-seringa, 100  $\mu\text{L}$  para um novo frasco e completado o volume de 10 mL novamente com metanol. Desta nova solução, foi transferido 1 mL e adicionado em 1L da solução de esgoto sintético para obter a concentração aproximada de  $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de ambos os fármacos.

### 3.2 PROJETO DO REATOR ELETROQUÍMICO

Para todos os ensaios realizados nas três etapas do Experimento I, o projeto dos reatores seguiu o apresentado na Figuras 3, 4 e 5.

O reator foi composto por:

- 1 Baker (1L) (Figuras 4 e 5),
- 1 par de eletrodos de ferro, alumínio ou grafite com área efetiva de  $24 \text{ cm}^2$  (6cm x 4cm) e distância entre eletrodos de 0,5 cm (Figuras 6 e 7).
- 500 mL de esgoto bruto

Os eletrodos foram instalados na vertical em paralelo e conectados à fonte de energia.

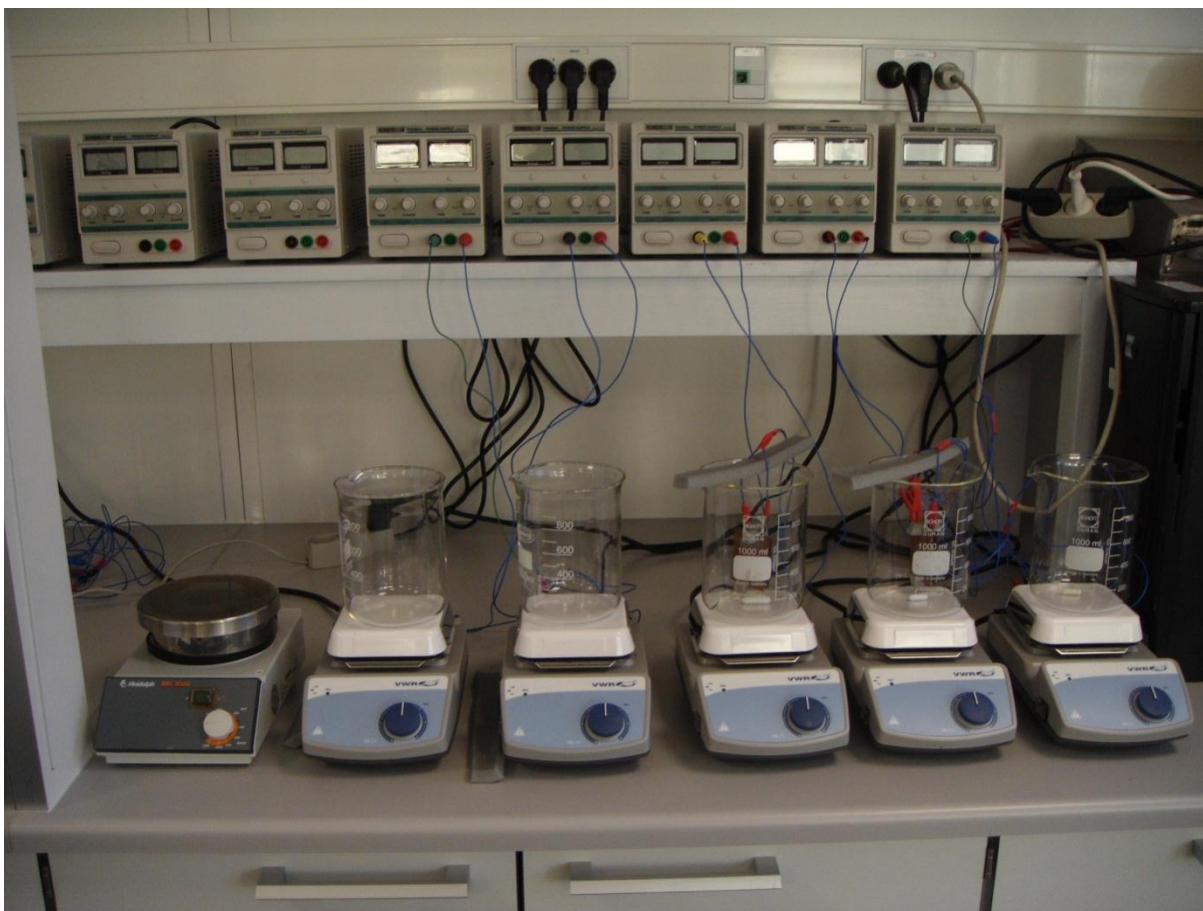


Figura 3. Modelo dos reatores de Eletrocoagulação e Eletro-oxidação instalados

A célula eletrolítica (Figura 4) foi equipada com um agitador magnético modelo VWR VS C4 com velocidade constante de 300 rpm para manter a mistura completa do esgoto (500mL) bruto ou sintético.

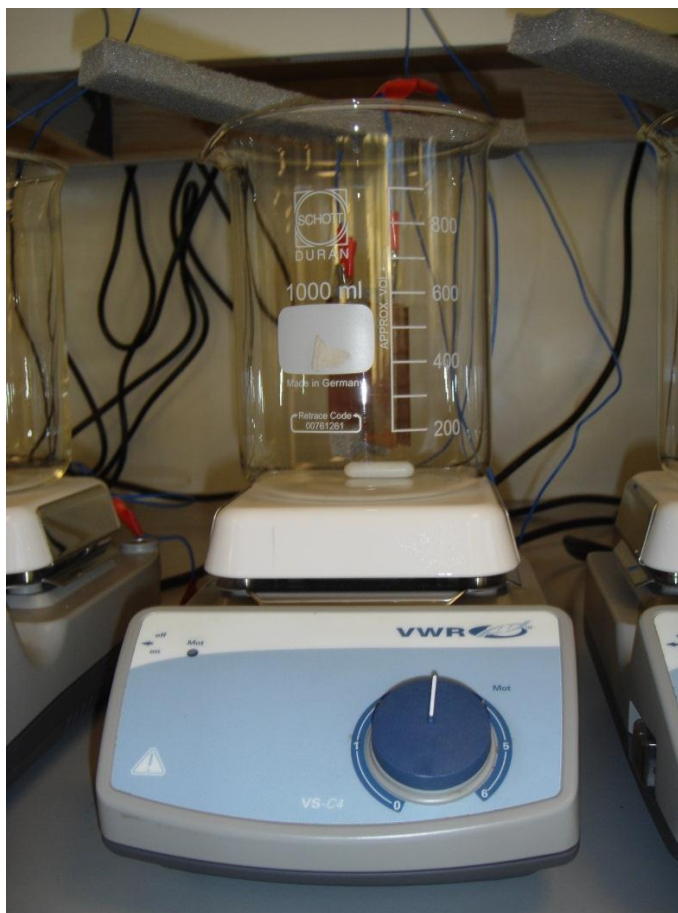


Figura 4. Modelo do Reator

A função principal da velocidade de agitação é transferir igualmente a matéria coagulante gerada pela oxidação do ânodo. Se a matéria coagulante não dispersar no reator de forma eficiente, o resultado pode ser uma solução não homogênea. A velocidade de agitação também pode causar a homogeneização de variáveis do sistema, tais como temperatura e pH. No entanto, alta velocidade de agitação pode destruir os flocos formados no reator e formar flocos menores, o que dificulta sua remoção (BAYAR et al., 2011).

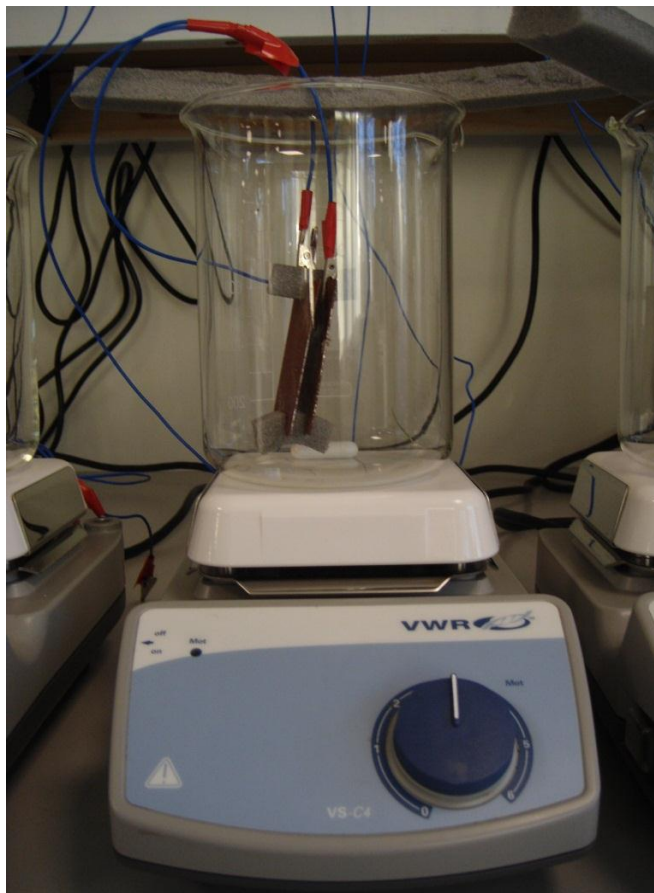


Figura 5. Modelo dos eletrodos: alumínio, ferro e grafite instalados no reator.

Todos os ensaios do Experimento I (Etapas I, II e III) foram conduzidos com pares de placas/eletrodos de alumínio, ferro ou grafite (Figura 6 e 7).

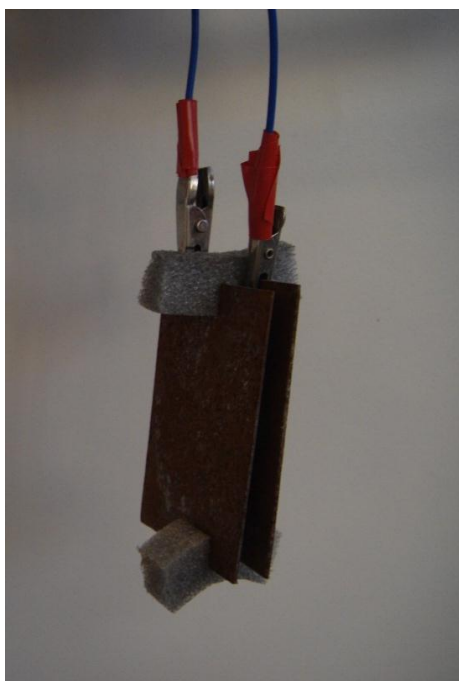


Figura 6. Modelo do suporte para os eletrodos.



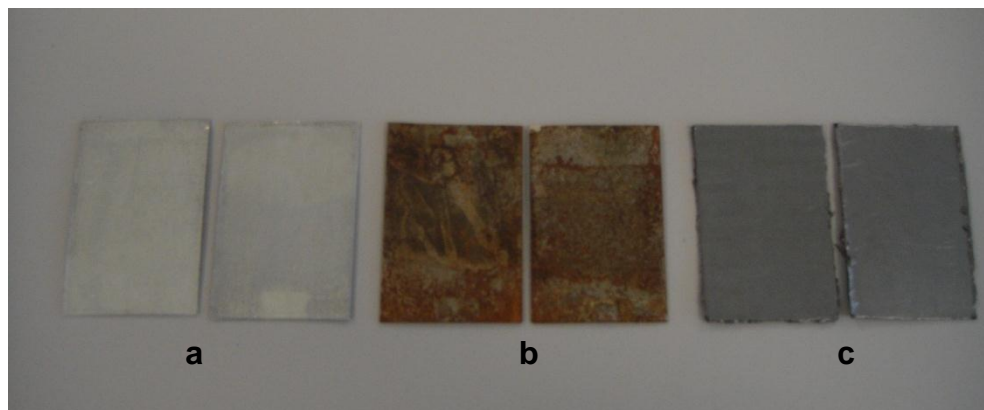


Figura 7. Modelo dos eletrodos: alumínio (a), ferro (b) e grafite (c).

A fonte de energia utilizada, modelo HQ Power Supply PS 3003, possui corrente nominal variável de 0 – 3A e diferença de potencial de 0 – 30V (Figura 8).

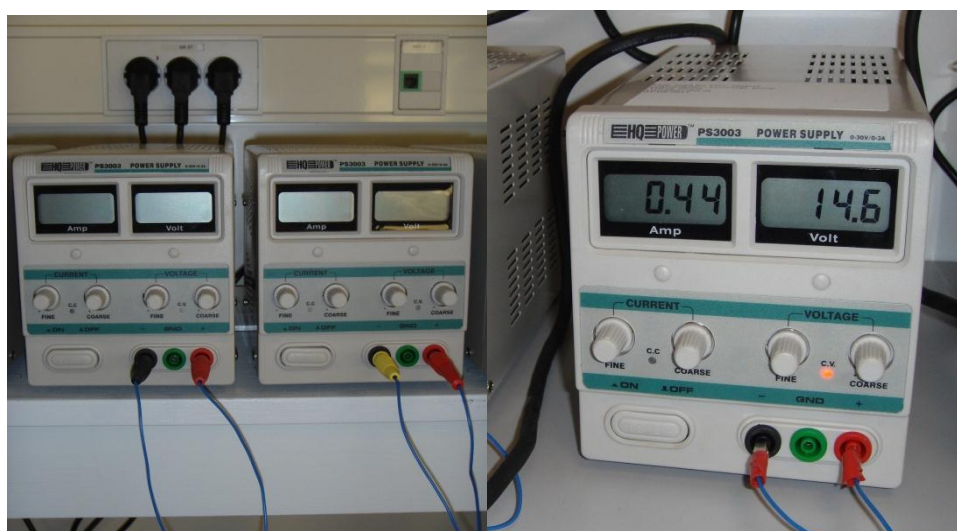


Figura 8. Fonte de Energia

Após realização dos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação (Experimentos I e II) para verificar a eficiência de remoção de DQO no esgoto bruto, foram cronometrados cinco minutos para coleta das amostras e realização das análises de DQO, pH e condutividade.

Para os testes de eletro-oxidação com grafite (Experimento III), com o objetivo de conhecer a eficiência de remoção de fármacos (Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico), foi realizada a coleta das amostras dez minutos após o final da eletrólise.

Os ensaios encontram-se representados nas Figuras 9 e 10 e 11.



Figura 9. Ensaios de Eletrocoagulação e Eletro-oxidação(500mL esgoto bruto).

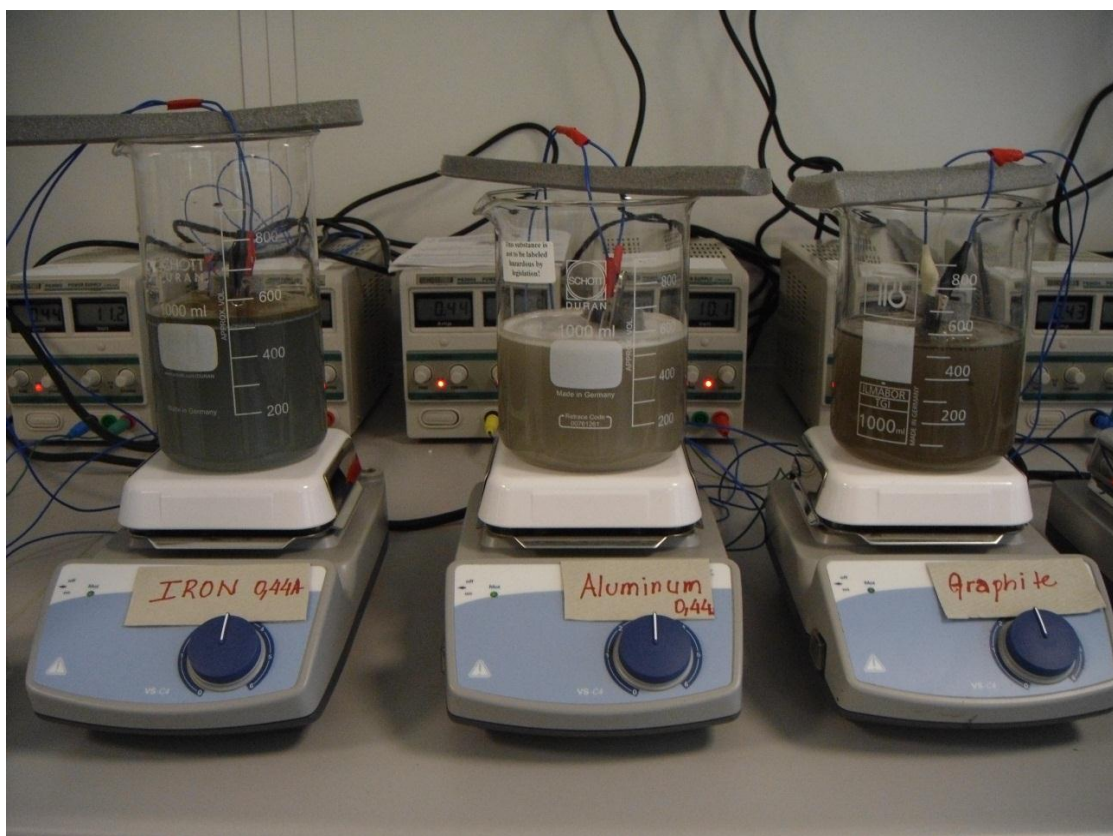


Figura 10. Ensaios de Eletrocoagulação e Eletro-oxidação em esgoto bruto com eletrodos de Ferro, Alumínio e Grafite (esquerda para a direita).

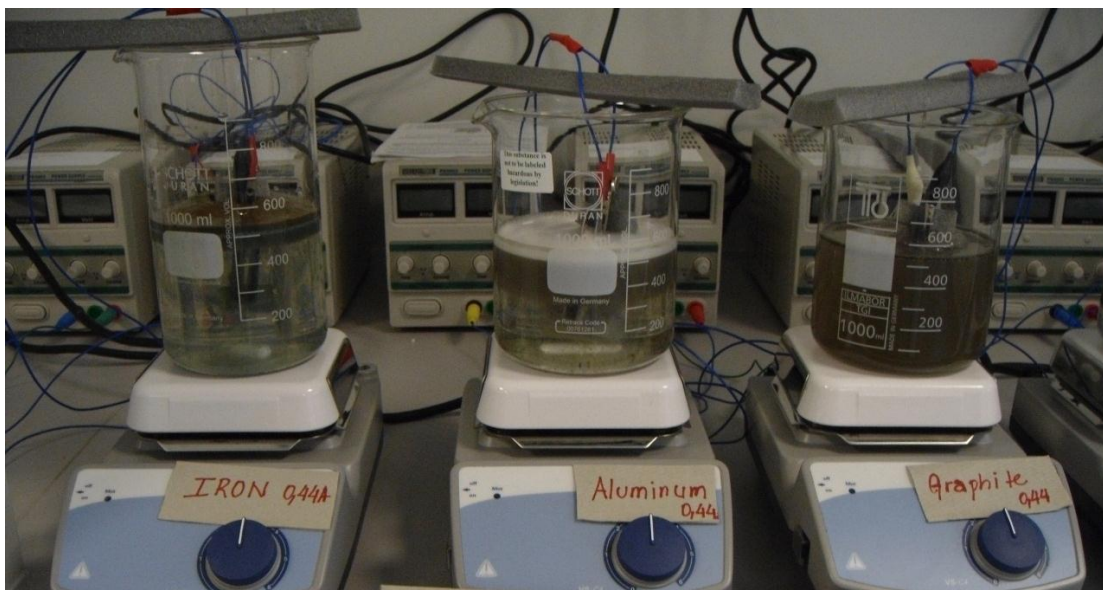


Figura 11. Esgoto Bruto após o processo de eletrólise.

A temperatura média do ambiente de trabalho e do esgoto utilizado nos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação foi de aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  (ambiente de trabalho) e  $15^{\circ}\text{C}$  (esgoto bruto).

### 3.3 EXPERIMENTO II

#### 3.3.1 SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO

Além de investigar a eficiência do processo de eletrocoagulação e eletro-oxidação para remoção de DQO em esgoto bruto, verificou-se também o desempenho de um sistema compacto de tratamento biológico anaeróbio para remoção de pH, DQO, turbidez e nitrogênio em esgoto bruto.

O sistema de tratamento biológico, em escala real, foi implantado ao lado do Ginásio de Esportes da Unioeste - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel e recebia esgoto de vasos sanitários e pias de três banheiros.

As determinações analíticas dessa etapa foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Unioeste.

O sistema biológico era composto por duas unidades compactas de polietileno para tratamento anaeróbio, denominadas Bioreator e Biofiltro.

O módulo composto por Bioreator anaeróbio possuía volume de 1000 L, bem como o Biofiltro. O Bioreator possuía fluxo ascendente com sifonamento na tubulação de saída e o Biofiltro utilizou como meio suporte polietileno de alta densidade.

O sistema foi monitorado durante cinco meses com coletas e análises semanais do afluente e efluente de cada módulo de acordo com a Figura 12.

Adotou-se o procedimento de descarte inicial nos momentos de coleta para evitar acúmulo de sólidos nas amostras coletadas para análise.

Os resultados do monitoramento são apresentados de acordo com a variável analisada durante o processo de tratamento. O monitoramento deste sistema foi realizado no ano de 2011 durante 147 dias e para algumas variáveis, pela necessidade de partida do sistema, durante 196 dias.

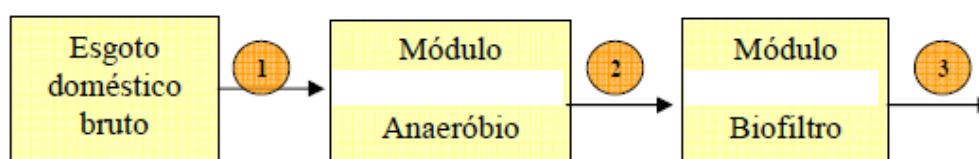


Figura 12. Pontos de Coleta de Amostra

A Figura 13 apresenta os módulos de tratamento biológico utilizados no experimento.



Figura 13. Sistema de Tratamento Biológico Bioreator seguido do Biofiltro

### **3.4 METODOLOGIA DE ANÁLISES**

As determinações analíticas dos parâmetros físico e químicos: pH, condutividade elétrica e DQO foram realizadas em triplicatas e, posteriormente, obteve-se os valores médios destas.

Todas as metodologias utilizadas para realização das análises para os parâmetros citados foram baseadas nos procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

#### **3.4.1 pH**

As leituras de pH foram realizadas através do método eletrométrico com aparelho digital marca Radiometer Copenhagen modelo pHm 92. A metodologia seguiu o descrito no método 4500 H<sup>+</sup> B presente no Standard Methods for Examination of Wastewater (APHA, 2005).

#### **3.4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

As determinações de condutividade elétrica foram realizadas com aparelho condutivímetro digital em temperatura ambiente. Para calibração do aparelho, foi utilizado o padrão de cloreto de potássio (0,01M), correspondente ao valor de 1,41 mS.cm<sup>-1</sup>. A metodologia seguiu o descrito no método 2510 presente no Standard Methods for Examination of Wastewater (APHA, 2005).

#### **3.4.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)**

A determinação de DQO em amostras dos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação foi realizada pelo método de refluxo aberto titrimétrico ou titulométrico. O processo baseia-se na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio em meio ácido. O método oferece a digestão da amostra. Para essa digestão, é necessário o uso de um Bloco Digestor (T = 150 °C). A metodologia baseia-se no método 5220 – A, presente no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Em amostras de esgoto do sistema de tratamento biológico, determinou-se DQO pelo método Colorimétrico 5220 – D, também presente no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

#### **3.4.4 TURBIDEZ**

O procedimento para leitura da turbidez das amostras do esgoto bruto utilizado nos ensaios de eletrocoagulação e eletro-oxidação foi realizado em um

espectrofotômetro. Ajustou-se o nível de 100% de transmitância (zero de absorvância) do equipamento com uma cubeta com o branco (água destilada).

A leitura da turbidez realizada nas amostras de esgoto do sistema de tratamento biológico seguiu o descrito no método 2130, presente no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

#### **3.4.5 NITROGÊNIO TOTAL KJELDHAL**

O procedimento para análise do Nitrogênio Total Kjeldhal das amostras do sistema de tratamento biológico, seguiu o descrito na apostila de Métodos de Análises Físico-Químicas de Rotina de Águas Residuárias Tratadas Biologicamente da USP/EESC, 2005. O método é baseado na digestão da amostra por ácido sulfúrico concentrado em presença de um catalisador, a fim de converter o nitrogênio orgânico em íon amônio.

a) Digestão: coloca-se no tubo do digestor de nitrogênio:

- 25,0 mL da amostra bruta;
- 15 mL de ácido sulfúrico concentrado P.A. (proveta);
- 3,0 g de sulfato de potássio P.A.;
- 1,0 g de sulfato de cobre P.A.;
- ou 4 pérolas de vidro ou cacos de porcelana.

Aumenta-se a temperatura de digestão lentamente, em patamares de 50°C, a cada 15 minutos, até atingir cerca de 380°C. O aquecimento é mantido por, aproximadamente, 2 horas – ou até que apresente coloração verde claro. Após a digestão, aguarda-se o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente.

b) Destilação: antes de iniciar a destilação do branco (primeiro a ser destilado), lava-se o destilador com cerca de 150 mL de água destilada. O destilado é recebido em frasco de Erlenmeyer de 500 mL, contendo 100 mL de solução de ácido bórico (2%) e 4 a 5 gotas do indicador misto, e o procedimento de destilação finaliza quando o conteúdo dobra de volume (200 mL). Adiciona-se, cuidadosamente, 50 mL de água destilada e 50 mL de solução de NaOH (32%).

#### **3.4.6 DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS NO ESGOTO SINTÉTICO**

Os dois fármacos pesquisados (Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico) foram fornecidos pelo projeto Mistrapharma bem como o agente para derivatização MTBSTA (N-metil-N-(terc-butil-dimetil-silil)-trifluoroacetamida e padrão interno

Mecoprop (2-(4-cloro-2-metil-phenoxi) ácido propanóico) Metanol, acetona, tolueno, etil acetato, peróxido de hidrogênio 30% e ácido clorídrico 37% foram fornecidos pela Merck.

#### 3.4.6.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras, após os ensaios de eletro-oxidação, foram coletadas em balões volumétricos de 250 mL. As colunas de extração da fase sólida (EFS) utilizadas no distribuidor de vácuo foram condicionadas. Para o condicionamento delas, utilizou-se 3 mL de etil acetato, 3 mL de metanol e 3 mL de água que teve o pH ajustado para 2,6. Posteriormente, as amostras coletadas após os ensaios de eletro-oxidação e armazenadas em balões volumétricos de 250 mL foram transferidas para colunas de polietileno para extração da fase sólida (EFS) já condicionadas. Para a passagem do líquido pelas colunas, controlou-se a vazão em 2mL/min.

Após a passagem das amostras armazenadas nos balões volumétricos de 250 mL, as colunas de EFS foram secas por uma hora em sistema a vácuo (Figura 14).



Figura 14. Distribuidor de vácuo para colunas de EFS.

Após secas, as colunas de extração sofreram eluição com 1,5 mL de etil acetato. O eluato foi concentrado em rota-evaporador com fluxo de nitrogênio, evaporado até atingir o volume aproximado de 0,5 mL e coletado em tubos teste. As amostras foram transferidas para os frascos específicos utilizados no Cromatógrafo Gasoso e

derivatizadas pela adição de 50µL de MTBSTFA. Os frascos com as amostras foram colocados em estufa com temperatura constante de 60°C durante 60 min.

#### **3.4.6.1.1 ANÁLISE NO CROMATÓGRAFO GASOSO – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG-EM)**

As análises de derivatização dos fármacos foram realizadas pelo CG-EM HP 6890 (Hewlett-Packard, Waldbron, Germany) equipado com uma coluna capilar de 30m x 0.25mm x 0.25 µm HP-5 (Hewlett-Packard). O gás de arraste utilizado foi o Hélio a uma velocidade constante de 37 cm.s<sup>-1</sup>. A injeção foi realizada no modo “*splitless*” a uma temperatura de injeção de 250°C. O volume de injeção foi de 1 µL.

A temperatura do forno foi mantida em 100°C por um minuto e então programada para aquecimento de 30°C.min<sup>-1</sup> para 190°C, depois em 3°C.min<sup>-1</sup> até 204°C, seguido por 30°C.min<sup>-1</sup> para 245°C, subsequentemente 5°C.min<sup>-1</sup> até 265°C, e finalmente 30°C.min<sup>-1</sup> para 300°C.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos encontram-se organizados segundo os itens 4.1 Resultados da Eficiência de Remoção de DQO para os Testes de Eletrocoagulação, item referente ao Experimento I - Etapa I, 4.2 Análise das Superfícies de Resposta para Remoção de DQO(%), item também referente aos resultados do Experimento I - Etapa I, 4.3 Estudo da Remoção de DQO X Consumo De Energia Elétrica, (%), item referente aos resultados do Experimento I - Etapa II, 4.4 Remoção de Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico Via Eletro-Oxidação e Consumo de Energia Elétrica, (%), item referente aos resultados do Experimento I - Etapa III, e 4.5 Remoção de pH, DQO, Turbidez e Nitrogênio Via Tratamento Biológico Aneróbio, (%), referente aos resultados do Experimento II.

### 4.1 RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE DQO PARA OS TESTES DE ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO

Por meio de um programa computacional estatístico, foram calculados os principais efeitos dos fatores e suas inferências sobre a variável resposta (Remoção de DQO em porcentagem), bem como os dados relativos à análise de variância (ANOVA).

Nas Tabelas 6, 7 e 8, encontram-se as matrizes de planejamento, geradas pela aplicação do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com a respectiva variável resposta, onde cada linha da matriz representa uma corrida experimental ou um ensaio.

Os resultados obtidos para remoção de DQO para os ensaios de Eletrocoagulação (Tabelas 6 e 7) em esgoto bruto, mostraram-se eficientes quando considerado o padrão de lançamento para Demanda Química de Oxigênio - DQO estabelecido no ANEXO 7 - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos da Resolução CEMA/PR 070/09.

A presente Resolução define o padrão de lançamento para DQO de acordo com o tipo de atividade e classe do rio. Nos casos de maior restrição, o padrão de lançamento em corpos receptores para DQO é 200 mg.L<sup>-1</sup>. Os dados de DQO remanescente das Tabelas 6 e 7 apresentam valores finais mínimos de 143,47 mg.L<sup>-1</sup> (Al) e 122,56 mg.L<sup>-1</sup> (Fe) e máximos de 263,60 mg.L<sup>-1</sup> (Al) e 343,36 mg.L<sup>-1</sup> (Fe).

Obteve-se, portanto, como remoção máxima para eletrodos de Alumínio 83,78% e, para eletrodos de Ferro 86,14%.

A aplicação da Eletrocoagulação com eletrodos de Alumínio (Tabela 6), foi eficiente para remoção de DQO para os ensaios 1, 2, 3, 8 e 9, quando, considerado critério de eficiência o atendimento à condição de lançamento de Efluentes Líquidos estabelecida na Resolução CEMA/PR 070/09 para DQO.

Tabela 6. Matriz de Planejamento (DCCR) com os fatores codificados e reais e resultados de remoção de DQO obtidos na Eletrocoagulação com eletrodos de Al

Número de Ensaio	Fatores (valores codificados)		Fatores (valores reais)		Variável Resposta - DQO	
	Tempo	Corrente	Tempo (min)	Corrente (A)	Remoção DQO (%)	DQO Remanescente (mg.L)
1	-1	1	6,32	0,44	82,75	152,53
2	-1	-1	6,32	0,15	83,78	143,47
3	1	1	18,12	0,44	82,07	158,53
4	1	-1	18,12	0,15	70,19	263,60
5	0	0	12	0,3	76,31	209,47
6	0	0	12	0,3	76,07	211,60
7	0	0	12	0,3	75,59	215,87
8	-1,41	0	4	0,3	81,23	166,00
9	1,41	0	20	0,5	82,89	151,33
10	0	-1,41	12	0,1	71,34	253,47
11	0	1,41	12	0,5	76,39	208,80

A aplicação da Eletrocoagulação com eletrodos de Ferro (Tabela 7) foi eficiente para remoção de DQO para os ensaios 1, 2, 3, 9 e 11, quando, considerado critério de eficiência o atendimento à condição de lançamento de Efluentes Líquidos estabelecida na Resolução CEMA/PR 070/09 para DQO.

Tabela 7. Matriz de Planejamento (DCCR) com os fatores codificados e reais e resultados de remoção de DQO obtidos na Eletrocoagulação com eletrodos de Fe

Número de Ensaios	Fatores (valores codificados)		Fatores (valores reais)		Variáveis Respostas	
	Tempo	Corrente	Tempo (min)	Corrente (A)	Remoção DQO (%)	DQO Remanescente (mg.L)
1	-1	1	6,32	0,44	81,06	167,47
2	-1	-1	6,32	0,15	80,97	168,27
3	1	1	18,12	0,44	85,43	128,80
4	1	-1	18,12	0,15	70,05	264,80
5	0	0	12	0,3	76,39	208,80
6	0	0	12	0,3	75,15	219,73
7	0	0	12	0,3	77,06	202,83
8	-1,41	0	4	0,3	75,89	213,23
9	1,41	0	20	0,5	86,14	122,56
10	0	-1,41	12	0,1	61,17	343,36
11	0	1,41	12	0,5	83,61	144,96

Butler et al. (2011), citando o estudo de Yang, Liu e Jin (2008), apresentam resultados para o processo de eletrocoagulação/eletroflotação aplicado ao tratamento de águas residuárias domésticas, no qual alcançaram alta remoção de DQO e, afirmam que a eletrocoagulação poderia ser utilizada em pequena escala para o tratamento descentralizado de águas residuárias domésticas. Embora, para o caso de águas residuárias domésticas, seja necessário avaliar outros parâmetros físico-químicos para conhecer a eficiência da eletrocoagulação, pode-se dizer que aliado aos resultados encontrados para remoção de DQO o fato de ser uma tecnologia que exige pequena área, ser de fácil operação e gerar menor quantidade de lodo que a coagulação convencional, o uso da eletrocoagulação para tratamento de esgotos em pequenas comunidades ou em estações descentralizadas pode ser uma alternativa viável.

Illhan et al. (2008) obtiveram com a aplicação da eletrocoagulação e eletrodos de ferro para o tratamento de águas residuárias domésticas da planta de Istanbul-Yenikapi remoção de 60% para DQO e 70% para sólidos suspensos. Ao comparar as eficiências de remoção alcançadas por Illhan et al., (2008), com o melhor

resultado obtido neste trabalho (remoção de DQO de 86,14% para eletrodos de Ferro), nota-se uma remoção de DQO significativamente maior.

Observa-se que o processo de Eletrocoagulação com ambos os eletrodos, de alumínio ou ferro, mostrou-se eficiente para remoção de DQO em todas as condições experimentais do tratamento e atingiu valores superiores a 70% na maioria dos testes. Os resultados do presente trabalho estão de acordo com Theodoro (2010), que observou através da aplicação da Eletrocoagulação com eletrodos de Ferro em efluentes da indústria galvânica, remoção de DQO entre 70 e 90% sob condições de tempo e correntes mais elevadas que as utilizadas neste estudo. Apesar da diferença nas águas residuárias, o desempenho do processo de eletrocoagulação obtido no presente trabalho foi semelhante ao atingido pelo referido autor, tanto para eletrodos de ferro como de alumínio.

Fornari (2007) utilizou a Eletrofloculação para tratamento de efluente de curtume e alcançou redução de DQO entre 49 e 56% com eletrodos de ferro, com corrente de 5,5A, pH inicial 7,5 e distância entre placas de 4 cm para diferentes tempos (15 a 120 min). Quando Fornari (2007) aplicou Eletrofloculação com eletrodos de alumínio, sob as mesmas condições, alcançou remoção de DQO mais significativa, acima de 80%. Os resultados encontrados por este autor demonstram a eficiência do processo de eletrofloculação quando utilizado altas correntes elétricas. Embora o efluente utilizado no presente trabalho (esgoto) seja diferente do empregado por Fornari (2007), remoções de DQO semelhantes (acima de 80%) para eletrodos de alumínio também foram alcançadas no presente estudo, entretanto com a aplicação de menores tempos e correntes elétricas (<0,5A).

Koby, Senturk e Bayramoglu (2006) compararam o tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves via Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro e encontraram melhores resultados para remoção de DQO (93%), turbidez e sólidos suspensos para eletrodos de alumínio. Entretanto, para remoção de óleos e graxas os eletrodos de ferro, obtiveram melhor desempenho (98%). De acordo com os resultados de Koby, Senturk e Bayramoglu (2006), que também trabalharam com efluente orgânico, a eletrocoagulação mostra-se eficiente para remoção de turbidez, sólidos suspensos e óleo e graxas comumente presentes no esgoto doméstico em altas concentrações.

Zaied e Bellakhal (2009) aplicaram eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro em licor negro da indústria de papel nas condições de  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para densidade de corrente e 60 minutos para tempo de eletrólise. Os resultados mostraram que ambos os eletrodos atingiram eficiência de remoção de DQO semelhante. O alumínio alcançou 92% de eficiência de remoção, enquanto o ferro pouco mais de 80%. Apesar da eficiência de remoção de DQO, para o eletrodo de alumínio, alcançada no presente trabalho (83,78%) ter se mostrado um pouco menor que a obtida por Zaied e Bellakhal (2009), menor tempo de eletrólise foi aplicado (6,32 min) e menor densidade de corrente ( $6,250\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Já para o eletrodo de Ferro com aplicação de tempo de eletrólise menor (20min) que, o utilizado por Zaied e Bellakhal (2009) (60 min) e densidade de corrente maior ( $20,833\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a remoção de DQO foi superior (86,14%).

Observou-se que com o eletrodo de ferro ocorre uma desvantagem no tratamento do efluente devido ao aparecimento de uma cor residual verde, que posteriormente, passa para amarela intensa (Figura 15). Segundo Feng et al., (2007), essa coloração é proveniente dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  (cor verde) e  $\text{Fe}^{3+}$  (cor amarela) e à formação de  $\text{FeS}$  precipitado resultante da reação entre os íons de ferro e espécies de enxofre, gerados no tratamento eletrolítico.

De acordo com concentração de DQO presente no esgoto utilizado e para as condições de tempo e corrente apresentadas nas Tabelas 6 e 7, remoção de DQO igual ou acima de 78% foi considerada eficiente pois atende o parâmetro de lançamento constante na Resolução CEMA/PR 070/09.

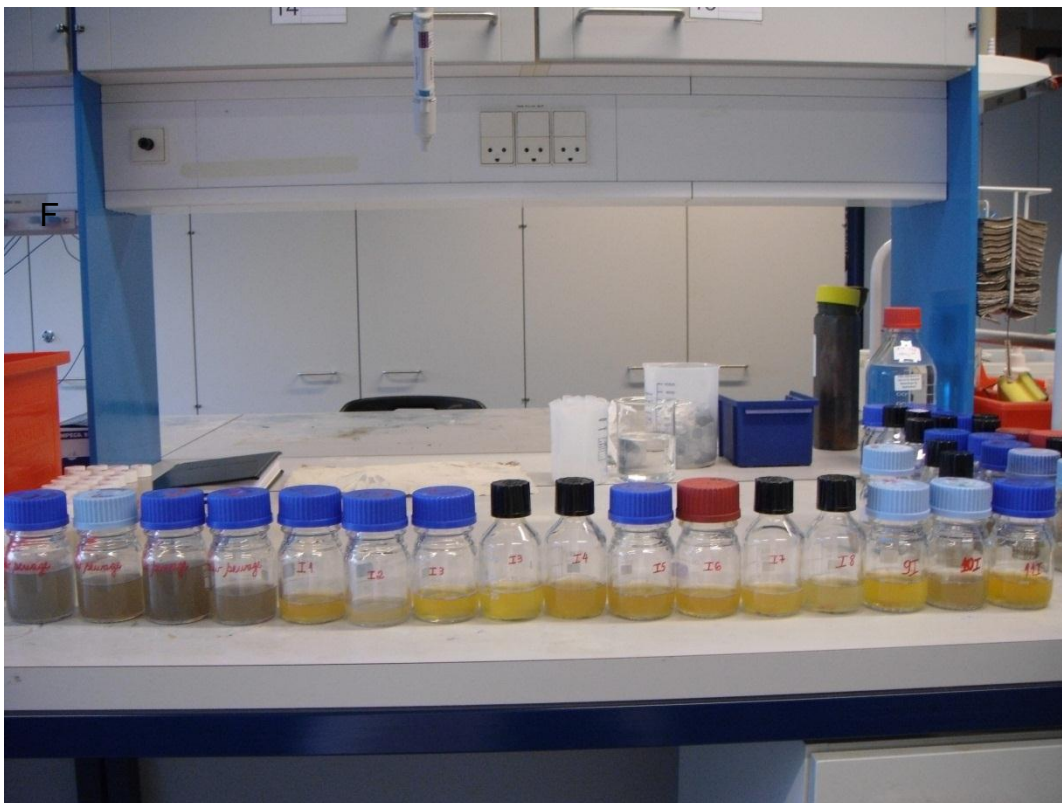


Figura 15. Amostras de esgoto após ensaios de Eletrocoagulação com eletrodos de Fe.

Já nos ensaios com eletrodos de alumínio, o efluente final fica clarificado com relação ao esgoto bruto, bem como estável visualmente - e não apresenta coloração residual devido à oxidação do ânodo (Figura 16).

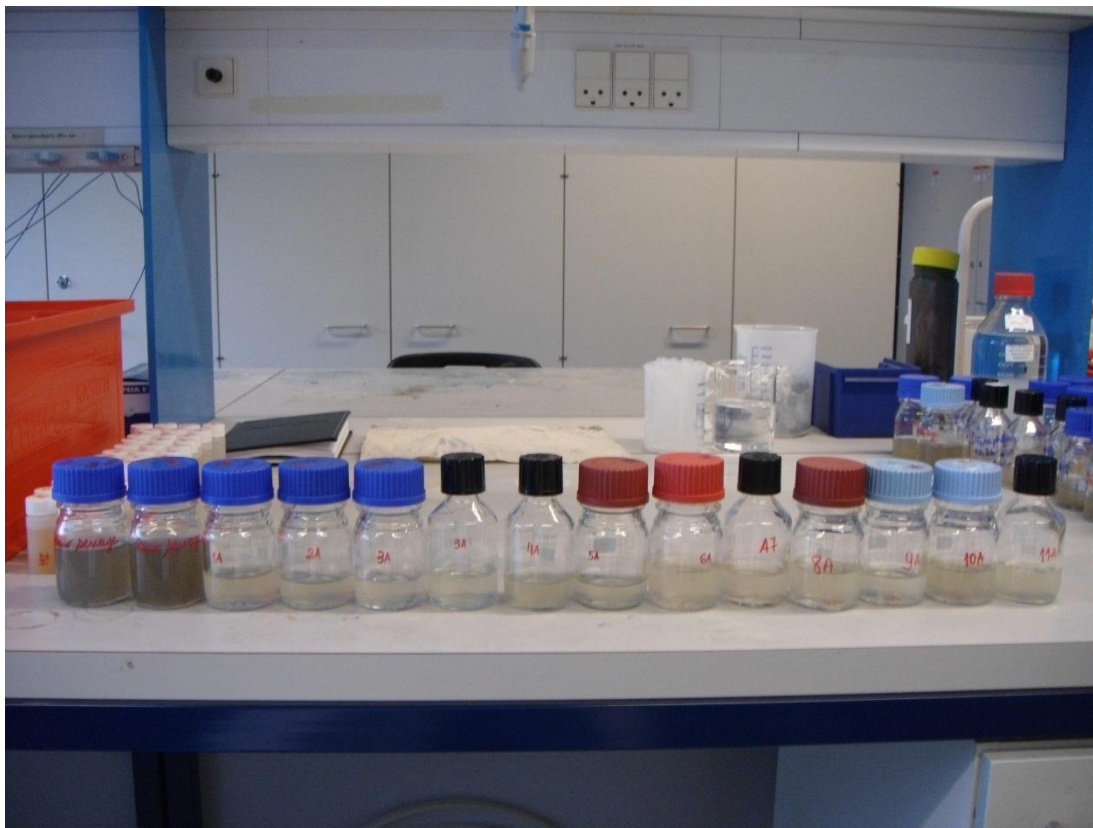


Figura 16. Amostras de esgoto após ensaios de Eletrocoagulação com eletrodos de Al.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de Eletro-oxidação com eletrodos de grafite e apresenta remoção de DQO menor que as alcançadas nos ensaios de Eletrocoagulação.

Tabela 8. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores codificados e reais e resultados de remoção de DQO obtido na Eletro-oxidação com eletrodos de Grafite

Número de Ensaio	Fatores (valores codificados)		Fatores (valores reais)		Variáveis Respostas	
	Tempo	Corrente	Tempo (min)	Corrente (A)	Remoção DQO (%)	DQO Remanescente (mg.L)
1	-1	1	6,32	0,44	48,35	456,69
2	-1	-1	6,32	0,15	44,25	492,96
3	1	1	18,12	0,44	56,21	387,20
4	1	-1	18,12	0,15	53,23	413,60
5	0	0	12	0,3	58,69	365,33
6	0	0	12	0,3	51,75	426,67
7	0	0	12	0,3	52,05	424,00
8	-1,41	0	4	0,3	52,87	416,80
9	1,41	0	20	0,5	50,90	434,13
10	0	-1,41	12	0,1	28,59	631,47
11	0	1,41	12	0,5	55,49	393,60

O processo de Eletro-oxidação também removeu DQO do esgoto bruto, entretanto, atingiu valores menores que os apresentados para os ensaios de Eletrocoagulação.

O material do eletrodo pode influenciar de forma significativa o mecanismo de remoção ou degradação dos compostos e, conseqüentemente, o produto da reação anódica (Yavuz, Koparal e Ögütveren, 2010).

Um fator observado foi que, a tensão requerida pelos eletrodos de grafite, foi maior que a imposta nos ensaios de Eletrocoagulação, sob as mesmas condições.

Ou seja, a natureza do eletrodo influencia a seletividade e eficiência do processo eletroquímico de oxidação de compostos orgânicos. De acordo com a classificação proposta por Comninellis (1994), o material dos ânodos é dividido em duas classes:

- Classe 1

Ânodos Ativos: possuem baixa sobrepotencial de evolução de  $O_2$  e, conseqüentemente, são bons eletrocatalisadores para reação de evolução do  $O_2$ :

- Carbono e grafite;
- Platina;



- Irídio;
- Rutênio.
- Classe 2  
Ânodos não ativos: têm alto sobrepotencial de evolução de  $O_2$  e, conseqüentemente, não são eletrocatalisadores tão eficientes para reação de evolução de  $O_2$ :
  - Diamante dopado com Boro

A tensão depende da densidade da corrente, da condutividade do efluente e distância entre eletrodos.

Alguns fatores, como o material do eletrodo, podem facilitar ou dificultar a passagem da corrente elétrica, assim como a condutividade da solução pode provocar uma queda na resistência do eletrodo.

Quando esses fatores não concorrem para facilitar a passagem de corrente elétrica, faz-se necessário uma tensão maior para a manutenção da corrente desejada. Assim, como o grafite não é um bom condutor como o ferro ou alumínio, faz-se necessário aplicar uma maior tensão para a passagem da mesma corrente elétrica.

Além disso, a Eletrocogulação gera íons que são liberados na solução e conseqüentemente promovem o aumento da condutividade elétrica.

Quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior será a capacidade de a solução conduzir corrente elétrica e menor será a tensão requerida. Este aumento de tensão pode significar um aumento no consumo de energia elétrica para obtenção da mesma remoção de DQO.

Outro fator importante observado é a variação na formação de lodo pela aplicação de diferentes processos eletroquímicos. Durante a eletro-oxidação com eletrodos de grafite, praticamente não ocorrer formação de lodo, já que o processo de remoção de DQO ocorre sem a formação de substâncias coagulantes no meio (solução). Este processo consiste na geração de radicais livres hidroxila (OH), agentes altamente oxidantes, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como  $CO_2$  e  $H_2O$ .

#### **4.1.1 PARÂMETROS MONITORADOS**

Durante os ensaios realizados, foram monitorados os parâmetros pH e condutividade, tendo em vista que os mesmos podem exercer influência sobre o

processo Eletroquímico. Na Tabela 9, são apresentados os resultados obtidos para respectivos parâmetros.

O pH do meio é um importante fator operacional que influencia o processo de eletrocoagulação. Geralmente, após o processo de eletrocoagulação, ocorrem mudanças no pH final. Essas mudanças dependem do pH inicial e do tipo de material dos eletrodos (CHEN et al., 2000b).

Tabela 9. Valores médios dos parâmetros monitorados na condução do processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Fe

Ensaio	Fatores (valores reais)		Condutividade μS/cm	pH
	Tempo (min)	Corrente (A)		
1	6,32	0,44	1177	7,97
2	6,32	0,15	1144	8,09
3	18,12	0,44	878	8,61
4	18,12	0,15	993	7,71
5	12	0,3	1180	8,12
6	12	0,3	1189	7,78
7	12	0,3	1208	7,74
8	4	0,3	1219	7,86
9	20	0,5	1054	8,81
10	12	0,1	1238	7,59
11	12	0,5	1256	8,23

Verificou-se que, com os eletrodos de ferro, ocorreu aumento nos valores do pH de 7,59 até 8,81.

Segundo Kobya, Senturk e Bayramoglu (2006), que utilizaram a eletrocoagulação para tratamento de água residuária de abatedouro de aves e testaram eletrodos de ferro e alumínio, para a mesma carga elétrica, em meio ácido, a eletrodissolução dos eletrodos de ferro é maior do que para os de alumínio, enquanto em meio alcalino ocorre o inverso.

Ainda de acordo com Kobya, Senturk e Bayramoglu (2006), o efeito do pH inicial na eficiência de remoção de DQO, para ambos os eletrodos, foi melhor em meio ácido. Os autores observaram que a eficiência diminuiu com o aumento do pH. Em pH 2, a máxima eficiência de remoção de DQO foi de 93% com os eletrodos de

alumínio e 85% com eletrodos de ferro. Assim, para os ensaios de Eletrocoagulação em água residuária de abatedouro de aves sem ajuste de pH (6,7), a remoção de DQO foi de 70% para o alumínio e 60% para o eletrodo de ferro.

Na Tabela 10, verifica-se que, com os eletrodos de alumínio, ocorreu um aumento no pH entre 7,69 e 8,14.

Tabela 10. Valores médios dos parâmetros monitorados na condução do processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Al

Ensaio	Fatores (valores reais)		Condutividade $\mu\text{S/cm}$	pH
	Tempo (min)	Corrente (A)		
1	6,32	0,44	962	7,92
2	6,32	0,15	997	8,05
3	18,12	0,44	911	8,14
4	18,12	0,15	1168	7,87
5	12	0,3	985	8,04
6	12	0,3	1164	7,75
7	12	0,3	1183	7,79
8	4	0,3	1209	7,71
9	20	0,5	1128	8,01
10	12	0,1	1219	7,69
11	12	0,5	1203	7,85

O pH afluente do reator de eletroflotação é um fator operacional importante que influencia o desempenho do processo eletroquímico. O aumento do pH nos ensaios de Eletrocoagulação pode ser atribuído à evolução do hidrogênio no cátodo, o que eleva o pH inicial quando este é ácido e, quando o pH inicial é alcalino, o pH final diminui (MENESES et al., 2011; MOUEDHEN 2008).

Essa diminuição do pH quando o meio é alcalino, acontece devido à reação que ocorre no cátodo ser dependente do pH, como já exposto. No pH neutro ou alcalino, o hidrogênio é produzido no cátodo, como mostrado na equação 28. Além da geração de hidrogênio, a formação de  $\text{Al(OH)}_3$  próxima do ânodo, libera íons  $\text{H}^+$  e provoca uma diminuição do pH.

Chen (2000a), Meneses et al., (2011) e Mouedhen (2008) verificaram que no processo de eletrocoagulação de soluções altamente ácidas (pH 2) ou alcalinas (pH 12), o pH permanece inalterado. O aumento de pH também pode ocorrer a partir de

outros mecanismos, como, por exemplo, a transferência de  $\text{CO}_2$ , a formação de precipitados de outros ânions com  $\text{Al}^{3+}$  e da mudança do equilíbrio à esquerda das reações que liberam  $\text{H}^+$ . O  $\text{CO}_2$  é super saturado em eletrólito aquoso ácido e pode ser liberado do meio devido à agitação causada pelas bolhas de  $\text{H}_2$ , o que promove o aumento do pH.

Segundo Kobya, Taner Can e Bayramoglu (2003), em meio ácido pH <6 a eficiência de remoção de DQO e turbidez com eletrodos de alumínio foram mais altas que aquelas com ferro, enquanto que, em meio neutro e alcalino, os eletrodos de ferro tiveram melhor desempenho. A alta condutividade favorece desempenho do processo. Por outro lado, para a mesma eficiência de remoção de DQO e turbidez o ferro exige uma densidade de corrente de  $80\text{--}100 \text{ A.m}^{-2}$ , enquanto o alumínio exige  $150 \text{ A.m}^{-2}$  para um tempo de eletrólise de 10 min.

A Tabela 11 apresenta os valores médios para pH e condutividade monitorados durante os ensaios de Eletro-oxidação.

A reação de evolução do Hidrogênio no cátodo não ocorre quando o processo de Eletro-oxidação é aplicado, um dos fatores que pode ter mantido o valor do pH das amostras destes ensaios próximas ao valor do pH inicial (Tabela 11).

Tabela 11. Valores médios dos parâmetros monitorados na condução do processo de Eletro-oxidação com eletrodos de Grafite

Ensaio	Fatores (valores reais)		Condutividade $\mu\text{S/cm}$	pH
	Tempo (min)	Corrente (A)		
1	6,32	0,44	990	7,71
2	6,32	0,15	996	7,48
3	18,12	0,44	1012	7,59
4	18,12	0,15	1010	7,55
5	12	0,3	1235	7,83
6	12	0,3	1204	7,56
7	12	0,3	1204	7,72
8	4	0,3	1231	7,53
9	20	0,5	1201	7,56
10	12	0,1	Nd	7,26
11	12	0,5	1284	7,67

Os eletrodos de grafite não participam da reação direta anódica de compostos orgânicos, não fornecem íons para a solução, nem reduzem seus próprios íons. Portanto, não fornecem qualquer sítio catalítico ativo para a adsorção dos compostos orgânicos a partir do meio aquoso, o que favorece a manutenção das condições iniciais de pH e condutividade.

#### 4.2 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%)

O comportamento da remoção de DQO gerado pelos modelos matemáticos pode ser visualizado por meio da superfície de resposta em conjunto com a discussão dos modelos apresentados.

##### 4.2.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO

Na Tabela 12, são apresentados os valores estatísticos dos efeitos estimados para remoção de DQO para os ensaios realizados com eletrodos de Fe.

Tabela 12. Efeitos Estimados para remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Fe

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(2)	p-valor	Coeficientes	Erro Padrão do Coeficiente
<b>Mean/Interc.</b>	<b>76,18971</b>	<b>0,559783</b>	<b>136,1059</b>	<b>0,000054</b>	<b>76,18971</b>	<b>0,559783</b>
(1)Tempo - Cod(L)	1,98418	0,686621	2,8898	0,101792	0,99209	0,343311
<b>Tempo - Cod(Q)</b>	<b>6,19867</b>	<b>0,819318</b>	<b>7,5656</b>	<b>0,017026</b>	<b>3,09933</b>	<b>0,409659</b>
<b>(2)Corrente - Cod(L)</b>	<b>11,81163</b>	<b>0,686621</b>	<b>17,2025</b>	<b>0,003362</b>	<b>5,90582</b>	<b>0,343311</b>
Corrente - Cod(Q)	-2,47778	0,819318	-3,0242	0,094153	-1,23889	0,409659
1L by 2L	7,64472	0,969584	7,8845	0,015708	3,82236	0,484792

Os valores em negrito evidenciam os fatores que são significativos para o experimento, no intervalo de confiança de 95%, ou seja, valores de p menor que 0,05.

A porcentagem de remoção de DQO foi influenciada pelos termos quadráticos e lineares dos modelos matemáticos (Tabela 12) do tempo de eletrólise e da corrente.

A partir dos valores apresentados na Tabela 12, gerou-se uma regressão (modelo quadrático) (Eq. 39) para os dados de eficiência do processo de remoção de DQO. O modelo de regressão apresentou  $R^2 = 0,802$ . Isso significa que 80,2% da variação da eficiência na remoção de DQO pode ser identificada pelo modelo apresentado.

$$\textbf{Remoção de DQO(\%): } 3,09T^2 + 5,09C + 3,82T.C + 76 = 0 \quad (39)$$

Na Figura 17, apresenta-se o gráfico de Pareto que ilustra a significância dos parâmetros e consideram-se significativos aqueles cujas colunas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para o intervalo de confiança de 95%.

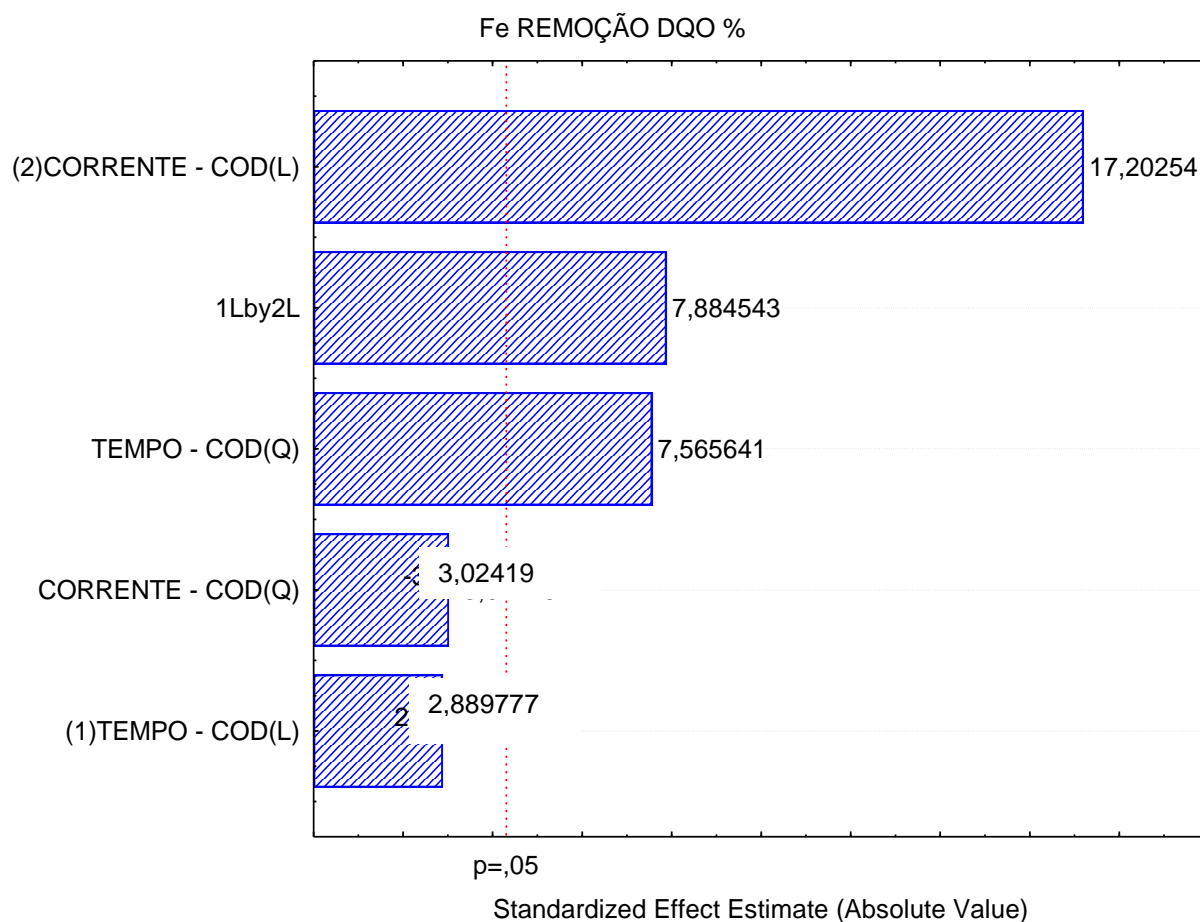


Figura 17. Gráfico de Pareto para variável resposta remoção de DQO (%)

Na Tabela 13, são apresentadas as análises de variância dos modelos propostos com 95% de significância, a estatística dos testes F e os p-valores para os modelos de regressão. Observa-se que através do teste F, todos os modelos são válidos ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ). Também pelo teste p, a validade dos modelos é confirmada ( $p\text{-Valor} < 0,05$ ).



Tabela 13. ANOVA para remoção de DQO (%)

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F	F tab	P	F/Ftab	
<b>Modelo</b>	<b>409,938</b>	<b>3,000</b>	<b>136,646</b>	<b>7,884043</b>	<b>4,346831</b>	<b>0,012013</b>	<b>1,8137</b>	<b>Significativo</b>
Resíduo	121,324	7,000	17,33197	-	-	-	-	-
<b>Falta de ajuste</b>	<b>119,444</b>	<b>5,000</b>	<b>23,88871</b>	<b>25,41102</b>	<b>19,29641</b>	<b>0,038294</b>	<b>1,3169</b>	<b>Significativo</b>
Erro puro	1,880	2,000	0,940093	-	-	-	-	-
Total	531,262	10,000	-	-	-	-	-	-

Na Figura 18, os valores apresentam normalidade dos resíduos e com p-valor superior a 0,05 para o teste de Anderson-Darling.

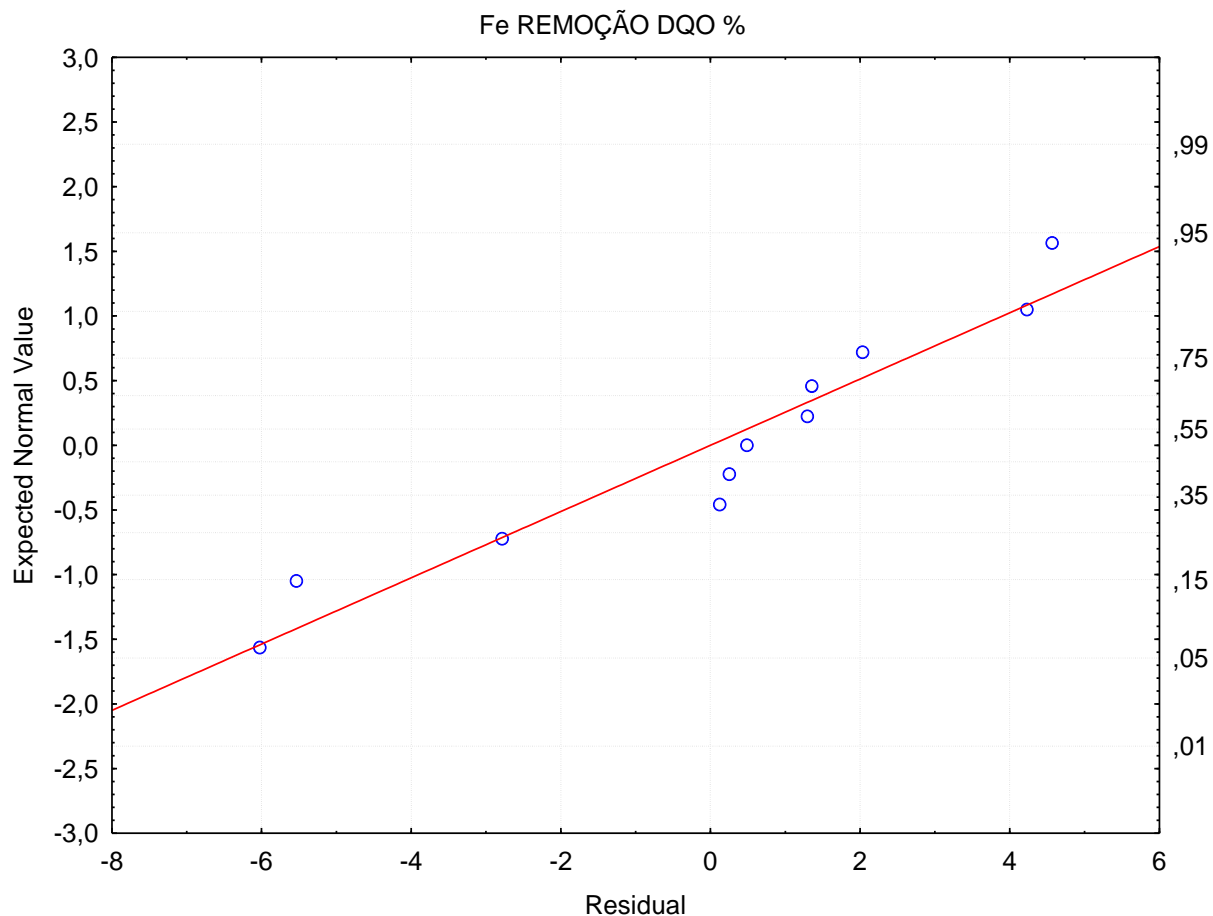


Figura 18. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a variável resposta Remoção de DQO (%).

De acordo com as Figuras 19 e 20, observa-se que o maior valor para remoção de DQO (aproximadamente 85%) para o presente trabalho encontra-se na faixa de tempo de 12 min e corrente de 0,5A. Nessas condições de tempo e corrente, o pH final do esgoto de 8,23 atende o valor (pH entre 5 a 9), constante na Resolução CONAMA nº 357/2005, que estabelece os parâmetros e respectivos padrões de lançamento de águas residuárias em corpos receptores.

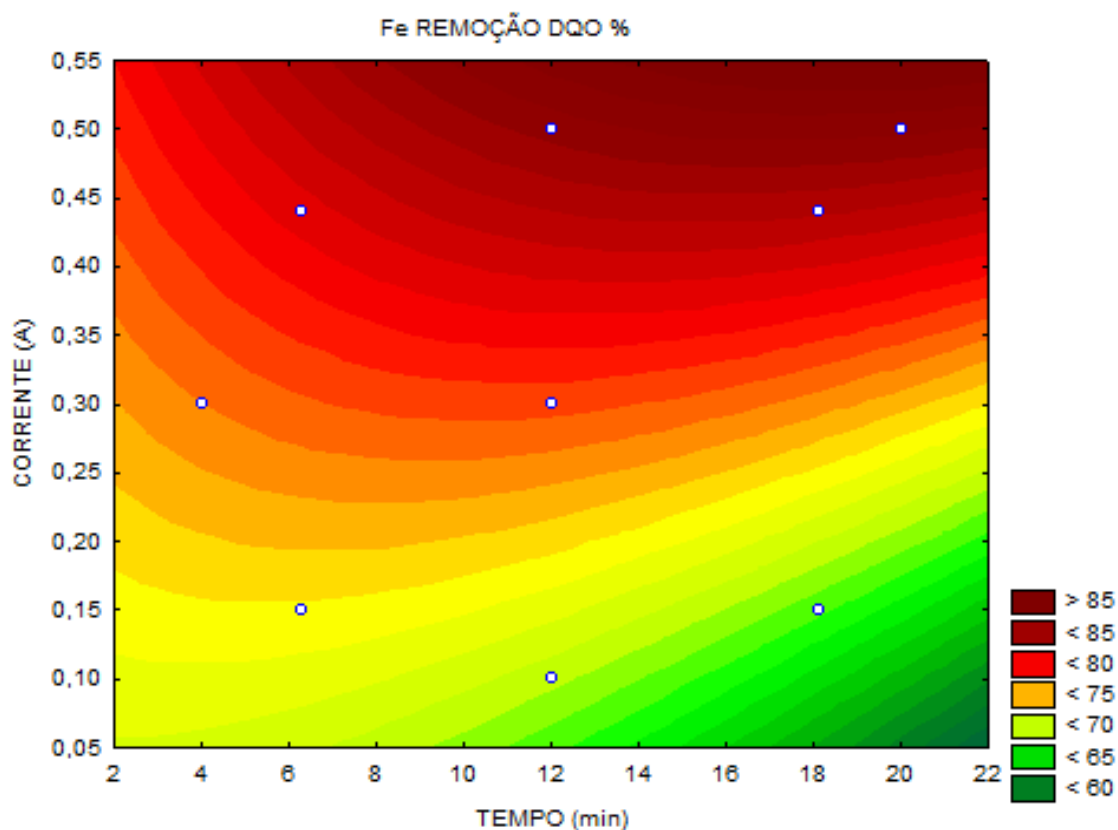


Figura 19. Superfície de Resposta para Remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Fe.

Na análise de superfície, pode-se notar que o aumento de corrente e de tempo propiciam melhores resultados de remoção de DQO.

Na Figura 20, pode-se observar melhor as faixas de eficiência de remoção de DQO. Valores de corrente elétrica maiores que 0,5 A e com tempos maiores que 12 minutos propiciam valores de remoção maiores que 85%. Valores de corrente elétrica entre 0,4 e 0,5 A propiciam eficiências de remoção entre 75 e 85%.

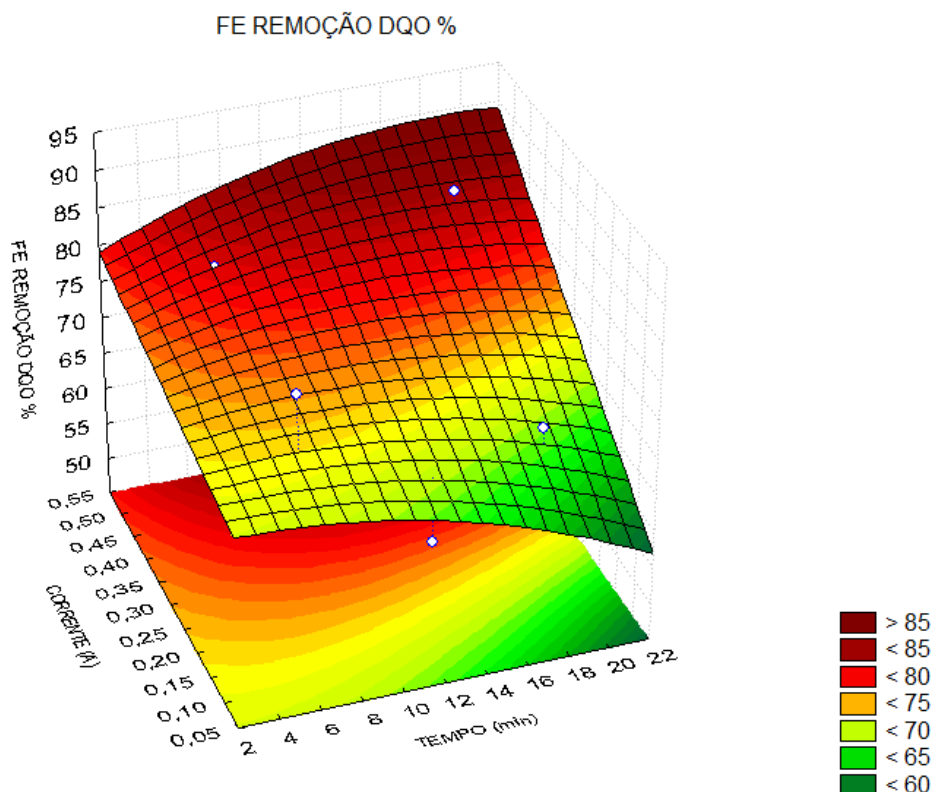


Figura 20. Superfície de Resposta para Remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Fe.

Os dados das superfícies de respostas das Figuras 20 e 21 e da Tabela 7 mostram que a aplicação da eletrocoagulação em esgoto bruto com eletrodos de ferro na faixa de tempo de 6min e 32s e corrente de 0,44A pode também ser considerada a faixa ideal de trabalho, pois nessas condições foi possível alcançar eficiência de remoção de DQO de 81,06% e DQO remanescente de  $167,47 \text{ mg.L}^{-1}$ , com a vantagem de ser em menor tempo e consequentemente com menor consumo de energia e também atender o parâmetro de lançamento para DQO constante na Resolução CEMA/PR 070/09.

Ölmez (2007) investigou o desempenho do processo de Eletrocoagulação para o tratamento de águas residuárias do processo de cromagem e verificou que quantidade significativa de lodo é gerado quando se aplica a coagulação convencional, porém, o uso do processo eletroquímico reduz a geração de lodo.

Theodoro (2010), em estudo de eletrocoagulação com eletrodos de ferro para tratamento de efluente da galvanização, obteve faixa ótima de trabalho com o tempo de 35 min e a corrente elétrica de 2,2A. Nessas condições, a

eficiência de remoção para DQO foi de 87%. Embora Theodoro (2010) tenha investigado efluente diferente do utilizado neste estudo, o desempenho aqui obtido apresenta a possibilidade da aplicação de correntes baixas (<0,5A) e menores tempos de eletrólise (<20min), mas com eficiência de remoção de DQO semelhante, acima de 80%.

#### **4.2.2 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO**

Na Tabela 14, apresentam-se os valores estatísticos dos efeitos estimados para remoção de DQO para os ensaios realizados com eletrodos Al.

Os valores em negrito evidenciam os fatores que são significativos para o experimento, no intervalo de confiança de 95%, ou seja, valores de p menor que 0,05.

Tabela 14. Efeitos estimados para remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Al

Fator	Efeito	Erro Padrão dos Efeitos	t(2)	p-Valor	Coeficientes	Erro Padrão dos Coeficientes
<b>Mean/Interc.</b>	<b>75,98339</b>	<b>0,212763</b>	<b>357,1266</b>	<b>0,000008</b>	<b>75,98339</b>	<b>0,212763</b>
<b>(1)Tempo - Cod(L)</b>	<b>-2,99026</b>	<b>0,260972</b>	<b>-11,4582</b>	<b>0,007531</b>	<b>-1,49513</b>	<b>0,130486</b>
<b>Tempo - Cod(Q)</b>	<b>6,97785</b>	<b>0,311408</b>	<b>22,4074</b>	<b>0,001986</b>	<b>3,48892</b>	<b>0,155704</b>
<b>(2)Corrente - Cod(L)</b>	<b>4,50808</b>	<b>0,260972</b>	<b>17,2742</b>	<b>0,003334</b>	<b>2,25404</b>	<b>0,130486</b>
Corrente - Cod(Q)	-1,26629	0,311408	-4,0663	0,055491	-0,63314	0,155704
<b>1L By 2L</b>	<b>6,45353</b>	<b>0,368521</b>	<b>17,5120</b>	<b>0,003245</b>	<b>3,22677</b>	<b>0,184260</b>

A porcentagem de remoção de DQO foi influenciada pelos termos quadráticos (tempo de eletrólise) e lineares (tempo e corrente) dos modelos matemáticos (Tabela 14).

A partir dos valores apresentados na Tabela 14, gerou-se uma regressão (modelo quadrático) (Eq. 40) para os dados de eficiência de remoção de DQO. O modelo de regressão apresentou  $R^2 = 0,8137$ . Isso significa que 81,37% da variação da eficiência na remoção de DQO é explicado pelo modelo apresentado.

$$\text{Remoção de DQO(\%)}: -1,49 + 3,49T^2 + 2,25C + 3,22T.C + 75,98 = 0 \quad (40)$$

Na Figura 21, apresenta-se o gráfico de Pareto que ilustra a significância dos parâmetros; consideram-se significativos aqueles cujas colunas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para o intervalo de confiança de 95%.

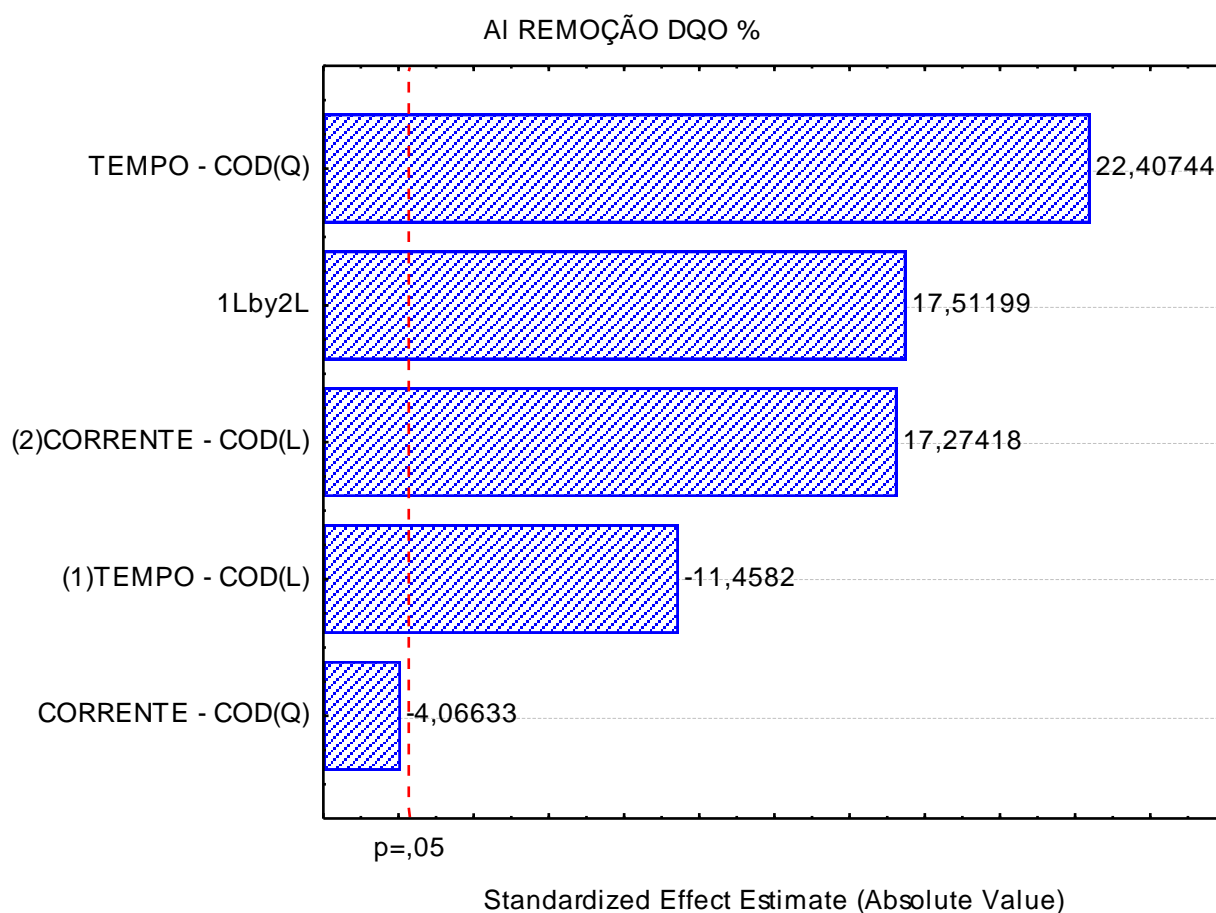


Figura 21. Gráfico de Pareto para variável resposta remoção de DQO (%)



Na Tabela 15, está apresentada a análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de remoção de DQO (%). Essa análise é necessária para melhor avaliação do modelo.

Tabela 15. ANOVA para remoção de DQO (%)

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F	F tab	P	F/Ftab	
<b>Modelo</b>	<b>182,605</b>	<b>4,000</b>	<b>45,65133</b>	<b>6,148383</b>	<b>4,533677</b>	<b>0,025735</b>	<b>1,3562</b>	<b>Significativo</b>
Resíduo	44,550	6,000	7,424933					
<b>Falta de ajuste</b>	<b>44,278</b>	<b>4,000</b>	<b>11,0695</b>	<b>81,5086</b>	<b>19,24679</b>	<b>0,012157</b>	<b>4,2349</b>	<b>Significativo</b>
Erro puro	0,272	2,000	0,135808					
Total	227,155	10,000						

Na Figura 22, os valores apresentam normalidade dos resíduos e valor superior a 0,05 para o teste de Anderson-Darling.

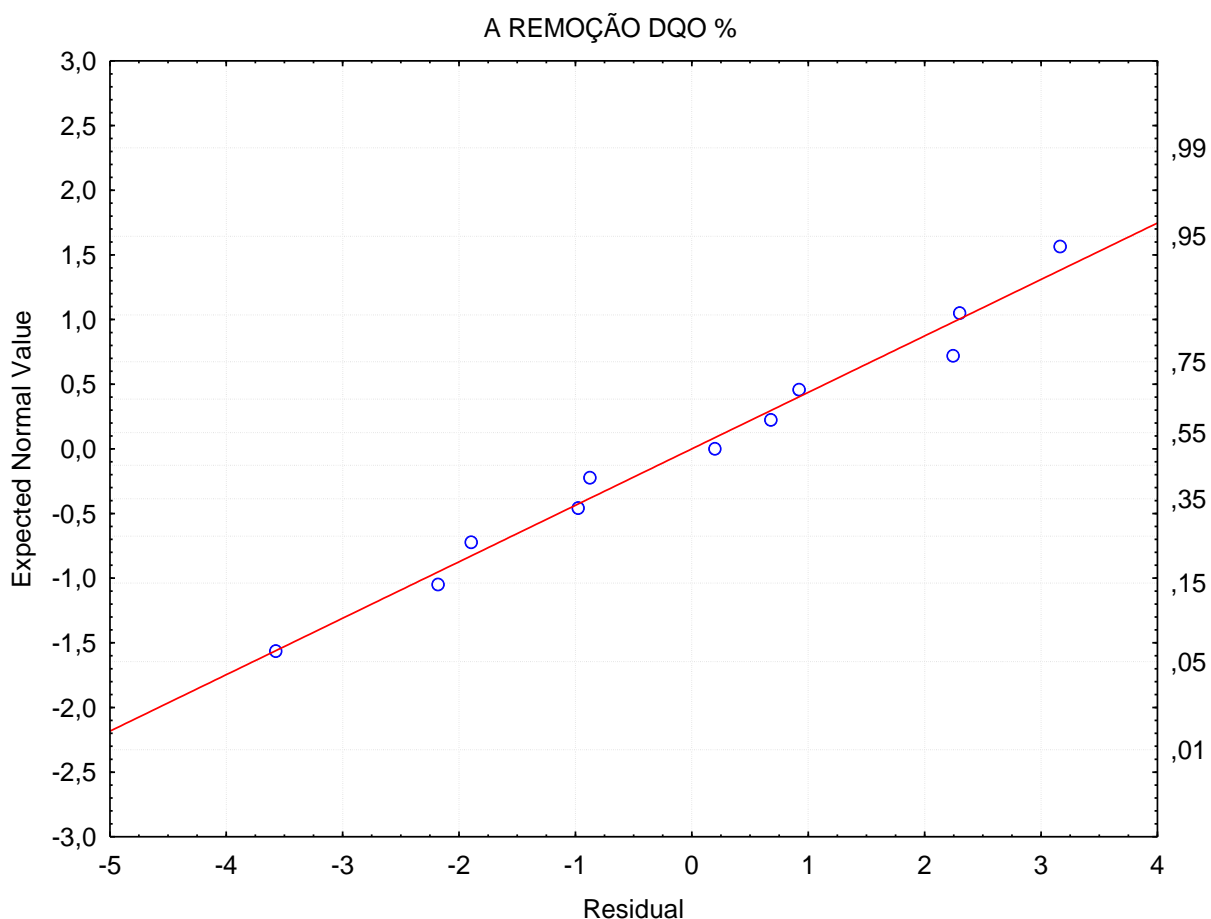


Figura 22. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a variável resposta Remoção de DQO (%).

De acordo com as Figuras 23 e 24, observa-se que os maiores valores para remoção de DQO situam-se em duas faixas, uma sob condição de menor tempo e menor corrente e outra sob condição de longo tempo e alta corrente.

Portanto, neste caso, sob condição de menor tempo e corrente baixa (aproximadamente 4min e 0,15A), a remoção de DQO é equivalente à situação de tempo e corrente elétrica maior (aproximadamente 20 min e 0,5A). Nesta faixa de trabalho, o consumo de energia é menor.

Pode-se observar (Figura 23) que esta faixa de trabalho ótima (até 4min e 0,15A) está próxima das condições de trabalho do ensaio 2 com pH final de 8,05 e eficiência de remoção de DQO de 83%.

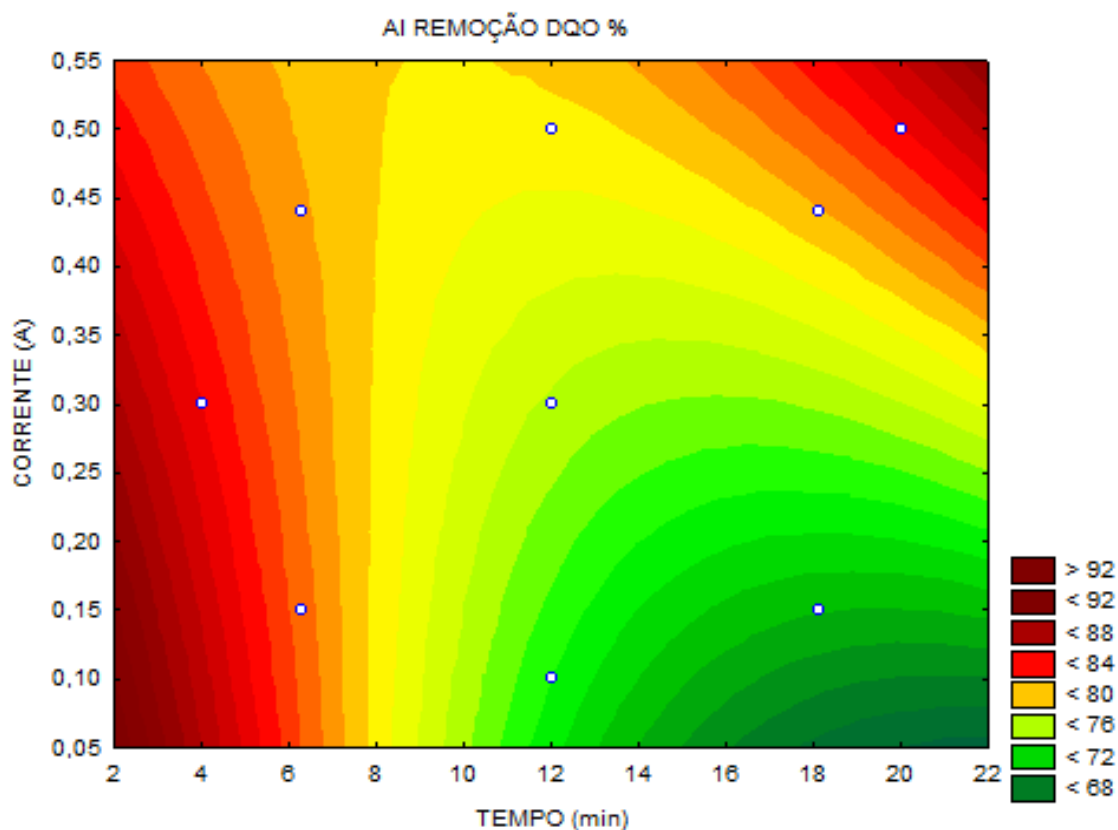


Figura 23. Superfície de Resposta para Remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Al.

Zodi et al. (2010) investigaram a eficiência da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em água residuária de uma estação de tratamento da área industrial de Saint-Amarin na França, para a remoção de DQO. Com base no gráfico de sobreposição ou superfície de resposta gerado pelo estudo de Zodi et al. (2010), as condições ótimas para a densidade de corrente e do tempo de eletrólise foram, respectivamente,  $85 \text{ A.m}^{-2}$  e 80 min em pH inicial 7 e eficiência de remoção para DQO superior a 70%. A faixa ótima de trabalho, encontrada no presente estudo, para remoção de DQO via eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, mostrou-se ser mais eficiente mesmo com a aplicação de tempo de eletrólise e densidade de corrente significativamente menores.

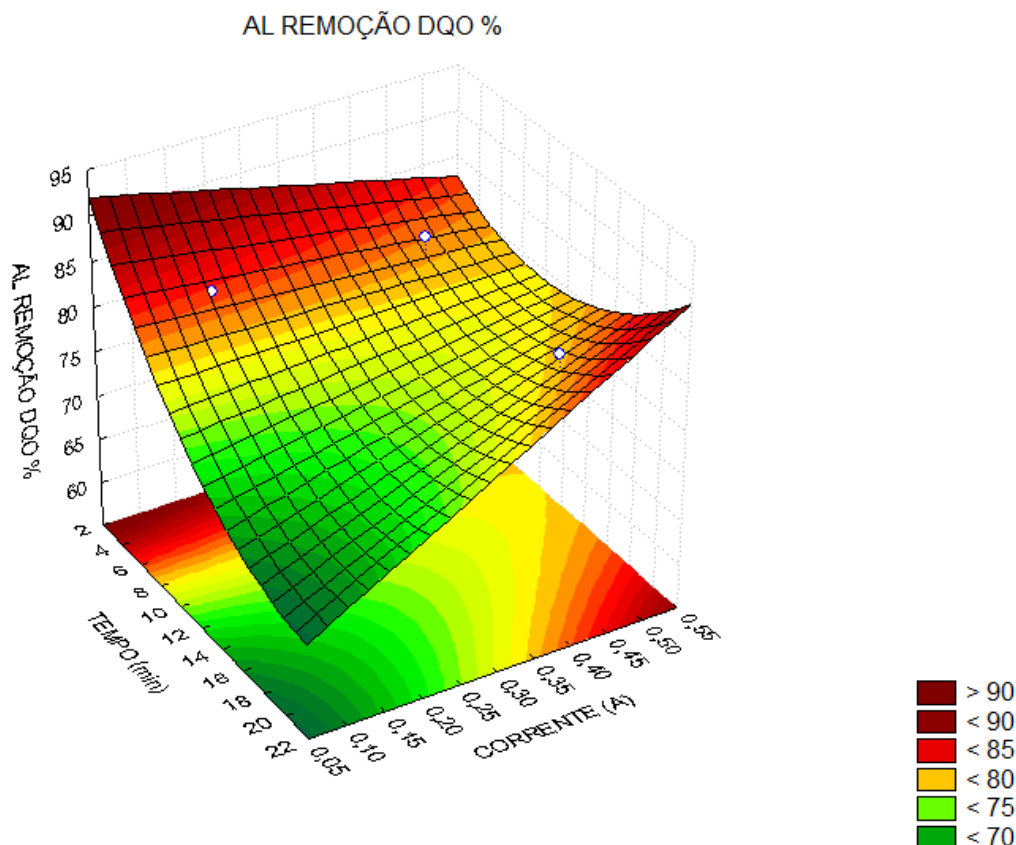


Figura 24. Superfície de Resposta para Remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Al.

Zaied e Bellakhal (2009) aplicaram eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em licor negro da indústria de papel e observaram que um aumento do pH final ocorre quando o pH do afluente é baixo. No entanto, verificaram que, quando o pH afluente está acima de 9, uma queda de pH ocorre. Como já abordado, o aumento do pH é devido à evolução de hidrogênio no cátodo e a liberação de  $\text{CO}_2$ , durante a evolução do  $\text{H}_2$ , provoca aumento do pH. Em meio alcalino ( $\text{pH} > 8$ ), o pH final não variou muito e uma ligeira queda foi observada. Os autores sugerem que a eletrocoagulação pode atuar como tampão. Esse resultado foi particularmente interessante, uma vez que o licor negro possui pH inicial 12. Ao final do estudo, concluíram que o valor ótimo para pH inicial foi 7, tempo de eletrólise 50 min e densidade de corrente  $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Como resultado, eficiência de remoção de DQO de 92%, 98% de remoção de polifenóis e remoção de cor  $>99\%$ .

No presente estudo, o pH próximo do ponto ótimo variou de 7,29 (pH inicial) para 8,05 (pH final).

Koby, Taner Can e Bayramoglu (2003), que utilizaram a eletrocoagulação para tratamento de água residuária da indústria têxtil, observaram que para o caso do alumínio, o pH final é maior para pH inicial <8, e acima deste ponto, o pH final é inferior. Além disso, para o ferro, o pH final é sempre maior do que o pH inicial. A diferença entre os valores de pH inicial e final diminui para pH inicial >8. Para eletrodos de alumínio em pH <6, a remoção de DQO ficou entre 65 e 61%. Por outro lado, para os eletrodos de ferro na faixa de pH inicial 3-7, a remoção de DQO alcançou 77 e 47% respectivamente, mas caiu para 26% em pH >10. As maiores eficiências de remoção foram obtidas com o alumínio em meio ácido com pH <6, enquanto o ferro é mais eficiente em meio neutro e alcalino, especialmente entre 6 < pH < 9.

De acordo com Benhadji, Ahmed e Maachi (2011), a aplicação da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em água residuária de curtume sob condições de densidade de corrente de  $75 \text{ A.m}^{-2}$  e tempo de Eletrocoagulação de 45 min foi alcançada em condição ótima para remoções superiores a 90% para DQO, turbidez, cromo, ferro e nitrato. A remoção de DQO e DBO foi atribuída à precipitação de compostos orgânicos dissolvidos e também à oxidação direta destes no ânodo. A aplicação da corrente através dos eletrodos provoca a dissolução dos íons metálicos que reagem com  $\text{OH}^-$  na água e geram os hidróxidos. Os autores explicam ainda que a remoção dos poluentes depende da quantidade de flocos de hidróxidos de alumínio presentes no meio.

Os cátions dos eletrodos de ferro e alumínio gerados por dissolução dos ânodos de sacrifício mediante a aplicação de uma corrente contínua são hidrolisados na célula eletroquímica para produzir hidróxidos metálicos. A solubilidade desses hidróxidos formados depende do pH e da ligação iônica. Flocos insolúveis são gerados no intervalo de pH entre 6,0 e 7,0 (Un, Kopal, e Ogutveren, 2009).

Nota-se pelos estudos apresentados, que muitos foram realizados com a aplicação de tempos de eletrólise longos e/ou altas densidades de correntes, o que pode inviabilizar o uso da tecnologia devido o alto consumo de energia. Entretanto, pelo presente trabalho, foi possível verificar que a Eletrocoagulação mostrou-se eficiente para remoção de DQO (>70%) sob condições de tempos entre 4 e 20 minutos e correntes entre 0,1 A e 0,5 A. A possibilidade de

aplicação de tempos curtos e correntes baixas sugere um baixo consumo de energia e viabilidade de uso da tecnologia.

#### **4.2.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE DQO(%) PELO PROCESSO DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE**

Na Tabela 16, são apresentados os valores dos efeitos estimados para remoção de DQO em ensaios realizados com eletrodos Grafite.

Os valores evidenciam que para esses ensaios não houve fatores significativos no intervalo de confiança de 95%, ou seja, valores de p menor que 0,05.

Tabela 16. Efeitos estimados para remoção de DQO (%) pelo processo de Eletrocoagulação com eletrodos de Grafite

Fator	Efeito	Erro Padrão dos Efeitos	t(2)	p-valor	Coeficientes	Erro Padrão dos Coeficientes
Mean/Interc.	54,1476	2,263401	23,92310	0,001743	54,14756	2,263401
(1)Tempo -Cod(L)	54,1476	2,776254	1,27074	0,331632	1,76395	1,388127
Tempo - Cod(Q)	54,1476	3,312793	-0,14163	0,900354	-0,23459	1,656397
(2)Corrente - Cod(L)	54,1476	2,776254	4,06572	0,055507	5,64373	1,388127
Corrente - Cod(Q)	54,1476	3,312793	-3,13158	0,088624	-5,18714	1,656397
1L by 2L	54,1476	3,920371	-0,14231	0,899879	-0,27895	1,960186

O gráfico Pareto, representado pela Figura 25, apresenta a significância dos parâmetros, pois são considerados significativos aqueles cujas colunas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para o intervalo de confiança de 95%.

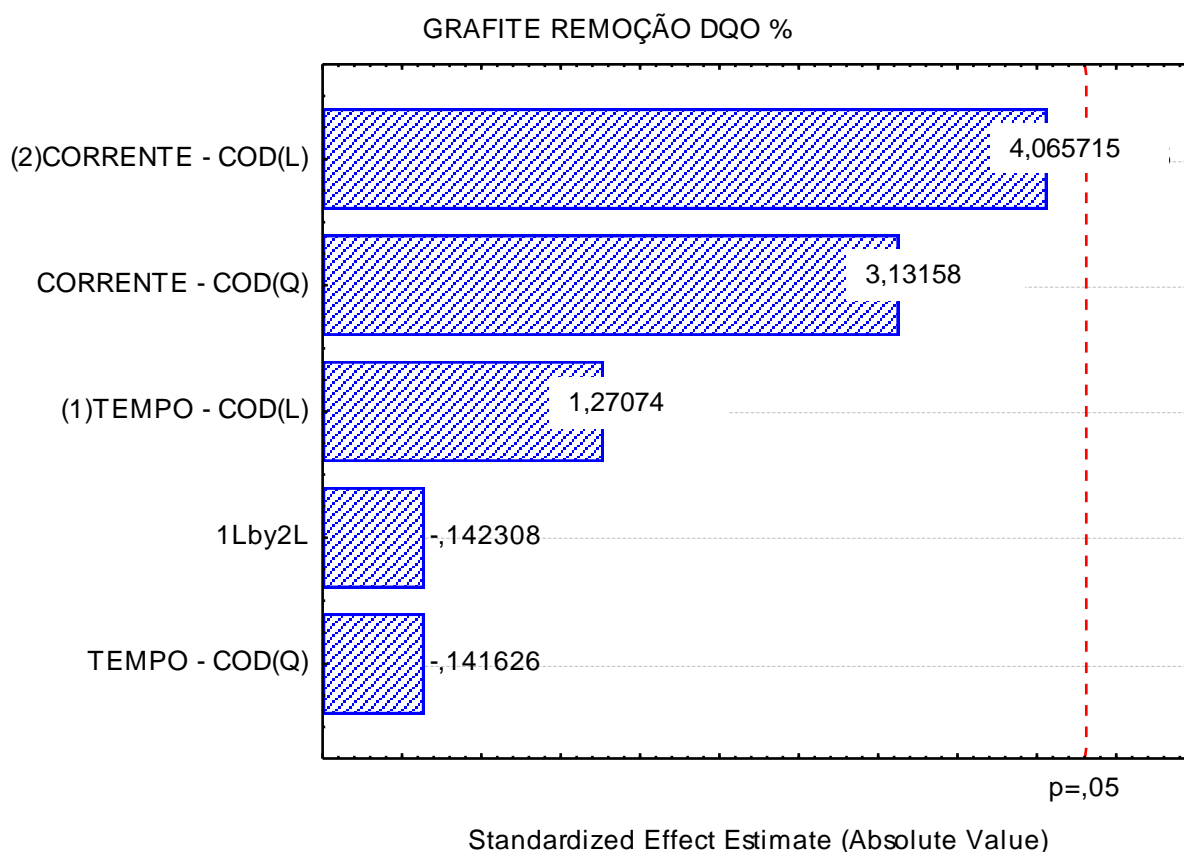


Figura 25. Gráfico de Pareto para variável resposta remoção de DQO (%)

Desta forma, para o processo de eletro-oxidação neste estudo, ocorreu a impossibilidade de gerar uma superfície de resposta adequada.

Porém, os resultados foram homogêneos quanto à resposta da variável eficiência de remoção de DQO. Verifica-se que os valores de eficiência estão na faixa de 44 a 58% de remoção de DQO para a faixa de tempo de 4 a 12 minutos e faixa de corrente elétrica aplicada no sistema de 0,15 a 0,5 A, com remoção máxima de 58% para o tempo de 12 minutos e corrente elétrica de 0,3A.

O processo de eletro-oxidação não gerou lodo ou material flotado, o que indica maior viabilidade que os demais para implantação como unidade final de tratamento em ETE's com o objetivo de remover compostos que não são degradados pelos métodos convencionais e permanecem presentes no



efluente mesmo após o tratamento. Isso também pode ocasionar efeitos tóxicos na biota aquática dos corpos receptores onde são lançados.

Outra possibilidade seria o projeto de sistemas de eletrólise com eletrodos de materiais diferentes. Chavalparit et al. (2009), observaram que a Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio (ânodo) e grafite (cátodo) no tratamento de água residuária da produção de biodiesel foi eficiente na redução de óleos e graxas, sólidos suspensos em mais de 95%. Entretanto, para remoção de DQO, a eficiência foi de 55%.

Neste estudo, analisou-se também a eficiência da Eletro-oxidação com eletrodos de grafite para remoção de dois compostos farmacêuticos conforme é apresentado no item 4.4 (Remoção de Fármacos via Eletro-oxidação).

#### **4.3 ESTUDO DA REMOÇÃO DE DQO X CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA**

Nesta etapa, também foram realizados ensaios que envolveram a aplicação da Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro e Eletro-oxidação com eletrodos de grafite em esgoto sanitário, entretanto obedeceu-se a três novas condições de tempo e corrente para realização dos ensaios.

Estes ensaios objetivaram conhecer o decaimento da DQO em relação ao consumo de energia elétrica pelo sistema por  $m^3$  de esgoto tratado e por Kg de DQO removida. A concentração inicial da DQO do esgoto foi de  $856,27 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A eficiência de remoção de DQO e a tensão requerida foram consideradas como variáveis respostas.

A Tabela 17 apresenta o desempenho dos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, para remoção de DQO, valores de pH final, tensão requerida pelo sistema e consumo de energia elétrica.

Tabela 17. Condições experimentais dos ensaios com eletrodos de Alumínio e resultados obtidos

Ensaio	Tempo (min)	Corrente (A)	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Tensão requerida (V)	pH final	DQO final (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção de DQO (%)	Carga Removida (Kg.DQO.dia <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.KgDQO)
1	10	0,10	4,167	4	7,57	297,07	65,31	161,06	0,133	0,119
2	10	0,25	10,417	7,7	7,63	244,80	71,41	176,11	0,642	0,525
3	10	0,40	16,667	13,3	7,88	224,80	73,75	181,88	1,773	1,404
4	20	0,10	4,167	4	7,63	226,13	73,59	90,74	0,267	0,212
5	20	0,25	10,417	7,7	7,64	221,87	74,09	91,36	1,283	1,011
6	20	0,40	16,667	13,3	8,06	253,07	70,45	86,87	3,547	2,940
7	30	0,10	4,167	4	7,92	235,20	72,53	59,62	0,400	0,322
8	30	0,25	10,417	7,7	8,07	205,33	76,02	62,49	1,925	1,479
9	30	0,40	16,667	13,3	7,93	248,27	71,01	58,37	5,320	4,375

CEE = Consumo de Energia Elétrica (Equação 38)

Observou-se que a remoção de DQO atingiu valores muito semelhantes entre os ensaios. Maiores tempos e correntes não foram capazes de provocar aumento significativo na eficiência de remoção de DQO, entretanto, o consumo de energia pelo sistema sofreu um aumento significativo.

Os ensaios 5 e 8 alcançaram melhores eficiências de remoção de DQO que os demais. Entretanto, maiores tempos de eletrólise e corrente foram aplicados e conseqüentemente uma maior tensão e uma elevação significativa no consumo de energia foram verificados.

Os ensaios 3 e 4 possuem eficiências similares de aproximadamente 73%, porém, o ensaio 4 possui a necessidade de um tempo maior de eletrólise.

A diferença entre a maior (76,02% - ensaio 8) e a menor (65,31% - ensaio 1) eficiência de remoção de DQO foi ligeiramente superior a 10%. Essa diferença, pode ser melhor definida como significativa ou não-significativa, quando analisado também o consumo de energia. Para o ensaio 1 o consumo de energia foi de  $0,133 \text{ kWh.m}^{-3}$  e para o ensaio 8,  $1,925 \text{ kWh.m}^{-3}$ , isto é, o consumo de energia para elevar em 10% a eficiência da remoção da DQO foi 14 vezes maior. Isso significa que, em termos de energia, esta melhoria na eficiência de remoção de DQO pode não ser viável economicamente.

Quando analisado o consumo de energia e a eficiência de remoção de DQO do ensaio 1 ( $0,133 \text{ kWh.m}^{-3}$  - 65,31%) com o ensaio 4 ( $0,267 \text{ kWh.m}^{-3}$  - 73,59%), nota-se que o consumo de energia para o ensaio 4 é o dobro maior que para o ensaio 1. Mesmo superior, o consumo de energia continua baixo, e a DQO remanescente 8% menor está mais próxima do estabelecido pela legislação ambiental. Pode-se concluir que as condições do ensaio 4 são adequadas para tratamento de esgoto por eletrocoagulação com eletrodos de Alumínio.

Considerando, que na Etapa I, verificou-se que eficiências de remoção de DQO acima de 78%, para o esgoto estudado, atendem ao exigido pela Resolução CEMA/PR 070/2009 e que, para estes ensaios o mesmo pode ser considerado, pode-se dizer que o ensaio 8 alcançou eficiência próxima da mínima requerida, entretanto com maior consumo de energia, ou seja, o ensaio 4 oferece condições adequadas de remoção de DQO e consumo de energia.

Na Tabela 18, apresenta-se o desempenho dos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de ferro, para remoção de DQO, valores de pH final, tensão requerida pelo sistema e consumo de energia elétrica.

Observou-se que a remoção de DQO também atingiu valores semelhantes entre si, menores que os encontrados para os ensaios com eletrodos de alumínio. Entretanto, verificou-se que quanto maior o tempo e corrente, maior o consumo de energia elétrica, sem aumento significativo da eficiência de remoção de DQO. O consumo de energia elétrica com eletrodos de ferro foi menor que o requerido pelos eletrodos de alumínio.

Tabela 18. Condições experimentais dos ensaios com eletrodos de Ferro e resultados obtidos

Ensaio	Tempo (min)	Corrente (A)	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Tensão requerida (V)	pH final	DQO final (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção de DQO (%)	Carga Removida (Kg.DQO.dia <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.KgDQO)
1	10	0,10	4,167	3,20	7,6	290,40	66,09	162,99	0,107	0,09
2	10	0,25	10,417	5,90	7,53	223,73	73,87	182,17	0,492	0,39
3	10	0,40	16,667	8,83	7,5	321,07	62,50	154,13	1,177	1,10
4	20	0,10	4,167	3,20	7,45	331,20	61,32	75,61	0,213	0,20
5	20	0,25	10,417	5,90	7,52	349,73	59,16	72,95	0,983	0,97
6	20	0,40	16,667	8,83	7,98	343,33	59,90	73,86	2,355	2,30
7	30	0,10	4,167	3,20	7,71	352,27	58,86	48,39	0,320	0,32
8	30	0,25	10,417	5,90	7,72	353,60	58,70	48,25	1,475	1,47
9	30	0,40	16,667	8,83	8,53	330,93	61,35	50,43	3,532	3,36

CEE = Consumo de Energia Elétrica (Equação 38)

Considerando-se os ensaios que obtiveram um consumo de energia menor ou igual a  $0,5 \text{ kWh.m}^3$ , pode-se selecionar as condições dos ensaios 1, 2, 4 e 7. Porém, avaliando a eficiência de remoção de DQO, verifica-se que os ensaios 1, 2 e 3 apresentam maiores valores.

Em termos qualitativos, as condições do ensaio 2 apresentam maior eficiência.

Portanto, as condições do ensaio 2 para os eletrodos de Ferro podem ser consideradas como otimizadas para análise de custo. Observa-se que o ensaio 1 possui o menor consumo de energia, porém, a eficiência de remoção de DQO é menor.

Illhan et al. (2008), obtiveram com a aplicação da eletrocoagulação com eletrodos de ferro para tratamento de águas residuárias domésticas da planta de Istanbul-Yenikapi remoção de 60% para DQO e 70% para sólidos suspensos. Como parâmetros operacionais do sistema:  $0,6 \text{ W}$  de energia elétrica, tempo de eletrólise 15 min para carga com  $380 \text{ gDQO.L}^{-1}$  e 8 min para carga com  $260 \text{ gDQO.L}^{-1}$ . Concluíram que a para carga com  $380 \text{ gDQO.L}^{-1}$  o consumo de energia elétrica foi  $0,4 \text{ kWh.m}^3$  e  $0,2 \text{ kWh.m}^3$  para carga com  $260 \text{ gDQO.L}^{-1}$ . Quando comparado os resultados obtidos neste estudo para eletrodos de ferro, com os apresentados pelos autores, verifica-se que os resultados obtidos para o ensaio 2 foram superiores tanto para remoção de DQO quanto para o consumo de energia já que a carga de DQO inicial do esgoto estudado era de  $856 \text{ gDQO.d}^{-1}$ .

Conclui-se, a partir dos dados apresentados nas Tabelas 17 e 18, que o aumento na densidade de corrente não causa um aumento de eficiência de remoção de DQO conforme esperado, pelo contrário, pode causar um efeito relativamente negativo.

De acordo com Bayar et al. (2011), que investigaram o efeito da densidade de corrente na performance do processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio no tratamento de de água residuária de abatedouro de aves, observou-se que a matéria coagulante (hidróxido de alumínio) foi utilizada de forma ineficiente com o aumento da densidade de corrente. As eficiências de remoção de DQO obtidas para densidades de corrente de 0,5, 1,0, 1,5 e  $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  foram 85, 85, 81 e 71%, respectivamente. Esses resultados foram obtidos com os valores de pH inicial de 3, 3, 3 e 4 respectivamente. Portanto,

embora a densidade de corrente aumente, a eficiência de remoção total diminui.

A razão encontrada para explicar esse efeito é que o coagulante (hidróxido de alumínio) foi utilizado de forma menos eficiente com o aumento da densidade da corrente. Outro fator é que a taxa de gás de hidrogênio liberada pelo cátodo aumenta, apesar da quantidade de alumínio cedida para o processo de floculação. À medida que o número de bolhas de hidrogênio aumenta, elas juntam-se aos cristais do coagulante e provocam a flotação desses cristais para a superfície do reator mais rapidamente. Portanto, esse efeito pode encurtar o tempo que matéria floculante permanece na região eficaz do reator e reduzir a possibilidade de mistura com os poluentes, o que, conseqüentemente, diminui o uso eficiente de coagulante (BAYAR et al., 2011).

Na Tabela 19, apresenta-se o desempenho dos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de grafite, para remoção de DQO, valores de pH final, tensão requerida pelo sistema e consumo de energia elétrica.

Observa-se que a de remoção de DQO também atingiu valores semelhantes entre si e bem menores que os encontrados para os ensaios com eletrodos de alumínio e ferro.

Para análise do consumo de energia dos eletrodos de grafite, verifica-se que o consumo de energia para remoção de DQO são maiores que o CEE apresentado pelos eletrodos de alumínio e ferro.

As condições do ensaio 1 são as mais adequadas que as dos ensaios 3 e 4, já que o consumo de energia é menor e as cargas de DQO remanescente são próximas.

Tabela 19. Condições experimentais dos ensaios com eletrodos de Grafite e resultados obtidos

Ensaio	Tempo (min)	Corrente (A)	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Tensão requerida (V)	pH final	DQO final (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção de DQO (%)	Carga Removida (Kg.DQO.dia <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.m <sup>-3</sup> )	CEE (kWh.KgDQO)
1	10	0,10	4,167	5,93	7,2	642,13	25,01	61,68	0,20	0,46
2	10	0,25	10,417	9,27	7,28	672,00	21,52	53,07	0,77	2,10
3	10	0,40	16,667	13,57	7,42	603,73	29,49	72,73	1,81	3,58
4	20	0,10	4,167	5,93	7,35	624,00	27,13	66,91	0,40	0,85
5	20	0,25	10,417	9,27	7,6	661,07	22,80	56,23	1,54	3,96
6	20	0,40	16,667	13,57	7,65	648,27	24,29	59,90	3,62	8,70
7	30	0,10	4,167	5,93	7,37	666,13	22,21	54,77	0,59	1,56
8	30	0,25	10,417	9,27	7,16	668,80	21,89	53,98	2,32	6,18
9	30	0,40	16,667	13,57	7,33	623,47	27,19	67,05	5,43	11,66

CEE = Consumo de Energia Elétrica (Equação 38)



Para Kobya, Senturk e Bayramoglu (2006), que utilizaram a eletrocoagulação para tratamento de água residuária de abatedouro de aves e testaram eletrodos de ferro e alumínio, o consumo de energia elétrica, no caso do alumínio, ficou entre 0,5 e 1 kWh.m<sup>-3</sup> com o pH inicial na faixa de 2-6. Com pH acima de 8, um aumento significativo de energia elétrica foi detectado. No caso do ferro, foi observado que o consumo de energia elétrica para ensaios onde o pH inicial da água residuária era em torno de 3 e 4, ocorreu um consumo de aproximadamente 0,3 kWh.m<sup>-3</sup> - e aumento de consumo para valores de pH acima de 5.

Segundo Kobya, Taner Can e Bayramoglu (2003), que utilizaram a eletrocoagulação para tratamento de água residuária da indústria têxtil, exceto em meios altamente ácidos e básicos, os eletrodos de ferro são energeticamente mais eficientes. Para o caso de ferro em pH entre 5-9, o consumo de energia é quase constante a 0,65 kWh.KgDQO<sup>-1</sup>.

Zaied e Bellakhal (2009), que aplicaram eletrocoagulação em licor negro da indústria de papel, observaram que os eletrodos de alumínio foram energeticamente mais eficientes que os de ferro. Verificaram também que, para ambos os eletrodos, o consumo de energia elétrica por m<sup>3</sup> de licor negro tratado aumentou com o aumento da densidade de corrente. Resultados similares aos apresentados por Zaied e Bellakhal (2009), foram encontrados no presente estudo. A análise de eficiência de remoção de DQO *versus* consumo de energia para os resultados encontrados para os eletrodos de alumínio (ensaio 4) e para eletrodos de ferro (ensaio 2) apresentam mesma eficiência (aproximadamente 73%) mas com consumo de energia menor para eletrodos de alumínio. O resultado do consumo de energia de 0,267kWh.m<sup>-3</sup> para o ensaio 4 para eletrodos de alumínio e 0,492kWh.m<sup>-3</sup> para eletrodos de ferro no ensaio 2 corroboram o resultado apresentado pelo autor.

Zaied e Bellakhal (2009) também investigaram a influência da densidade da corrente na eficiência do tratamento do processo eletroquímico, e os resultados mostraram que densidades de corrente na faixa de 3,3 até 16,7 mA.cm<sup>-2</sup> não provocaram efeito significativo na remoção da DQO. Porém, com a diminuição da corrente, maior tempo é necessário para alcançar eficiência semelhante. Isso indica que não é a densidade de corrente, mas a carga orgânica aplicada que realmente afeta a eficiência do tratamento. No entanto, esses parâmetros

devem ser mantidos baixos para conseguir um tratamento de baixo custo. Para alcançar harmonia entre a densidade de corrente e do tempo de eletrólise, é necessário otimizar a eficiência do tratamento com o menor custo.

Outros autores também estudaram o consumo de energia elétrica em sistemas de eletrólise e os resultados encontram-se sumarizados:

- Fornari (2007) tratou efluente de curtume, utilizou a eletro-floculação com eletrodos de ferro e observou um consumo de energia elétrica pelo sistema de  $7,26 \text{ kWh.m}^{-3}$ , para eletrodos de alumínio  $12 \text{ kWh.m}^{-3}$  de efluente tratado.
- Segundo Chavalparit, Ongwandee (2009), os custos típicos no tratamento de águas residuais com o processo de Eletrocoagulação são as despesas com o consumo de energia e perda de massa de eletrodos. Para ele, ainda, a adição de produtos químicos deve ser feita apenas para fins de ajuste de pH. Sob condições ótimas, para tratar águas residuárias da indústria de biodiesel, o consumo de energia exigido foi de  $5,57 \text{ kWh.m}^{-3}$ .
- Theodoro (2010) utilizou a eletrocoagulação para tratamento de efluente da galvanização com eletrodos de ferro e obteve um consumo de energia elétrica de  $4,417 \text{ kWh.m}^{-3}$  de efluente tratado.
- Robson et al. (2009) avaliaram o consumo de energia pelo processo de degradação via  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pelo processo via Fenton e observou um aumento no consumo energético de uma técnica para a outra. O processo via  $\text{H}_2\text{O}_2$  gastou  $528,8 \text{ kWh.kgDQO}^{-1}$  removido, enquanto o processo de degradação via Fenton gastou  $354,8 \text{ kWh.kgDQO}^{-1}$  removido, ou seja, a diminuição da DQO é energeticamente mais favorável via Fenton, possivelmente associada a maior formação de espécies  $\bullet\text{OH}$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$ , se comparado com o processo via  $\text{H}_2\text{O}_2$  no qual não existe um catalisador para essa função.
- Un, Koparal, e Ogutveren (2009), mostraram que, com o aumento da condutividade, o consumo específico de energia elétrica foi consideravelmente reduzido. A tensão fornecida também diminuiu com o aumento da condutividade com densidade de corrente constante. Os

autores observaram que, quando a condutividade da solução aumenta, a resistência total na solução diminui, e a tensão necessária para alcançar uma densidade de corrente ótima é reduzida, o que, conseqüentemente, provoca a queda no consumo de energia também. Um aumento na densidade de corrente também provoca um aumento proporcional das perdas de tensão ôhmica no reator e do consumo específico de energia elétrica. Para o estudo em questão, a eletrocoagulação foi aplicada no tratamento de água residuária de indústria de óleo vegetal e o consumo específico de energia elétrica foi de 131 kWh.kg DQO removida<sup>-1</sup>, com densidade de corrente de 35 mA.cm<sup>-2</sup>.

- Bayar et al. (2011) aplicaram eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em efluente de abatedouro de aves e observou que as condições de velocidade de agitação em 150 rpm, pH inicial 3 e densidade de corrente de 1,0 mA.cm<sup>-2</sup> são adequadas para redução da concentração de DQO de 2170mg.L<sup>-1</sup> para menor que 300 mg.L<sup>-1</sup> após 30 min de eletrólise.

#### **4.4 REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO E ÁCIDO CLOFÍBRICO VIA ELETRO-OXIDAÇÃO E CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA**

As tecnologias de tratamento eletroquímico de águas residuárias promovem a remoção ou a destruição, direta ou indireta, de espécies poluentes, através de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em reatores eletroquímicos, com pequena, ou nenhuma adição de produtos químicos, evitando a possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado (ROCHA et al, 2009).

Nesta etapa do experimento, aplicou-se Eletro-oxidação em esgoto com concentrações conhecidas de Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico, corrente 0,4A e tempos 0, 10, 30, 50, 80, 120 e 150 min.

Os gráficos das Figuras 27 e 28 apresentam a eficiência alcançada pelo processo de eletro-oxidação na remoção do Diclofenaco Sódico. Os gráficos apresentam 93% de eficiência de remoção e concentração final 4,13 µg.L<sup>-1</sup> de Diclofenaco Sódico após duas horas de eletrólise.

A Figura 26, mostra que a degradação do Diclofenaco Sódico ocorre rapidamente nos primeiros 30 min, atingindo já neste ponto eficiência de remoção de aproximadamente 70%.

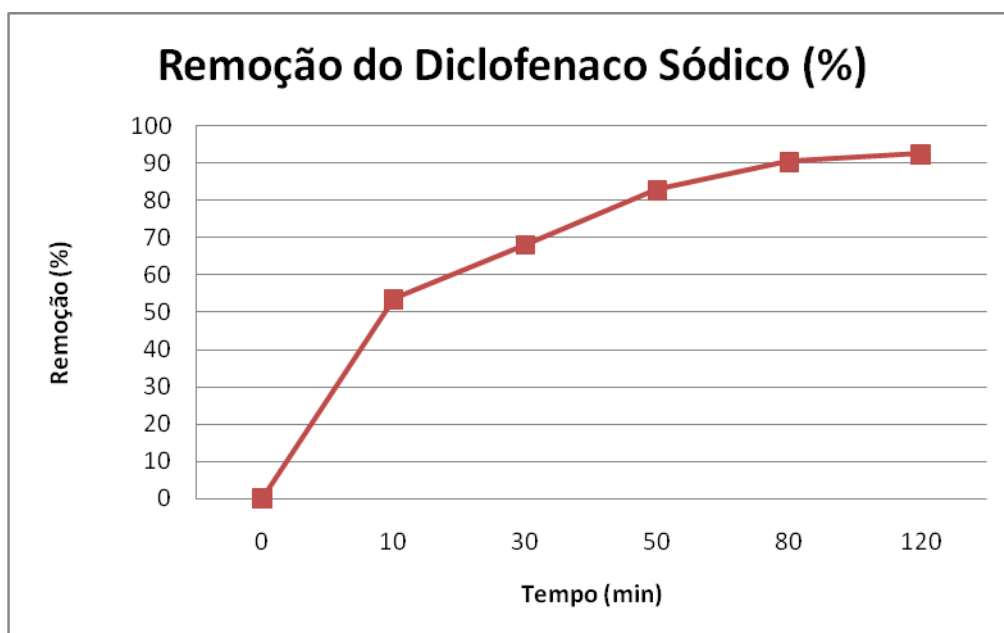


Figura 26. Gráfico da eficiência remoção de Diclofenaco Sódico via Eletrooxidação

Resultado semelhante foi encontrado por Rocha et al. (2009), para remoção de Diclofenaco Sódico via Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O autor observou que a molécula do fármaco foi facilmente modificada, pois sua concentração decaiu rapidamente nos primeiros 20 min de experimento e, posteriormente, a concentração decaiu de forma mais lenta. Verificou-se, então, que a degradação do diclofenaco está associada diretamente à corrente aplicada ao sistema, pois as maiores correntes alcançaram as maiores reduções do diclofenaco e em menor tempo de experimento (ROCHA et al, 2009).

A Figura 27 apresenta a concentração final do Diclofenaco Sódico após 2 horas de eletrólise.

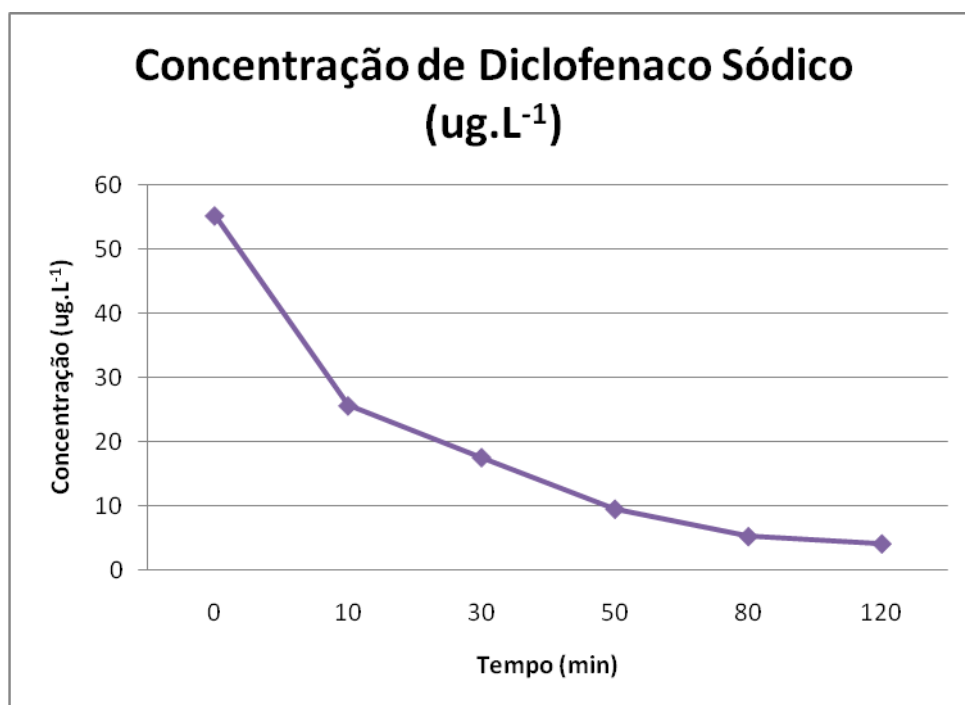


Figura 27. Gráfico da concentração final de Diclofenaco Sódico via Eletro-oxidação

A Figuras 28 e 29 apresentam a eficiência alcançada pelo processo de eletro-oxidação na remoção do Ácido Clofíbrico.

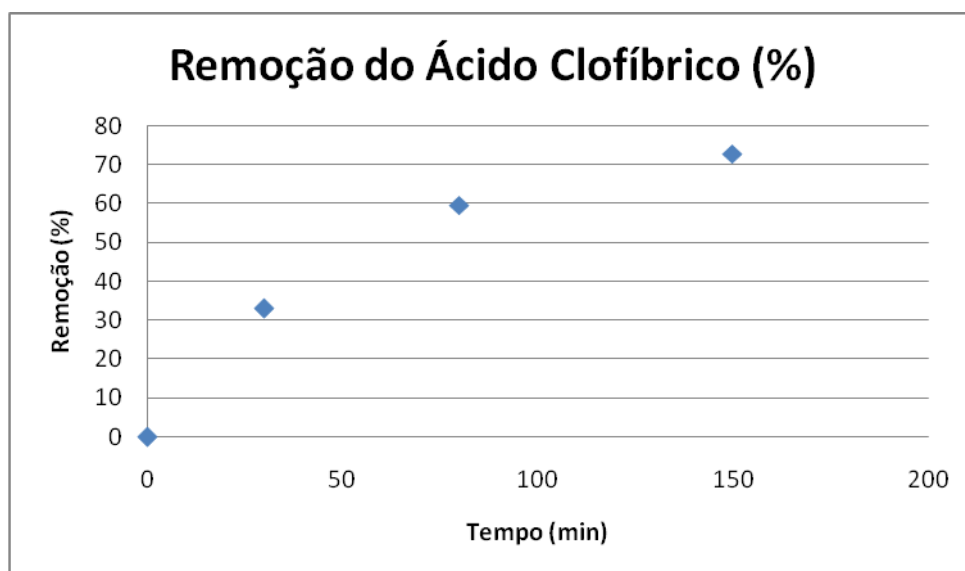


Figura 28. Gráfico da eficiência de remoção de Ácido Clofíbrico via Eletro-oxidação

O gráfico da Figura 28 apresenta eficiência de remoção de Ácido Clofíbrico, de 72,85% no esgoto sintético após 150 min de eletrólise, o que provocou a concentração final de 13,77 ug/L, conforme apresentado na Figura 29.

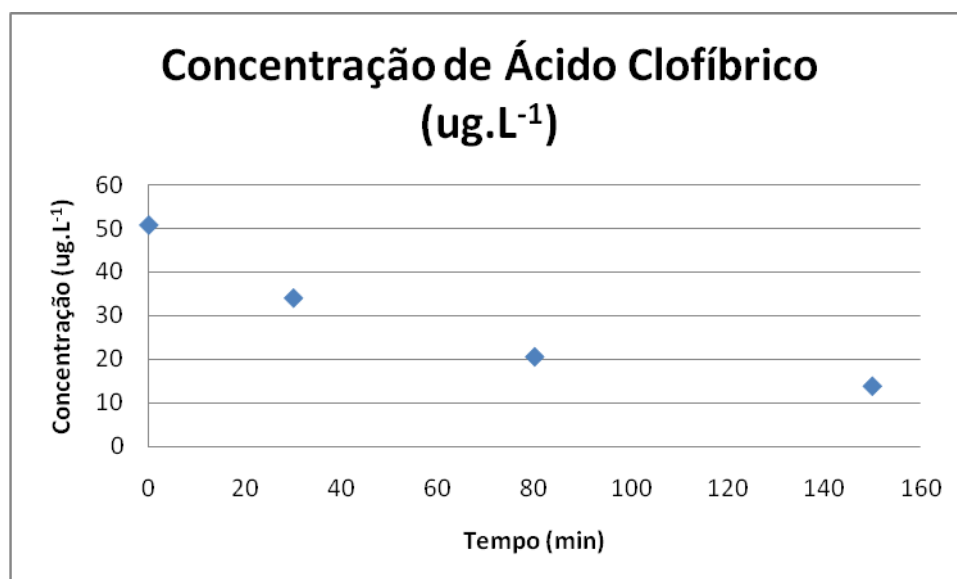


Figura 29. Gráfico da Concentração final de Ácido Clofíbrico via Eletrooxidação

A Tabela 20 apresenta um comparativo entre os métodos utilizados para o tratamento de águas com presença de fármacos.

Tabela 20. Desempenho de diferentes métodos para tratamento de águas com presença de Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico

Referência	Concentração Inicial do Fármaco	Matriz	Tecnologia de Tratamento	Parâmetros Avaliados	Resultados
Andreozzi et al. (2003a)	Ácido Clofíbrico $5.10^{-8}$ – $1,5.10^{-3}$ M	Água destilada	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ácido Clofíbrico e Carbono Orgânico Total	95% remoção do fármaco e 10% de mineralização do carbono orgânico total após 60 min.
Vogna et al., (2004 b)	Diclofenaco $10^{-3}$ M	Água destilada	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Diclofenaco e Carbono Orgânico Total	95% remoção do fármaco e 40% mineralização do carbono orgânico total após 90 min.
Huber et al., (2005)	Diclofenaco $0.5 - 5 \mu\text{g.L}^{-1}$	Efluente de lodo ativado e bioreator com adição do Diclofenaco	Ozonização	Substrato	90 –99% Degradação para O <sub>3</sub> >2 mg.L <sup>-1</sup> .
Andreozzi et al., (2003a)	Ácido Clofíbrico $5.10^{-8}$ – $1,5.10^{-3}$ M	Água destilada	Ozonização	Ácido Clofíbrico e Carbono Orgânico Total	Eliminação completa do fármaco em 20min e 30% de mineralização do carbono orgânico total em 120 min, independentemente do pH da solução
Vieno et al., (2007)	Diclofenaco Poucas ng.L <sup>-1</sup>	Água de rio	Ozonização	Diclofenaco, DQO e Carbono Orgânico Total	Rápido desaparecimento do fármaco (poucos minutos). Foi acompanhado por mineralização mais lenta (ou seja, após 50 min). Mineralização com o aumento da intensidade da luz e diminui a concentração de fármaco
Perez-Estrada et al., (2005a)	Diclofenaco $50 \text{ mg.L}^{-1}$	Água destilada	Fenton – Foto Fenton	Diclofenaco	Rápida degradação do fármaco acompanhada de lenta mineralização

Hartmann et al., (2008)	Diclofenaco 50– 100 mg.L <sup>-1</sup>	Água destilada	Sonólise em 216, 617 e 850 kHz, 90 W com TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Diclofenaco e Carbono Orgânico Total	90% degradação após 60 min em 216 ou 617 kHz e 20% em 850 kHz
Perez-Estrada et al., (2005b)	Diclofenaco 50 mg.L <sup>-1</sup>	Água fresca	Foto-Fenton	Diclofenaco	Remoção completa em 100 min
Calza et al., (2006)	Diclofenaco 15 mg.L <sup>-1</sup>	Água destilada	TiO <sub>2</sub> /luz solar artificial 750 W.m <sup>-2</sup>	Diclofenaco	Remoção completa em 60 min
Hartmann et al., (2008)	Diclofenaco 50 mg.L <sup>-1</sup>	Água destilada	Sonólise em 617 kHz, 90 W na presença de 100 mg/L TiO <sub>2</sub>	Diclofenaco	85% em 30 min
Sires et al., (2007b)	Ácido Clofíbrico 179 mg.L <sup>-1</sup>	Água destilada	Eletrólise em diamante dopado com boro em 100 mA.cm <sup>-2</sup> e 1 mM Fe <sup>2+</sup>	Ácido Clofíbrico	Completa em 7 min

Fonte: Adaptado de KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS (2009).



Diante dos dados apresentados na Tabela 20, constata-se que outros autores, utilizando técnicas distintas, alcançaram remoção semelhante para o Diclofenaco, entretanto, em menor tempo. Para Ácido Clofíbrico, considerando a eficiência de remoção e o tempo de eletrólise, a técnica não se mostrou tão eficiente como as apresentadas na Tabela 20.

#### 4.5 REMOÇÃO DE DQO, TURBIDEZ E NITROGÊNIO VIA TRATAMENTO BIOLÓGICO ANERÓBIO

Este experimento avaliou o desempenho de módulos compactos (Bioreator e Biofiltro) para o tratamento de esgotos sanitários durante cinco meses. As amostras foram coletadas nos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 13 e os parâmetros monitorados foram: pH, DQO, Turbidez e Nitrogênio.

Os resultados do monitoramento são apresentados na Tabela 1. do item Anexos.

##### 4.5.1 pH

A faixa de pH do sistema esteve adequada para o tratamento biológico proposto. Os limites de pH na saída do sistema foram de 8,89 para o valor máximo e de 6,77 para o valor mínimo. A variação do pH ao longo do sistema pode ser observada na Figura 30.

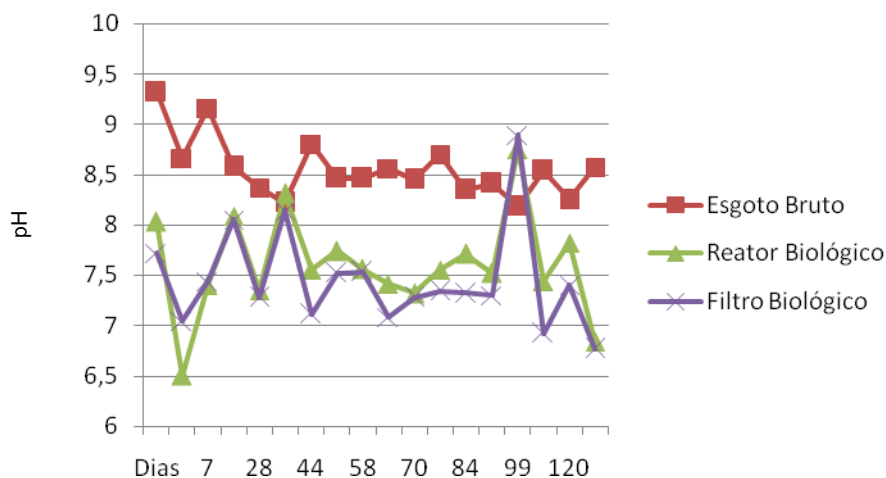


Figura 30. Variação do pH no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

O pH tende a diminuir ao longo do sistema de tratamento, provavelmente pela diminuição dos sólidos ao longo do sistema e pelas reações bioquímicas iniciais. Mesmo que ocorra algum ponto de aumento de pH na saída em relação à entrada,

deve-se ressaltar a necessidade de avaliação do sistema ao longo do tempo, ou seja, a eficiência desse sistema deve ser avaliada pelos resultados médios. O fato, porém, não invalida a análise de carta de controle observado na Figura 31. Nesta figura, observam-se os limites superior e inferior, de 8,95 e 5,95, respectivamente. Esses limites permitem identificar uma faixa de amplitude de saída do pH produzido.

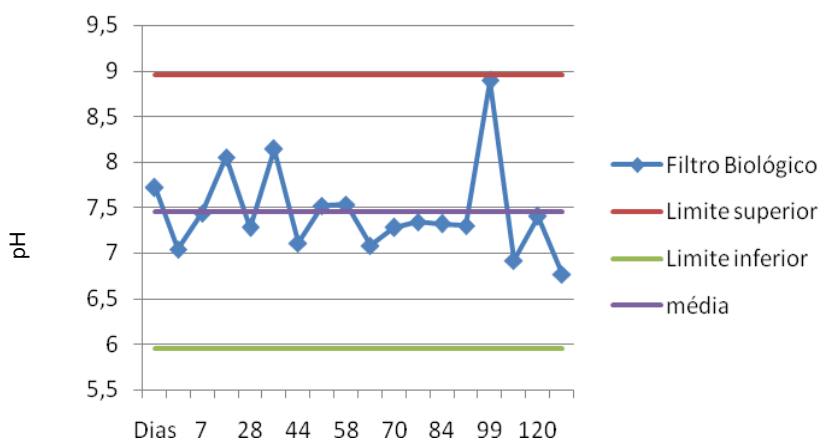


Figura 31. Carta de controle para o pH de saída do sistema.

Verifica-se a tendência de um ponto com pH de 8,89 se aproximar do limite superior. Isso pode indicar alguma ocorrência e/ou mudança de característica do efluente.

O pH produzido apresenta valores compatíveis com o descrito pela Resolução CONAMA 357/2005.

#### 4.5.2 NITROGÊNIO

Os esgotos recentes são praticamente desprovidos de nitrito e nitrato, devido ao tempo recente de geração, o que impede a produção de reações bioquímicas. A presença de nitrogênio em águas superficiais pode acarretar no processo de eutrofização.

Na Figura 32, são apresentadas as concentrações médias de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT). O esgoto bruto possui concentração média de NKT de  $131,3 \pm 74,7$  mg/L, após o RBA de  $141,9 \pm 42,9$  mg/L e após o BF de  $145,16 \pm 53,8$  mg/L.

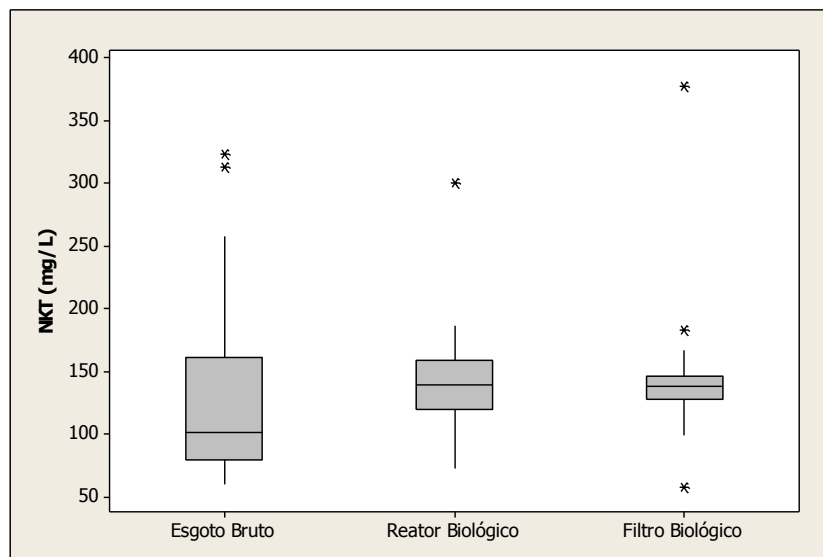


Figura 32. Gráfico do NKT no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

Sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto não removem o nitrogênio, porém, os resultados indicam um aumento da concentração de NKT ao longo do sistema. Esse fato pode ter ocorrido devido à variação normal de um sistema de tratamento por módulos ou fase/processos.

A diferença entre a concentração média do menor valor para o maior valor é de aproximadamente 10%, o que pode indicar a ocorrência de valores médios muito próximos, ou seja, sem eficiência de remoção.

A diminuição de NKT nesse sistema deveria ocorrer, apesar de pequena, pelo uso de compostos nitrogenados para crescimento celular. Pode-se observar na Figura 33, que existe uma variação muito maior de NKT na entrada do sistema, o que pode ter contribuído para obtenção de valores médios menores que a saída do tratamento.

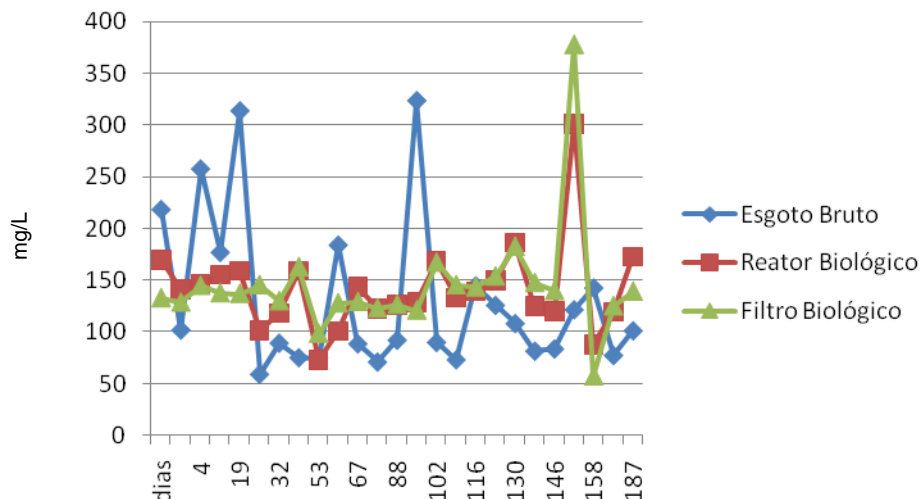


Figura 33. NKT no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

Já para a análise de nitrogênio amoniacal, ocorreu um aumento da concentração pela produção ao longo do processo anaeróbico de compostos orgânicos nitrogenados em nitrogênio amoniacal como produto final (Figura 34).

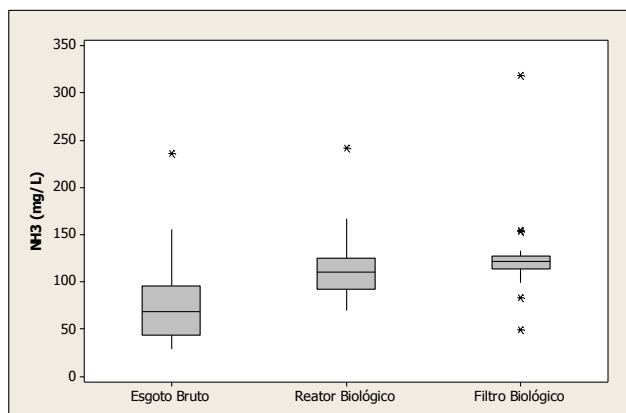


Figura 34. Gráfico do Nitrogênio Amoniacal no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

As concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram de  $78,3 \pm 46,7$  mg/L para o esgoto bruto, de  $115,6 \pm 35,4$  mg/L para a saída do RBA e de  $125,8 \pm 45,0$  mg/L para a saída do BF.

Pode-se verificar pela Figura 35 que ocorre no sistema de tratamento uma transformação bioquímica de compostos orgânicos nitrogenados formando nitrogênio amoniacal. A concentração média inicial de compostos orgânicos foi de aproximadamente 52,94 mg/L para 19,35 mg/L no final do sistema.

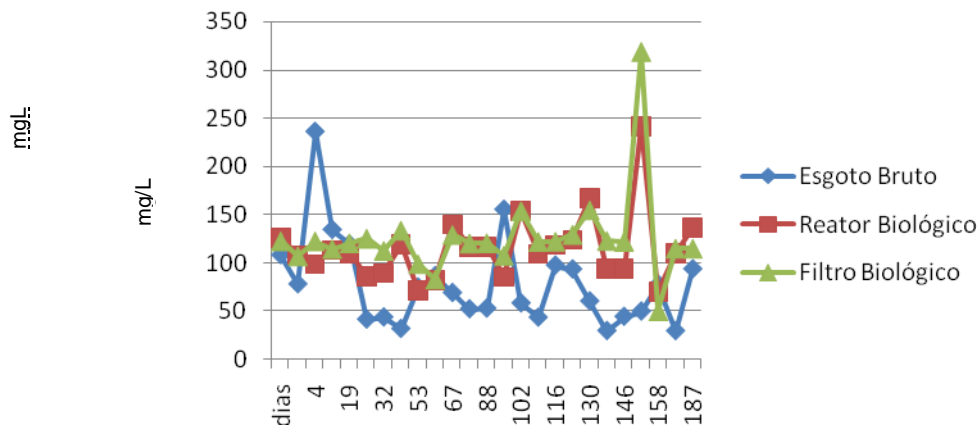


Figura 35. Nitrogênio Amoniaco no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

A concentração de nitrogênio amoniaco na saída do sistema pode ser considerada relativamente alta (Figura 36).

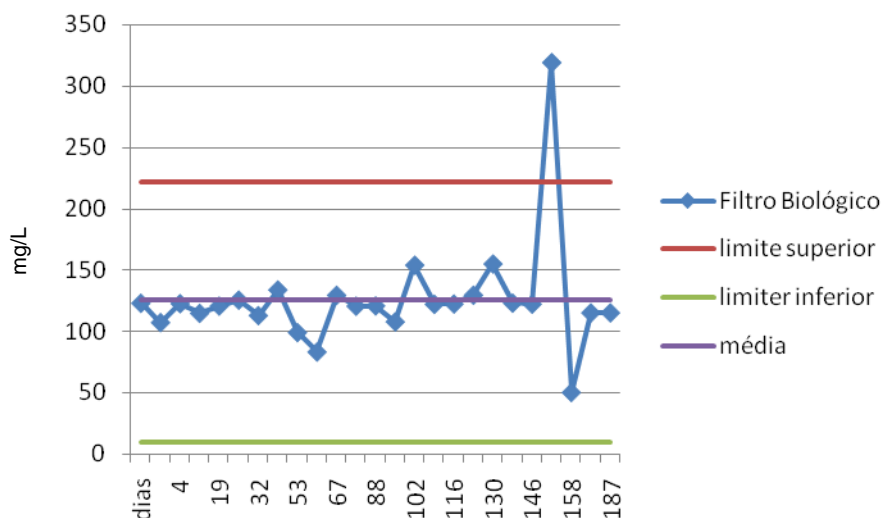


Figura 36. Carta de controle da Nitrogênio Amoniaco na saída do sistema.

Foram realizadas análises de nitrato para o efluente bruto, na saída do reator biológico e na saída do filtro; obtendo-se os seguintes resultados:  $0,67 \pm 0,44$ ;  $0,16 \pm 0,08$  e  $0,1 \pm 0,05$ , respectivamente.

#### 4.5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO

A DQO é um parâmetro importante para a avaliação do sistema de tratamento. Esse parâmetro possui como vantagem em relação à DBO a facilidade de análise e a precisão.

No sistema estudado, a DQO do efluente bruto foi de  $913 \pm 514$  mg/L, a saída do RBA foi de  $696 \pm 211$  mg/L e a saída do BF foi de  $486 \pm 122$  mg/L (vide Figura 37).

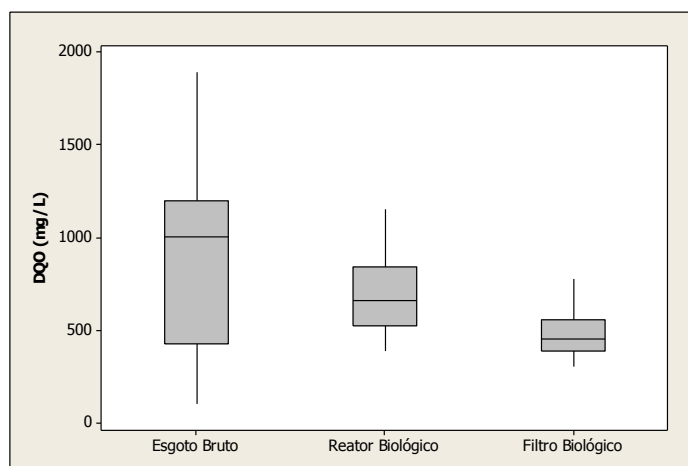


Figura 37. Gráfico do DQO no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

A eficiência de remoção do sistema foi de 23,8% no RBA e de 30,2% no BF. A eficiência de remoção de DQO global foi de 46,8%. Na Figura 38, observa-se a variação da DQO no sistema de tratamento.

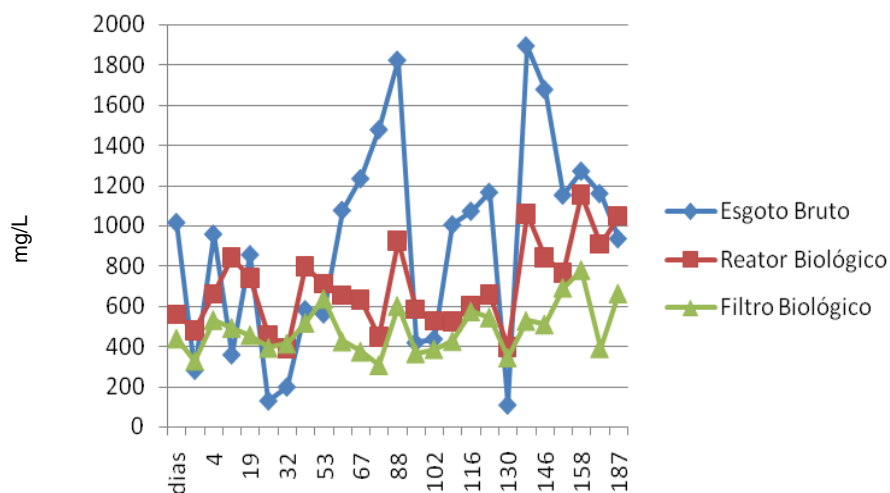


Figura 38. DQO no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

Tanto o valor de saída de DQO, quanto a eficiência de remoção, apresentam valores distintos de sistemas de tratamento similares para esgotos domésticos. A segregação dos esgotos domésticos possui vantagens quanto ao tipo de reúso. Porém, neste caso, pode-se observar a ocorrência de valores relativamente elevados (vide Figura 39).

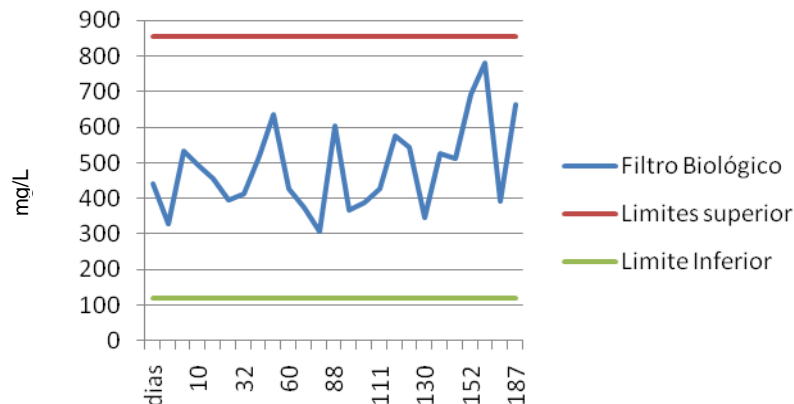


Figura 39. Carta de controle da DQO na saída do sistema.

#### 4.5.4 TURBIDEZ

A turbidez pode ser utilizada indiretamente para avaliação dos sólidos em um efluente. Esse parâmetro é importante para verificar a remoção de sólidos ao longo do sistema, bem como permitir o controle operacional de sistemas de tratamento de efluentes.

Os valores de turbidez do esgoto bruto, da saída de RBA e do FB; foram de  $275 \pm 220$ ,  $175 \pm 84$  e  $107 \pm 23$  mg/L, respectivamente (Figura 40). A eficiência média de remoção global de turbidez do sistema foi de 61,3%. As eficiências do RBA e do FB foram de 36,3% e 39,2%, respectivamente.

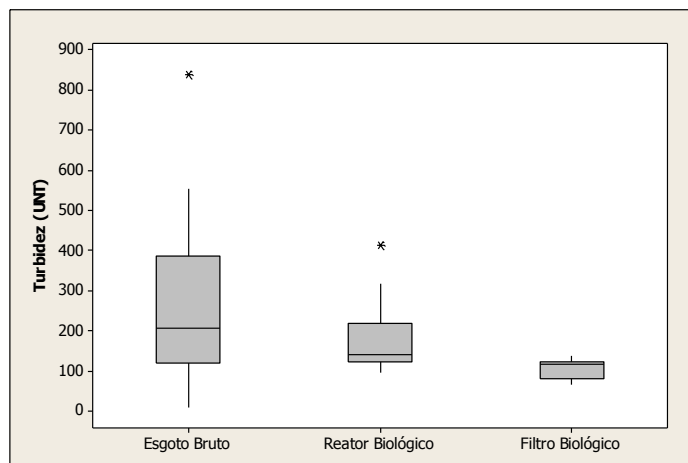


Figura 40. Gráfico do Turbidez no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

A variação da turbidez no sistema é apresentada na Figura 41. Observa-se novamente que o efluente bruto apresentou valores, em alguns pontos, bem menores que os valores de saída dos sistemas de tratamento.

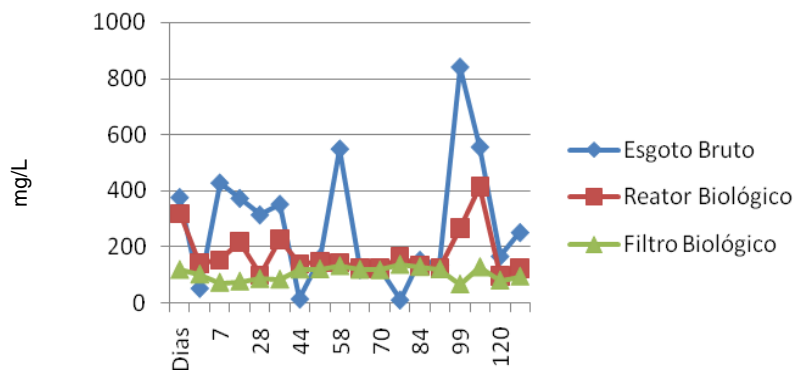


Figura 41. Turbidez no sistema de tratamento biológico de esgoto sanitário.

Os valores e a faixa de operação quanto ao produto turbidez podem ser observadas na Figura 42. Os valores de turbidez permanecem relativamente altos na saída do sistema.



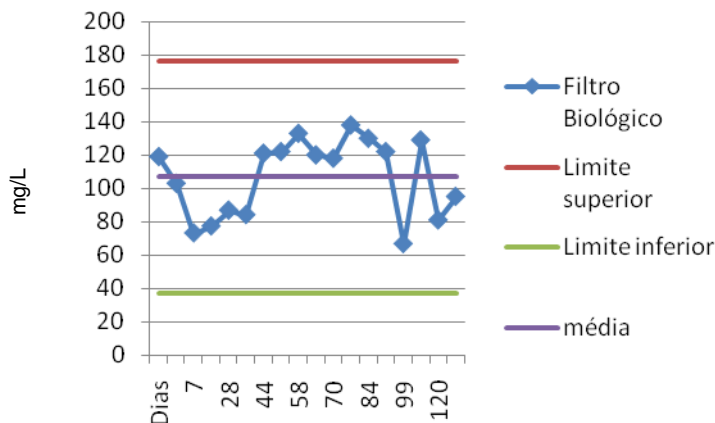


Figura 42. Carta de controle da Turbidez na saída do sistema.

#### 4.5.5 ANÁLISE DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE DQO PARA AS TECNOLOGIAS ESTUDADAS

A Tabela 21 apresenta os resultados compilados das eficiências de remoção para DQO para as tecnologias de tratamento alcançadas na Etapa I do Experimento I e no Experimento II.

Tabela 21. Tabela das Eficiências de Remoção de DQO obtidas com as tecnologias de tratamento de esgoto sanitário apresentadas

Tecnologias Estudadas	ECF	ECA	EOG	Tratamento Biológico Anaeróbio
Eficiência de Remoção de DQO (%)	61,17 – 86,14	70,19 – 83,78	28,59 – 58,69	46,8%.

ECF = Eletrocoagulação eletrodos de Ferro  
 ECA = Eletrocoagulação eletrodos de Alumínio  
 EOG = Eletro-oxidação eletrodos de Grafite

Atualmente, a grande preocupação com relação aos esgotos sanitários está relacionada com a remoção de compostos farmacêuticos, uma vez que a remoção de DQO, por exemplo, pode ser realizada através de técnicas bem estabelecidas como os processos biológicos anaeróbios. O processo biológico anaeróbio apresentado, somado à eletro-oxidação com eletrodos de grafite pode satisfazer a necessidade de remoção de DQO e fármacos, no caso, diclofenaco e ácido clofíbrico.

Conclui-se que a Eletrocoagulação alcançou melhor eficiência de remoção de DQO quando comparada com as demais tecnologias. O processo de Tratamento Biológico

Anaeróbio, tecnologia tradicional para o tratamento de águas residuárias com elevada presença de compostos orgânicos, apresentou menor capacidade para remoção de DQO, quando comparado com a Eletrocoagulação, mas melhor desempenho que a Eletro-oxidação para algumas condições. Nesse caso, o processo biológico anaeróbio possuiu a vantagem de consumo zero de energia elétrica, o que torna essa tecnologia atraente do ponto de vista econômico.

## 5. CONCLUSÕES

O processo de Eletrocoagulação foi eficiente para remoção de DQO e atende o exigido pela legislação ambiental para lançamento de efluentes em corpos receptores. Promoveu mudanças nos valores de pH, entretanto, nenhuma mudança que alterasse para valores superiores ao permitido pela legislação ambiental quando do lançamento do efluente final em corpos receptores.

Os eletrodos de ferro e alumínio apresentaram eficiências de remoção de DQO semelhantes, mas desempenho superior quando comparados com os eletrodos de grafite. Os eletrodos de alumínio não fornecem coloração residual ao efluente final como ocorre com os eletrodos de ferro e requerem menor consumo de energia elétrica.

Para as condições dos ensaios da Etapa I, com eletrodos de alumínio, a faixa de trabalho ótima atende o tempo de eletrólise de 4min e corrente elétrica de 0,15, o que possibilita uma eficiência de remoção de DQO superior à 80%. Para os eletrodos de ferro, a faixa de tempo de 6min e 32s e corrente elétrica de 0,44 A foi considerada ideal. Para essas condições, foi possível alcançar eficiência de remoção de DQO de 81,06% e DQO remanescente de 167,47 mg.L<sup>-1</sup>.

Verificou-se, para os ensaios da Etapa II, que os eletrodos de alumínio alcançaram melhor desempenho na remoção de DQO e menor consumo de energia que os eletrodos de ferro. Como condição ótima para remoção de DQO e baixo consumo de energia para eletrodos de alumínio, a aplicação da densidade de corrente de 4,167 mA.cm<sup>2</sup>, o que implica em um consumo de energia de 0,267 kWh.m<sup>3</sup> e atinge a eficiência de remoção de DQO de 73,59%. Para eletrodos de ferro, a condição ótima foi obtida com a aplicação de densidade de corrente de 10,417mA.cm<sup>2</sup>, o que requer um consumo de energia de 0,492kWh.m<sup>-3</sup>.

A eletro-oxidação com eletrodos de grafite (Etapa III) apresentou a vantagem da não geração de lodo e capacidade de remover compostos farmacêuticos como Diclofenaco Sódico e Ácido Clofíbrico.

O processo de Tratamento Biológico Anaeróbio apresentou melhor desempenho que alguns testes de Eletro-oxidação para remoção de DQO.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU LIMA, GUILHERME JULIO DE. **Uso de Polímero Natural do Quiabo como Auxiliar de Flocculação e Filtração em Tratamento de Água e Esgoto**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental - Controle da poluição Urbana e Industrial– Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ. Rio de Janeiro. 2007. 113 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 13969:1997. **Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Rio de Janeiro. 60p.

AHMADI, M., VAHABZADEH, F., BONAKDARPOUR, B., MOFARRAH, E., MEHRANIAN, M. **Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation**. Journal of Hazardous Materials. v. B123, p. 187–195. 2005.

ALEGRE, R. N. & DELGADILLO, S. A. M. **Uso da Eletrólise na Depuração de correntes Líquidas contendo Óleos e Graxas Emulsificados**. Revista DAE, São Paulo - SP, n. 173, p.9-15. 1993.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, New York: American Public Health Association. 21<sup>o</sup> ed. 2005.

ARMENANTE, P. M. NJIT – New Jersey Institute of Technology. **Motivation for the Use of Coagulation in Wastewater Treatment**. Disponível em: [cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf](http://cpe.njit.edu/dlnotes/che685/cls07-1.pdf). Acesso em 25 jan. 2012.

BAYAR, Serkan., YILDIZ, Yalçın Şevki., YILMAZ, Alper Erdem., İRDEMEZ, Şahset. **The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method**. Desalination. v. 280 p. 103–107. 2011.

BENHADJI, Amel., TALEB AHMED, Mourad., MAACHI, Rachida. **Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba**. Desalination. v. 277, p. 128–134. 2011.

BILA, Daniele Maia., DEZOTTI, Márcia. Revisão: **Fármacos no Meio Ambiente**. Química Nova. Vol. 26, No. 4, 523-530, 2003.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 Mar. 2005.

BUKHARI, A.A. **Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater.** Bioresource Technology. v. 99, p. 914–921. 2008.

CHAVALPARIT, Orathai., ONGWANDEE, Maneerat. **Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology.** Journal of Environmental Sciences. v. 21, p. 1491–1496. 2009.

CHEN, Xueming, CHEN, Guohua, YUE, Po Lock. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.** Separation and Purification Technology. v. 19, p. 65-76. 2000.

CHEN, Xueming, CHEN, Guohua, YUE, Po Lock. **Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater.** Journal of Environmental Engineering . Vol. 126, No. 9, September, 2000.

CHEN, Xueming., CHEN, Guohua., YUE, Po Lock. **Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation.** Chemical Engineering Science. v. 57, p. 2449 – 2455. 2002.

CLEUVERS, Michael. **Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects.** Toxicology Letters. v.142, p. 185-194. 2003.

COMNINELLIS, Christos. **Electrocatalysis in The Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment.** Electrochimica Acta. Vol. 39, 1857-1862. 1994.

CRESPILHO, F. N., REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação – Princípios e Aplicações.** p. 25 – 27. 1ª Ed., 96p. São Carlos – SP. 2004.

EMAMJOMEH, Mohammad. M., SIVAKUMAR, Muttucumaru. **Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes.** Journal of Environmental Management. v. 90, p. 1663–1679. 2009.

FENG, Jing-wei; SUN, Ya-bing; ZHENG, Zheng; ZHANG, Ji-biao; LI, Shu; TIAN, Yuan-chun. **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation.** Journal of Environmental Sciences. v. 19, p. 1409–1415. 2007.

FENT, Karl., WESTON, Anna A., CAMINADA, Daniel. **Review Ecotoxicology of human pharmaceuticals.** Aquatic Toxicology v. 76, n. 2, p. 122–159. 2006.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes., DANIEL, Luiz Antonio. **Fotocatálise Heterogênea com  $TiO_2$  aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário.** Engenharia Sanitária Ambiental. v.9 n.4. Rio de Janeiro. 2004.

FORNARI, Marilda Menchon Tavares. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume.** 2008. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Toledo, PR.

GAO Ping., CHEN, Xueming, SHEN, Feng., CHEN, Guohua. **Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology.** v. 38 p. 11–41. 2004.

GENDEL, Y., LAHAV, O. **A new approach to increasing the efficiency of low-pH Fe-electrocoagulation applications.** Journal of Hazardous Materials. v. 183, p. 596–601. 2010.

GIORDANO, G., FILHO, Olavo Barbosa. **O Processo Eletrolítico Aplicado ao Saneamento Ambiental de Balneários.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, RS. 2000.

GROS, Meritxell, PETROVIC, Mira., GINEBREDÀ, Antoni., BARCELÓ, Damià. **Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes.** Environment International. v. 36, p. 15 –26. 2010.

ILHAN, F., KURT, U., APAYDIN, O., GONULLU, M. T. **Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes.** Journal of Hazardous Materials. v. 154, p. 381–389. 2008.

JONES, O. A. H., VOULVOULIS, N., LESTER, J. N. **Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals.** Water Research, v. 36, p. 5013-5022. 2002.

KESHMIRIZADEH, Elham., YOUSEFI, Somayeh., KAZEM ROFOUEI, Mohammad. **An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current.** Journal of Hazardous Materials. v. 190, p. 119–124. 2011.

KILIÇ, M. G.. **A Parametric Comparative Study of Electrocoagulation and Coagulation of Aqueous Suspensions of Kaolinite And Quartz Powders.** A Thesis Submitted to The Graduate School of Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University for the Degree of Doctor of Philosophy in Mining Engineering. December 2009, 139 pages.

KLAVARIOTI, Maria., MANTZAVINOS, Dionissios., KASSINOS, Despo. Review article. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes.** Environment International. v. 35 p. 402–417. 2009.

KOBYA, M., Hiz, H., SENTURK, E., AYDINER, C., DEMIRBAS, E. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation.** Desalination. v. 190, p. 201–211. 2006.

KOBYA, Mehmet., SENTURK, Elif., BAYRAMOGLU, Mahmut. **Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials. v. B133 p. 172–176. 2006.

KOBYA, Mehmet., TANER CAN, Orhan., BAYRAMOGLU, Mahmut. **Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.** Journal of Hazardous Materials. v. B100, p. 163–178. 2003.

KÖRBAHTI, B.K., AKTAS, N., TANYOLAC, A. **Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology.** Journal of Hazardous Materials. v. 148, p. 83–90. 2007.

KÖRBAHTI, B.K.. **Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, Journal of Hazardous Materials.** v. 145, p. 277–286. 2007.

KUMAR, Mayank., PONSELVAN, F. Infant Anto., RAM MALVIYA, Jodha., SRIVASTAVA, Vimal Chandra., DEO MALL, Indra. **Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes.** Journal of Hazardous Materials. v. 165, p. 345–352. 2009.

KUMMERER, K., STEGER-HARTMANN, T., MEYER, M. **Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage.** Water Research, v. 31 n.11. p. 2705–2710. 1997.

LAKSHMANAN, D., CLIFFORD, D.A., SAMANTA, G. **Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation.** Environmental Science Technology. v. 43, p. 3853–3859. 2009.

LETZEL, M., METZNER, G., LETZEL, T. **Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input.** Environment International, v. 35, p.363–368. 2008.

LIAO, Z., GU, Z., SCHULZ, M. C., DAVIS, J. R., BAYGENTS, J. C., FARRELL, J. **Treatment of cooling tower blowdown water containing silica, calcium and magnesium by electrocoagulation.** Water Science and Technology. v. 60, p. 2345-2352. 2009.

LINDQVIST, N., TUHKANEN, Tuula., KRONBERG, Leif. **Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters.** Water Research. v. 39, p. 2219–2228. 2005.

MARTINEZ-HUITLE, Carlos A., BRILLAS, Enric. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 87, p. 105–145. 2009.

MATSUMURA, E.M.; MIERZWA, J.C. **Water conservation and reuse in poultry processing plant - A case study**. Review article. Resources, Conservation and Recycling, Volume 52, Issue 6, April 2008, Pages 835-842.

MENESES, Janaina Moreira de., VASCONCELOS, Robelsa de Fátima., FERNANDES, Thalys de Freitas., ARAÚJO, Gilmar Trindade de. **Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Flotação: Investigação Dos Parâmetros Operacionais**. Química Nova. 2011.

MIWA, Adriana Cristina Poli; FREIRE, Rogério Herlon Furtado; CALIJURI, Maria do Carmo. **Dinâmica de nitrogênio em um sistema de lagoas de estabilização na região do Vale do Ribeira (São Paulo – Brasil)**. Eng. Sanit. Ambient. vol.12 no.2 Rio de Janeiro Apr./June 2007.

MOLLAH, M. Y. A., MORKOVSKY, Paul., GOMES, Jewel A. G., KESMEZ, Mehmet., PARGA, Jose., COCKE., David L. **Fundamentals, present and future of electrocoagulation**. Journal of Hazardous Materials. B114, p. 199-210. 2004.

MOLLAH, M.Y.A, SCHENNACH, R., PARGA, J.R., COCKE, D.L. **Electrocoagulation (EC) — science and applications**. Journal of Hazardous Materials. B84, p. 29–41, 2001.

MORENO-CASILLAS, H. A., COCKE, D. L., GOMES, J. A. G., MORKOVSK, P., PARGA, J. R., PETERSON, Eric. **Electrocoagulation mechanism for COD removal**. Separation and Purification Technology v. 56, p. 204-211, 2007.

MORLEY, N. J. **Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host-parasite relationships**. Environmental Toxicology and Pharmacology. v. 27, p.161-175. 2009.

MOUEDHEN, G., FEKI, M., PETRIS WERY, M., AYEDI, H. F. **Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process**. Journal of Hazardous Materials. v. 150, p. 124–13. 2008.

ÖLMEZ, Tugba. **The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology**. Journal of Hazardous Materials. v. 162, p. 1371–1378. 2009.

ONDER, Ebru, KOPARAL, Ali Savas, OGUTVEREN, Ulker Bakır. **An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation**. Separation and Purification Technology, v. 52, p. 527–532. 2007.

ONDER, Ebru., KOPARAL, Ali Savas., OGUTVEREN, Ulker Bakır. **An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation**. Separation and Purification Technology, v. 52, p. 527–532. 2007.



PANIZZA, Marco., CERISOLA, Giacomo. **Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process.** Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 638, p. 236–240. 2010.

PARANÁ. CEMA - Conselho Estadual de Meio Ambiente. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **RESOLUÇÃO CEMA Nº. 0070 de 11 de agosto de 2009.** Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais.

Disponível em: [http://www.cema.pr.gov.br/arquivos/File/resolucao\\_070\\_site\(1\).pdf](http://www.cema.pr.gov.br/arquivos/File/resolucao_070_site(1).pdf).

PHILLIPI JR. A., ROMÉRIO, M. A., BRUNA, G. C., (Eds). **Curso de Gestão Ambiental.** Barueri – SP, Editora Manole. 1ª ed., v. 01, 1045 p., 2004. Cap. 3 – Controle Ambiental da Água p. 70-78.

QUEIROZ, M. S.; MAURO, C. A.; RIBEIRO, C.; ABREU, E. S. V. **Processo eletrolítico: Uma Nova Tecnologia para Tratamento de Efluentes da Indústria do Petróleo.** In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, Rio de Janeiro. 1994.

ROCHA, Robson S., BEAT, André A. G. F., OLIVEIRA, Joaquim G., LANZA, Marcos R. V. **Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenton em reator eletroquímico.** Química Nova, vol.32 n.2. São Paulo, 2009.

RODRIGUES, Marina de Castro, BRITO, Rodolfo Siqueira de, SINOTI, André Luiz Lopes, SOUZA, Marco Antonio Almeida de. **Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Efluentes de Reatores Anaeróbios.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa/PB. 2001.

ROQUE, Ana Luísa Rei Rodrigues. **Remoção de Compostos Farmacêuticos Persistentes das Águas Efeitos no Ambiente e Na Saúde Humana.** Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária. 2009.

SASSON, M.B.; CALMANO, W.; ADIN, A. **Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell.** Journal of Hazardous Materials. v. 171, p. 704-709. 2009

SENGIL, I. Ayhan., KULAC, Sedat., ÖZACAR, Mahmut. **Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials. v. 167, p. 940–946. 2009.

SENGIL, I., Ayhan., ÖZACAR, Mahmut. **Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes.** Journal of Hazardous Materials B137, p. 1197–1205. 2006.

SINOTI, André Luiz Lopes., SOUZA, Marco Antonio Almeida de. **Processo Eletrolítico no Tratamento de Esgotos Sanitários: Estudo da sua Aplicabilidade e Mecanismos Associados.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande - MS. 2005.

SIRES, I., BRILLAS, E. **Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review.** Environment International. EI-02261; n° of pages 18. Article in press. 2011. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012

TCHAMANGO, Serge., NANSEU-NJIKI, Charles P., NGAMENI, Emmanuel., HADJIEV, Dimiter., DARCHEN, André. **Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes.** Science of the Total Environment. v. 408, p. 947 – 952. 2010.

TERNES, Thomas A., JOSS, Adriano., SIEGRIST, Hansruedi. **Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment.** Environmental Science and Technology, v. 38 n. 20, pp 392A–399A. 2004.

THEODORO, Paulo Sergio. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria galvânica.** 2010. Dissertação submetida para o grau de Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Toledo, PR.

Un, Umran Tezcan., Koparal, A. Savas., Ogutveren, Ulker Bakir. **Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes.** Journal of Environmental Management. v. 90, p. 428-433. 2009.

Unicef, WHO – World Health Organization. **UN - Water global annual assessment of sanitation and drinking-water (GIAAS) 2012 report: the challenge of extending and sustaining services.** ISBN 978 92 4 150336 5. World Health Organization. 2012. Disponível em : [www.who.int](http://www.who.int)

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento de efluente líquido gerado na galvanoplastia.** 2009. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) 83p. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Toledo, PR..

WANG, J. P., CHEN, Y. Z., GE, X. W., YU, H. Q. **Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology.** Colloids Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects. p. 302 204–210. 2007.

WIMMER, Ana Crsitina Souza. **Aplicação do processo eletrolítica no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica.** Rio de Janeiro. 2007. 195p. Dissertação

de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

ZAIED, M., BELLAKHAL, N. **Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 163, p. 995–1000. 2009.

ZODI, Salim., POTIER, Olivier., LAPICQUE, Francois., LECLERC, Jean-Pierre. **Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics.** *Separation and Purification Technology.* v. 69, p. 29–36. 2009.

ZODI, Salim., POTIER, Olivier., LAPICQUE, Francois., LECLERC, Jean-Pierre. **Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes.** *Desalination.* v. 261, p. 186–190. 2010.