

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETRO-FLOCULAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME**

**MARILDA MENCHON TAVARES FORNARI**

**TOLEDO - PR**

**2007**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETRO-FLOCULAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza Quiñones

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

**TOLEDO - PR**

**2007**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

F724a	<p>Fornari, Marilda Menchon Tavares Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume / Marilda Menchon Tavares Fornari. -- Toledo, PR : [s. n.], 2008. xviii ; 94 f. Orientador: Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones Co-orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. 1. Engenharia química 2. Efluentes - Tratamento - Floculação 3. Efluentes - Curtume - Tratamento 4. Coagulação e floculação 5. Eletro-floculação 6. Águas residuais - Purificação 7. Metais pesados - Remoção 8. Fluorescência de raio X I. Espinoza Quiñones, Fernando Rodolfo, Or. II. Módenes, Aparecido Nivaldo, Or. III. T</p> <p style="text-align: right;">CDD 20. ed. 660.2842 628.1622</p>
-------	---

*“Aos meus pais Francisca e Manoel (in memorian) pelo exemplo e incentivo aos estudos. Ao meu esposo Carlinhos e minhas filhas Pollyanna e Mannuela pela compreensão, apoio, amizade e alegria”*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela força e coragem, iluminando e protegendo meus caminhos.

A minha família pelo constante apoio, incentivo e compreensão, principalmente quando precisei ausentar-me.

Ao Prof. Doutor Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones e Prof. Doutor Aparecido Nivaldo Módenes, pela paciência, grande competência na orientação e incentivo.

Ao Instituto Ambiental do Paraná nas pessoas dos engenheiros Adir Airton Parizotto, Superintendente Regional da SEMA, José Volnei Bisognin, chefe do Escritório Regional de Toledo (ERTOL) e Celso Augusto Bittencourt, Diretor da DEPAM, pelo apoio, confiança e incentivo.

Aos Professores do curso de mestrado pelo conhecimento repassado, disponibilidade e paciência.

A Prof. Mestre Soraya Moreno Palácio pelas sugestões, incentivo e confiança.

A Prof. Mestre, bióloga Ilse Tohn pela amizade e confiança.

A empresa Bombonato Indústria e Comércio de Couros LTDA pela disponibilização dos efluentes para realização dos testes experimentais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton pela disponibilização do espectrômetro para determinação das concentrações elementares.

Aos acadêmicos de graduação do curso de engenharia química Paulo Roberto Schmidt Jr., Fernando Gomes Silva Jr., e Nayara Szymanski, pelo auxílio na montagem do reator, realização de análises e experimentos.

Ao engenheiro químico Fábio Leandro Rossi pela disponibilidade na análise dos espectros de SR-TXRF.

Aos colegas de mestrado e do IAP pela amizade, auxílio e incentivo.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química pela amizade e préstimos.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

*“Aja de tal maneira que sua ação não seja destrutiva. Aja de tal maneira que sua ação seja benevolente. Ajude a vida a se conservar, a se expandir, a irradiar. E por fim, a solidariedade é o elo final que amarra essa tríade de valores capazes de estabelecer um patamar mínimo para que alcancemos um padrão de comportamento que seja humanitário, isto é, tratando humanamente os seres humanos e tratando bem a vida que vai além da nossa vida.”*

(BOFF, 1999).

## SUMÁRIO

1. Introdução e objetivos .....	1
2. Revisão bibliográfica .....	6
2.1 Efluentes de curtume .....	6
2.1.1 Pré-tratamentos.....	11
2.1.1.1 Gradeamento.....	11
2.1.1.2 Remoção de gordura .....	11
2.1.1.3 Oxidação de sulfetos .....	11
2.1.2 Tratamento primário .....	12
2.1.2.1 Equalização e homogeneização.....	12
2.1.2.2 Ajuste de pH .....	13
2.1.2.3 Coagulação e floculação da matéria orgânica .....	13
2.1.2.4 Decantação primária.....	15
2.1.3 Tratamentos secundários ou biológicos .....	15
2.1.4 Tratamentos terciários.....	16
2.2 Eletro-floculação .....	16
2.2.1 Reatores de eletro-floculação .....	17
2.2.2 Principais etapas da eletro-floculação.....	20
2.2.2.1 Geração eletroquímica do agente coagulante .....	20
2.2.2.2 Eletro-coagulação.....	20
2.2.2.3 Eletro-floculação .....	23
2.2.2.4 Eletro-flotação.....	25
2.2.3 Parâmetros associados a eletro-floculação.....	26
2.2.3.1 Efeito do pH.....	26
2.2.3.2 Condutividade.....	26
2.2.3.3 Temperatura .....	27
2.2.3.4 Distância entre os eletrodos .....	27
2.2.3.5 Consumo dos eletrodos.....	27
2.2.3.6 Consumo de energia elétrica.....	28
2.2.3.7 Passivação dos eletrodos.....	29
2.2.4 Vantagens e desvantagens da eletro-floculação.....	29
2.2.4.1 Vantagens da eletro-floculação .....	29
2.2.4.2 Desvantagens da eletro-floculação.....	31
2.2.5 Aplicação da eletro-floculação no tratamento de efluentes .....	31
2.2.6 Comparação entre eletro-floculação e tratamento físico-químico convencional .....	41
2.2.7 Comparação entre eletro-floculação e tratamento por lodos ativados ..	42
2.3 Parâmetros físicos e químicos e determinações SR-TXRF .....	44
2.3.1 Parâmetros físicos e químicos .....	44
2.3.1.1 pH.....	44
2.3.1.2 Condutividade elétrica .....	44
2.3.1.3 Demanda Química de Oxigênio.....	44
2.3.1.4 Sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.....	44
2.3.1.5 Turbidez.....	45

2.3.2 Fundamentos da técnica SR-TXRF .....	45
3. Materiais e métodos .....	49
3.1 Coleta e preservação das amostras .....	49
3.1.1 Coleta de efluentes .....	49
3.1.2 Preservação das amostras.....	50
3.1.3 Coleta e preservação das amostras tratadas por eletro-floculação .....	50
3.2 Reator de eletro-floculação.....	51
3.3 Reagentes químicos e padrões .....	52
3.4 Parâmetros e metodologias analíticas .....	52
3.4.1 Parâmetros físicos e químicos .....	52
3.4.1.1 pH.....	53
3.4.1.2 Condutividade elétrica .....	53
3.4.1.3 Demanda Química de Oxigênio - DQO .....	54
3.4.1.4 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis.....	55
3.4.1.5 Turbidez.....	56
3.4.2 Medidas de SR-TXRF .....	57
3.4.2.1 Padrões elementares.....	57
3.4.2.2 Preparação das amostras.....	57
3.4.2.3 Instrumentação .....	57
3.5 Experimentos de eletro-floculação.....	58
3.5.1 Testes preliminares .....	58
3.5.1.1 Planejamento estatístico.....	58
3.5.2 Testes com variação de pH do efluente .....	59
3.5.3 Testes com variação de tempo de eletrólise .....	60
4. Resultados e discussões.....	61
4.1 Curva de sensibilidade elementar SR-TXRF .....	61
4.2 Resultados dos testes preliminares .....	62
4.2.1 Modelos de correlação para o eletrodo de ferro.....	63
4.2.2 Modelos de correlação para o eletrodo de alumínio .....	66
4.2.3 Considerações .....	70
4.3 Resultados dos testes variando o pH inicial do efluente.....	71
4.3.1 Testes com eletrodo de ferro .....	72
4.3.2 Testes com eletrodo de alumínio .....	75
4.3.3 Considerações .....	77
4.4 Experimentos de eletro-floculação com variação do tempo de eletrólise ...	78
4.4.1 Testes com eletrodo de ferro .....	78
4.4.2 Testes com eletrodo de alumínio .....	81
4.4.3 Resultados comparativos entre eletrodos de ferro e alumínio .....	83
4.5 Resultados da caracterização dos efluentes / tratamento convencional ....	85
4.6 Comparação entre eletro-floculação e tratamento convencional .....	86
5. Conclusões.....	90
5.1 Sugestões.....	91

6. Referências bibliográficas .....	92
-------------------------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma do processo convencional de curtimento do couro.....	6
Figura 2.2 – Diagrama esquemático de um equipamento de eletrocoagulação de bancada com dois eletrodos.....	18
Figura 2.3 – Diagrama esquemático de um equipamento de eletrocoagulação de bancada com dois eletrodos monopolares conectados em paralelo .....	19
Figura 2.4 – Modelo esquemático de um reator de fluxo contínuo .....	20
Figura 2.5 – Hidrólise do alumínio em função do pH .....	22
Figura 2.6 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica.....	25
Figura 2.7 – Valores de óleos e graxas em função do tipo de efluente. Efluente Bruto com pH 4,92 (EB); efluente tratado por EF com pH 5,66 (ETE 1); efluente tratado por EF com pH 5,94 (ETE 2); efluente tratado por EF com inversão de polaridade e pH 7,36 (ETE 3) e ETE 4: efluente tratado por EF com pH 9,02 .....	32
Figura 2.8– (a) Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO. (b) Efeito da temperatura na remoção da DQO para uma densidade de corrente de 100m A cm <sup>-2</sup> .....	33
Figura 2.9 – (a) Energia elétrica versus corrente, tempo de flotação de 40 min.; concentração de óleo de 1050 mg L <sup>-1</sup> . (b) Efeito do agente floculante e NaCl na porcentagem de remoção de óleo.....	33
Figura 2.10 – Remoção de zinco por EF em função da tensão entre os eletrodos.....	34
Figura 2.11 – Remoção de zinco por EF em função do pH.....	34
Figura 2.12 – (a) Eficiência de remoção de DQO, MBAS, p-fosfato e turbidez, em função do pH. (b) Variação de pH durante o processo bipolar de eletrocoagulação/ eletro-flotação. ....	35
Figura 2.13 – Efeito do pH na remoção de fluoretos: concentração inicial de F <sup>-</sup> = 15 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de retenção = 32 minutos; e carga = 4,97 F m <sup>-3</sup> .....	36
Figura 2.14 – Eficiência na remoção de DQO, cor e turbidez em função do material eletródico (tempo de eletrólise 30 minutos, intensidade de corrente aplicada de 0,6 A, e pH <sub>i</sub> 5 para Al e pH <sub>i</sub> 7 para Fe). ....	36
Figura 2.15 – Efeito do pH na unidade de coagulação (sem filtração ou surfactante); 2,49 Faraday.m <sup>-3</sup> ; Cr <sup>+6</sup> = 10 mg L <sup>-1</sup> .....	38
Figura 2.16 – (a) Efeito da concentração inicial de sulfeto, sulfito e sulfato versus a porcentagem de remoção (ânodo de Fe, tempo de flotação 600 s., pH da suspensão 7,0, densidade de corrente: 32 m A cm <sup>-2</sup> no caso do sulfeto 62 m A cm <sup>-2</sup> no caso do sulfito e sulfato. (b) Efeito da densidade de corrente na remoção de espécies de enxofre (ânodo: Fe, tempo de flotação: 600 s., concentração inicial: 100 mgL <sup>-1</sup> )......	39
Figura 2.17 – Efeito da densidade de corrente na remoção do cromo .....	40
Figura 2.18 – Efeito da densidade de corrente na potência consumida .....	40
Figura 2.19 – (a) Efeito da concentração de óleo na emulsão na eficiência de remoção pelo tratamento por eletro-floculação. (b) Efeito do agente coagulante na eficiência de redução dos valores de turbidez. ....	41

Figura 2.20 – Eficiência da remoção dos contaminantes para a EF e sedimentação.....	42
Figura 2.21 – Espectro típico SR-TXRF de padrão multielementar para a série K.....	46
Figura 2.22 – Representação esquemática da reflexão total.....	47
Figura 3.1 – Protótipo de reator de eletro-floculação de bancada.....	51
Figura 3.2 – Reator de eletro-floculação de bancada (detalhes).....	52
Figura 4.1 – Curva de sensibilidade elementar SR-TXRF obtida para as linhas $K\alpha$ .....	61
Figura 4.2 – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.....	73
Figura 4.3 – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio e zinco em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.....	73
Figura 4.4 – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.....	76
Figura 4.5 – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.....	77
Figura 4.6 – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.....	80
Figura 4.7 – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio e zinco em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.....	80
Figura 4.8 – Fator de redução percentual para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.....	82
Figura 4.9 – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.....	82
Figura 4.10 – Valores médios de concentração de cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função do tempo de eletrólise (min.), para eletrodos de Fe e Al, obtido pela técnica SR-TXRF.....	84
Figura 4.11 – Comparação da eficiência do processo de eletro-floculação entre eletrodos de ferro e alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos....	85

Figura 4.12 – Comparação entre eficiência do processo de eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro, para um tempo de eletrólise de 45 minutos, e o tratamento convencional por coagulação/floculação.....	87
Figura 4.13 – Comparação entre eficiência do processo de eletro-floculação utilizando eletrodos de alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos, e o tratamento convencional por coagulação/floculação. ....	88
Figura 4.14 – Da esquerda para direita: efluente bruto, clarificado, efluente tratado por eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro e alumínio, respectivamente, para um tempo de eletrólise de 30 minutos. ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2 .1– Principais produtos químicos utilizados nas etapas de conservação / armazenamento das peles e ribeira .....	8
Tabela 2 .2– Principais produtos químicos utilizados na etapa de curtimento do couro .....	9
Tabela 2.3– Principais produtos químicos utilizados na etapa de acabamento geral .....	10
Tabela 2.4 – Comparação entre o processo eletrolítico e lodos ativados no tratamento de esgotos sanitários .....	43
Tabela 3.1 – Critérios de volume, preservação, acondicionamento e prazo de análise em amostra de efluente. ....	50
Tabela 3.2 –Valores reais e valores codificados dos parâmetros pH inicial do efluente, intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise utilizados no planejamento estatístico.....	59
Tabela 3.3 – Valores codificados para os parâmetros pH inicial do efluente, intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise para os ensaios de eletro-floculação .....	59
Tabela 4.1 – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos, utilizando eletrodos de ferro.. ....	63
Tabela 4.2 – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises de concentrações elementares, utilizando eletrodos de ferro. ....	64
Tabela 4.3 – Coeficientes e variáveis experimentais para obtenção dos modelos para os parâmetros significativos um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico $2_{IV}^{(4-1)}$ , para os ensaios com eletrodos de ferro.....	65
Tabela 4.4 – Resultados de análise de variância obtidos para os modelos dos parâmetros significativos em um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico $2_{IV}^{(4-1)}$ , para os ensaios com eletrodos de ferro.....	65
Tabela 4.5 – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos, utilizando eletrodos de alumínio. ....	67
Tabela 4.6 – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises de concentrações elementares, utilizando eletrodos de alumínio.....	68
Tabela 4.7 – Coeficientes e variáveis experimentais dos modelos obtidos para os parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico $2_{IV}^{(4-1)}$ , para eletrodos de alumínio.....	69

Tabela 4.8 – Resultados de análise de variância obtidos para os modelos dos parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico $2_{IV}^{(4-1)}$ , para eletrodos de alumínio.....	69
Tabela 4.9 – Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares determinadas por SR-TXRF obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação do pH inicial, mantendo fixos o tempo de eletrólise (30 min.), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de ferro.....	72
Tabela 4.10 – Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação do pH inicial, mantendo fixos o tempo de eletrólise (30 min.), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de alumínio... ..	75
Tabela 4.11 – Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação no tempo de eletrólise, mantendo fixos o pH inicial do efluente (7,5), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de ferro.....	79
Tabela 4.12 – Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação no tempo de eletrólise, mantendo fixos o pH inicial do efluente (7,5), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de alumínio... ..	81
Tabela 4.13 – Caracterização dos efluentes brutos, clarificados e da última lagoa do sistema de tratamento... ..	86
tabela 4.14 – custo do tratamento por eletro-floculação ( $\$/m^3$ ) para eletrodos de ferro, alumínio e tratamento físico-químico convencional.....	89

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo o estudo da eficiência da eletro-floculação na redução das concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas expressas através dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez, sólidos totais e metais, principalmente o cromo, em efluente de curtume não tratado, utilizando um par de eletrodos. Para esse propósito foi construído, em escala laboratorial, um reator confeccionado a partir de um recipiente plástico de 8 litros, contendo uma válvula na parte inferior, para a retirada dos sedimentos, e um suporte horizontal na parte superior para a fixação do par de células eletrolíticas, em posição perpendicular dentro do reator com volume útil de 5 litros. As placas de eletrodos, de ferro e alumínio, foram conectadas a uma fonte de alimentação de energia.

Todos os parâmetros físico-químicos foram determinados seguindo o Método Padrão para análise de água, enquanto que as concentrações de metal foram determinadas através da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, (SR-TXRF), disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

A fim de determinar as condições ótimas de operação, os efeitos da intensidade da corrente, distância entre eletrodos, pH inicial do efluente e tempo de eletrólise foram avaliados experimentalmente, de acordo com um planejamento estatístico e análise de correlação. Para cada eletrodo, foram realizados 11 experimentos de EF com valores máximos e mínimos para os parâmetros de operação do reator. Empregando um nível de 95% de confiança na correlação de análises dos parâmetros a análise de correlação entre os parâmetros de EF, os modelos mostraram tendência de redução nas concentrações dos parâmetros físico-químicos e de metais, quando o pH inicial do efluente foi elevado, enquanto o tempo de EF e a voltagem aplicada apresentaram tendência de redução nos valores para uma menor distância entre os eletrodos.. Além disso, a eficiência do tratamento de EF tende a valores mais elevados com o aumento na intensidade de corrente.

A fim de determinar as melhores condições de operação do reator, outros experimentos EF foram feitos variando o pH inicial de 6.5 a 9.0 e de 6.0 a 8.5 para eletrodos de ferro e alumínio, respectivamente, fixando a distância entre os eletrodos em 4.0 cm, a intensidade da corrente em 5.5 A e o tempo de EF em 30 minutos. Entretanto, esses experimentos mostraram que o fator de redução percentual na concentração dos parâmetros, causada pelo aumento no pH inicial do efluente, não

foi significativo comparado aos experimentos anteriores. Nos tratamentos posteriores de EF, o pH do efluente foi mantido próximo ao original, evitando a introdução de outras substâncias no efluente.

Mantendo o valor do pH do efluente em 7.5, outros experimentos de EF foram realizados variando o tempo de eletrólise de 15 a 120 min., e fixando a intensidade da corrente e distância entre os eletrodos em 5.5 A e 4.0 cm., respectivamente. Nessas condições, o tempo de EF fixado em 30 min. foi suficiente para alcançar uma boa eficiência, de acordo com o fator de redução, para maioria dos parâmetros analisados, sem aumentar muito a potência elétrica do reator, para os dois tipos de eletrodos.

Os experimentos realizados com reator de EF mostraram uma alta eficiência na redução da turbidez e concentração de cromo (98%). Ademais, esse sistema também pode ser utilizado na redução de outras concentrações elementares como cálcio, potássio e zinco, para ambos os tipos de eletrodos (Fe/Al). Em comparação com os eletrodos de ferro, o eletrodo de alumínio apresentou um melhor fator de redução nos valores de DQO (80%) e um bom fator de redução de ferro (50%).

Por outro lado, o método de EF para o tratamento de sistema de efluentes de curtumes foi também comparado ao método convencional utilizando agentes coagulantes e floculantes, mostrando uma grande semelhança entre eles no fator de redução. No método EF não é necessário introduzir substâncias para iniciar o processo de coagulação e floculação no tratamento de efluente.

*Palavras-chave: eletro-floculação, parâmetros físico químicos, metais, técnica SR-TXRF*

## ABSTRACT

In the present work has been studied the electro-flocculation efficiency on the reduction of organic and inorganic material concentrations such as Chemical Oxygen Demand (COD), turbidity, total solids and metal, mainly chromium, on an untreated tannery effluent using a pair of electrodes. For this purpose, a lab scale Electro-Flocculation (EF) reactor was constructed using an 8-L plastic cylindrical container, containing a valve in its lower part for sludge evacuation and a horizontal support in its upper part for fixing a pair of electrolytic cell in upright position into a 5-L available reactor volume. The electrodes plates, made of iron or aluminum, were connected to terminals of direct current power supply.

All the physical-chemistry parameters were measured following the Standard Methods for water analysis, while metal concentrations were determined using the Synchrotron X-Ray Fluorescence technique, available in the Brazilian Synchrotron Light Laboratory.

In order to determine optimal operating conditions, the effects of current intensity, electrodes distance, effluent initial pH, and EF time have been experimentally examined, according to a statistic planning and correlation analysis. For each electrode, a total of 11 EF experiments were carried out for maximum and minimum values of EF reactor operating parameters. Applying a 95% confidence level into the correlation analysis between EF parameters, the physical-chemistry parameters and metal concentrations were reduced in all of them when the effluent initial pH was increased, while the EF time and the applied voltage were reduced for small electrodes distances. Moreover, the EF treatment efficiencies tend towards higher values with an increasing on the current intensity.

In order to determine the best reactor operating values, other EF experiments were performed varying the effluent initial pH from 6.5 to 9.0 and from 6.0 to 8.5 for iron and aluminum electrodes, respectively, fixing the distance between the electrodes in 4.0 cm, the current intensity in 5.5 A and the EF time in 30 minutes. Nevertheless, these EF experiments have shown that the reduction factor on parameter concentrations due to an increasing of effluent initial pH was not significant compared to prior experiments. Henceforth, the effluent pH value was maintained near to the original one for the next EF treatments, avoiding introducing other substances into the effluent.

Keeping effluent pH value in 7.5, other EF experiments were performed changing the EF time from 15 to 120 min., fixing current intensities and electrode distances in 5.5 A and 4.0 cm, respectively. For these reactor conditions, the EF time setting up in 30 min. was enough to get a good efficiency according the reduction factor in the most of parameters examined, without increasing a lot the reactor electrical power, for both kinds of electrodes.

The EF reactor purpose and examined has shown a high efficiency on turbidity and chromium concentration reduction factor (98%). Furthermore, this system can be also used to reduce other elementary concentrations such as calcium, potassium and zinc, for both kinds of electrodes (Fe/Al). In comparison with iron electrodes, aluminum one has reported a better reduction factor (80%) on COD values and a good reduction factor (50%) on iron concentration.

On the other hand, the EF method for tanneries effluent treatment system was also compared with conventional method using coagulating and flocculating agents, showing a great similarity between them in the reduction factor. In the EF method is not necessary to introduce substances to start the coagulation and flocculation process in effluent treatment.

*Key-words: Electro-flocculation technique, physical chemistry parameters, metals, SR-TXRF technique.*

## 1. Introdução e objetivos

No cálculo que se tornou clássico na literatura científica popular, o astrônomo Carl Sagan (1934-1996) propôs que se toda a história do universo pudesse ser comprimida em um único ano, os seres humanos teriam surgido na Terra há apenas sete minutos. Nesse período, o homem inventou o automóvel e o avião, viajou à Lua e voltou, criou a escrita, a música e a internet, venceu doenças, triplicou sua própria expectativa de vida. Mas foram também sete minutos em que a espécie humana agrediu a natureza mais que todos os outros seres vivos do planeta em todos os tempos. A humanidade despeja todos os anos 30 bilhões de toneladas de lixo e quem mais sofre com a poluição são os recursos hídricos.

A falta aguda de água já atinge 1,2 bilhões de pessoas em todo o mundo. Quatro em cada dez seres humanos já são obrigados a racionar o líquido. Pior, por problemas principalmente de poluição, os mananciais, que ficaram estáveis por séculos, hoje estão diminuindo de volume em todos os continentes, enquanto a população aumenta (BARBOSA, 2001).

A sociedade global coloca-se simultaneamente na complexa situação de cidadãos locais e planetários, neste contexto, saber usar água disponível com crescente eficiência, é mais importante do que ostentar sua abundância ou escassez. Se não houver uma acentuada diminuição dos grandes desperdícios no uso da água – doméstico, industrial e agrícola – e uma substancial redução dos níveis de degradação da sua qualidade – pelo lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais não-tratados nos rios – o Brasil corre o risco de ser penalizado por suas práticas desleais de mercado prejudicando o cidadão que mora nas cidades ou no meio rural (REBOUÇAS, 2001).

Por outro lado, o relatório da Rede WWF (World Wide Fund For Nature) aborda o tema do "uso virtual" de água, cada vez mais freqüente, e que se relaciona com o consumo principalmente na agricultura. É um tema introduzido pelo relatório de 29 agências da ONU para o Fórum Mundial da Água de 2002 e que, a partir daí, começou a freqüentar as discussões. O relatório da Rede WWF lembra que para produzir uma batata são necessários 25 litros de água; para um ovo, 135 litros; para um hambúrguer de 150 gramas, 2.400 litros; para o couro de um par de sapatos, 8 mil litros; para o algodão de uma camiseta, 4.100 litros. Ou 75 litros para um copo de

cerveja, 200 para uma taça de vinho, 140 para uma xícara de café, 40 para uma fatia de pão de 30 gramas (90 litros caso seja acompanhada por uma fatia de queijo).

Isso leva o raciocínio em duas direções. Primeira, a de que o consumo de água por pessoa é muitíssimo maior do que se imagina. Admitindo-se que produzir um quilo de carne bovina pode exigir 15 mil litros de água, uma pessoa que coma 200 gramas dessa carne por dia estará consumindo, só aí, 3 mil litros. Se a eles se adicionarem os cereais, os vários usos domésticos, a água necessária em tudo (combustíveis, materiais, etc.), não será exagero dizer que o consumo total do cidadão médio estará acima de 4 mil litros por dia. Na segunda direção, adentra-se nos raciocínios sobre exportação virtual de água que países como o Brasil fazem embutida principalmente nos cereais e carnes que exporta. Água que os países industrializados importadores desses produtos preferem economizar em seus territórios - mas que não é valorizada, não tem preço específico (NOVAES, 2006).

No novo paradigma da globalização, porém, a disponibilidade de água doce torna-se cada vez mais um negócio e fator econômico competitivo do mercado.

Dentro desse contexto, sendo o Brasil o 5º produtor mundial de couros bovinos, o tratamento de efluente de curtume representa um sério problema ambiental e tecnológico.

Efluentes de indústria de curtimento do couro são caracterizados pela alta carga de matéria orgânica e inorgânica, principalmente as proteínas eliminadas da pele e o excesso de produtos químicos utilizados no processo. Os principais problemas referentes a esse tipo de efluente são: elevado pH, presença de cal, sulfetos, cromo, matéria orgânica (sangue, soro e produtos da decomposição de proteínas), elevado teor de sólidos em suspensão, coloração leitosa ou esverdeada, dureza das águas de lavagem, elevada salinidade e elevada DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO<sub>5</sub> (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Cada etapa de produção é responsável por parte dos problemas citados que variam muito de curtume para curtume, em função de modificações no processo industrial e/ou medidas internas para minimização da carga poluidora (PARANÁ, 1997).

Um grande número de produtos químicos, tais como surfactantes, ácidos, corantes, agentes taninos naturais e sintéticos, óleos sulfonados, sais, etc, são aplicados durante as diversas etapas do processo de curtimento do couro para

transformar a pele animal em produto inalterável e imputrescível (DI IACONI et al., 2002).

Tratamentos físico-químicos convencionais de efluentes de curtume consistem de pré-tratamento, coagulação/floculação, sedimentação e manipulação do lodo. Em adição ao tratamento de coagulação química, métodos de tratamentos secundários e terciários tais como filtros biológicos, lodos ativados, etc, têm sido utilizados (MURUGANANTHAN et al., 2004 a).

Muitos dos processos utilizados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polieletrólitos e eletrólitos como polímeros, sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos devido à toxicidade de algumas das espécies químicas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, romper o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor.

Os coagulantes à base de sulfatos elevam a concentração desse íon no efluente final, podendo alterar a qualidade da água do corpo receptor. Excesso de sulfato no leito dos rios poderá precipitar o cálcio presente no sedimento e na água ou participar de processos de oxi-redução na geração de sulfetos em condições anaeróbias (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A tecnologia de tratamento físico-químico pelo processo eletrolítico é uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental. Esta alternativa possibilita ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas físico-químicos tradicionais, pois utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação e adicionalmente disponibiliza elementos que potencializam o método pela geração de oxigênio e hidrogênio nas reações de eletrólise, formando um fluxo ascendente de micro-bolhas que interagem com todo efluente presente no interior do reator eletrolítico, sendo este, submetido intensamente às reações de oxidação e redução, facilitando a floculação e a flotação da carga poluidora existente, aumentando a eficiência do processo de tratamento (SILVA, 2002).

Embora existam estudos de aplicação da técnica de eletro-floculação/eletro-flotação para tratamento de efluentes de curtume, estudos adicionais são necessários, pois os efluentes gerados pelas empresas do setor apresentam características bem diversas, tendo em vista a variação dos processos industriais de acordo com as diferentes etapas de processamento que realizam.

Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de

aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluente líquido de indústria de curtimento de couro, utilizando eletrodos de ferro ou alumínio.

O efluente utilizado para os estudos foi fornecido por uma empresa que realiza o processo de semi-acabamento do couro, localizada no município de Toledo, região oeste do estado do Paraná, Brasil.

Para que o objetivo seja alcançado são necessários estudos para obter as melhores condições operacionais de um reator de bancada, através de variáveis pertinentes ao funcionamento do reator, bem como das características do efluente. Para verificar essas condições foram escolhidas as seguintes variáveis: intensidade de corrente, tempo de eletrólise e distância entre os eletrodos e pH inicial do efluente bruto.

Comparou-se também a eficiência de redução nas concentrações do efluente tratado por eletro-floculação e o tratamento convencional utilizado na clarificação dos efluentes pela adição de agentes coagulantes, seguido de decantação. A avaliação dessas condições foi realizada mediante a caracterização do efluente bruto antes e após tratamento por eletro-floculação, efluente clarificado pelo tratamento físico-químico convencional e da última lagoa, estudando-se as eficiências de redução nas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos, para eletrodos de ferro e alumínio, através de determinações físicas e químicas de pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis e turbidez. Metais e outros elementos também foram determinados utilizando-se a técnica SR-TXRF (*Fluorescência de Raios X por Reflexão Total utilizando Luz Síncroton*).

No segundo capítulo foi realizada uma revisão bibliográfica, apresentando as principais características dos efluentes de curtume e processos de curtimento de couro, com ênfase nos poluentes gerados em cada etapa de curtimento, e também as principais metodologias convencionalmente utilizadas para o tratamento deste tipo de efluente. Na seqüência, uma revisão bibliográfica sobre o processo de eletro-floculação, enfocando os princípios de remoção de substâncias em estado coloidal, as principais reações envolvidas, o funcionamento e os principais tipos de reatores de eletro-floculação, bem como as variáveis mais importantes para este processo. Foram apresentadas também as principais vantagens e desvantagens dessa técnica e comparada sua eficiência na remoção das concentrações de poluentes em relação às técnicas de coagulação/decantação e lodos ativados utilizadas para tratamento

dos efluentes. Para finalizar este capítulo foram relacionados estudos de aplicação da eletro-floculação no tratamento de vários tipos de efluentes industriais e também os princípios básicos da técnica SR-TXRF, utilizada para determinação das concentrações elementares.

No terceiro capítulo foram apresentadas as metodologias de coleta e preservação de amostras, bem como os principais padrões e reagentes utilizados nas determinações analíticas. Foram especificadas as características do reator, tipos de materiais utilizados, condições dos ensaios e o procedimento de coleta das amostras tratadas por eletro-floculação. Na verificação das concentrações dos vários parâmetros foram mostradas as metodologias analíticas, instrumentos utilizados, condições experimentais de cada ensaio e a metodologia utilizada para análise dos dados.

No quarto capítulo, foram apresentados os resultados da caracterização dos efluentes sem tratamento e com tratamento por eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro e alumínio. Sendo avaliados os melhores valores das variáveis para operação do reator, de maneira a obter a melhor eficiência dentro das condições experimentais. Foi comparada a eficiência de redução nas concentrações dos vários parâmetros analisados para cada tipo de eletrodo e também, a eficiência desse método em relação ao tratamento convencional utilizado para coagulação da matéria orgânica e inorgânica.

No último capítulo foi avaliada a aplicabilidade da técnica de eletro-floculação para tratamento de efluentes de curtume, apresentando as principais conclusões baseadas na análise dos dados experimentais. Foram também apresentadas sugestões para realização de outros trabalhos.

## 2. Revisão bibliográfica

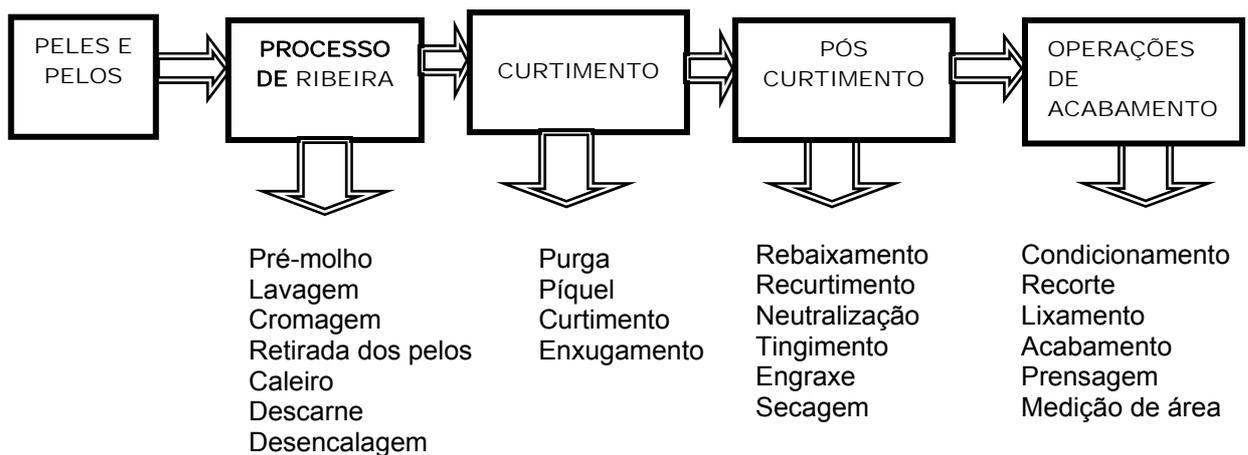
### 2.1 Efluentes de curtume

Os despejos dos curtumes originam-se de descargas intermitentes dos banhos e das diversas operações de lavagens das peles. Estas descargas são em sua grande maioria instantâneas e de características diversas, conforme as operações às quais se referem (SÃO PAULO, 1989).

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento.

Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo.

O curtume integrado realiza todas as operações descritas na Figura 2.1, desde o recebimento do couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado. O “wet-blue” processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso / enxugamento após o curtimento. O curtume de semi-acabado utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de “crust”. O de acabamento transforma o couro “crust” em acabado (CLAAS & MAIA, 1994).



**Figura 2.1** - Fluxograma do processo convencional de curtimento do couro (SURESH et al., 2001).

As principais características dos efluentes gerados pelo processo de curtimento do couro são: cal, sulfetos livres, elevado pH, cromo potencialmente tóxico, matéria orgânica (sangue, soro, produtos de decomposição de proteínas), traduzida por elevada DBO, elevado teor de sólidos suspensos (principalmente pêlos, graxa, fibras, proteínas, sujeira), coloração leitosa devida à cal, verde-castanho ou azul devida ao curtimento e cores variadas do tingimento, dureza das águas de lavagem, elevada salinidade (sólidos dissolvidos totais) e elevada demanda química de oxigênio – DQO (BRAILE & CAVALVANTI, 1979).

A caracterização do efluente é um pré-requisito para um tratamento estratégico aceitável para efluentes industriais. Isto é especialmente verdadeiro para efluentes de curtumes que exibem diferenças significantes na sua linha de atividade gerando efluentes de natureza muito complexa (ATES et al., 1997).

O volume total dos efluentes líquidos gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Porém, em termos de vazões efetivas de geração e de lançamento para fora dos curtumes (regime de geração e de lançamento), estas dependem dos procedimentos operacionais da estação de tratamento de efluentes (ETE), também denominado Sistema de Tratamento de Águas Residuárias (STAR), de cada curtume.

De acordo com o Centro Tecnológico do Couro, SENAI - Rio Grande do Sul, o consumo total médio atual do setor brasileiro está estimado em 25-30 m<sup>3</sup> água / t pele salgada – cerca de 630 litros água / pele salgada, em média. Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), consumiria, em média, aproximadamente 1.900 m<sup>3</sup>. de água por dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 10.500 habitantes, considerando-se um consumo médio por habitante de 180 litros de água por dia. Desta forma, verifica-se que a água é um insumo importante na operação dos curtumes (na formulação dos banhos de tratamento e nas lavagens das peles) e dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto de consumo nos mananciais da região pode ser significativo (PACHECO, 2005).

As águas das operações da ribeira são fortemente alcalinas e esbranquiçadas, devido ao excesso de cal e contém em suspensão: sebo, pelos, colágeno, tecido muscular, gordura e sangue. Apresentam em solução sulfeto de sódio, cloreto de sódio, aminoácidos e albumina.

A Tabela 2.1 relaciona os principais produtos químicos utilizados nas etapas de conservação/armazenamento das peles e ribeira.

**Tabela 2.1 – Principais produtos químicos utilizados nas etapas conservação / armazenamento das peles e ribeira.**

<b>Conservação / Armazenamento das Peles:</b>
Sal comum (cloreto de sódio, 40-45% sobre o peso bruto das peles); eventualmente, inseticidas ou biocidas: piretrum (natural, extraído de folhas de crisântemo), permetrin (derivado sintético de piretrum), para diclorobenzeno, sílico-fluoreto de sódio, bórax.
<b>Ribeira</b>
<b>Pré- remolho:</b> Água (~150-200% em relação ao peso total bruto de pele salgada inicial, duração 10 min – 1 hora, dependendo do estado de conservação das peles. Banho normalmente descartado (efluente)
<b>Remolho:</b> Água (~100-1000%, dependendo do tipo de pele e do equipamento), álcalis (p.ex., soda cáustica, bicarbonato de sódio), hipoclorito de sódio, tensoativos (detergentes, que podem ser fenólicos – nonilfenoletoxilado - álcoois graxos sulfatados, organo-fosfatados – 0,1-0,2%), enzimas ou produtos enzimáticos. Banho normalmente descartado (efluente).
<b>Depilação/Caleiro:</b> (~1-4%), sulfidrato de sódio, soda cáustica, aminas (p.ex., sulfato de dimetilamina), ácido mercaptoacético, glicolato de sódio, sulfeto de bário e mais recentemente, enzimas e/ou seus preparados. Banho descartado ou reciclado para a mesma etapa (em alguns curtumes).
<b>Descalcinação / Desencalagem:</b> Água (~20-30%), ácidos (~0,5-2,0% - sulfúrico, clorídrico, láctico, fórmico, acético, glioxílico, cítrico, oxálico, bórico e suas misturas), sais ácidos, cloreto e/ou sulfato de amônio, bissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio. Uso de CO <sub>2</sub> é alternativa recente aos sais de amônia. Banho normalmente utilizado para a etapa seguinte.
<b>Purga:</b> Cloreto de amônio e enzimas proteolíticas, normalmente pancreáticas (~1-5%) ou produto que as contenha, adicionados sobre o banho da etapa anterior (desencalagem). Banho normalmente descartado (efluente).
<b>Píquel:</b> Água (~60-100%), sal comum (cloreto de sódio, ~5-10%) ou sulfato de sódio, ácidos (~0,6-1,5% - sulfúrico, clorídrico, acético ou fórmico, sulfônico aromático ou suas misturas). Alguns fungicidas podem ser usados: tiobenzotiazol, para-clorometacresol, paranitrofenol, tri ou pentaclorofenol, betanaftol e fungicidas à base de mercúrio. No entanto, todos estes são bastante ou relativamente tóxicos ao homem e ao ambiente – há preocupação em evitar o seu uso, em alguns países. Banho descartado ou utilizado para a etapa de curtimento.
<b>Desengraxe (peles não bovinas):</b> Solventes – água raz, querosene, monoclorobenzeno e percloroetileno, para peles de ovelha. Carbonato de sódio, para peles suínas.

Fontes: ABQTIC, 2003; CLAAS & MAIA, 1994; IPPC, 2003; UNEP IE/PAC, 1994; citado por PACHECO, 2005.

Os resíduos líquidos provenientes das operações de acidificação e curtimento propriamente ditos, contém principalmente ácidos minerais (HCl) e orgânicos (láctico e fórmico), enzimas e curtientes. São águas turvas de cor verde (curtimento ao cromo) ou castanha (curtimento ao tanino), que apresentam em geral pH baixo podendo ter altas concentrações de DBO, conforme o curtiente utilizado.

O ácido tânico contido nos curtientes descartados combina-se com os compostos de ferro do leito do rio ou dissolvidos na água formando tanato férrico de cor negra. Assim também age o sulfato de sódio, produzindo sulfato ferroso que se mantém em suspensão coloidal.

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam os principais produtos químicos utilizados no processo de curtimento e acabamento do couro.

**Tabela 2.2 – Principais produtos químicos utilizados na etapa de curtimento do couro.**

<b>Curtimento</b>
<p><b>Mineral</b></p> <p>Curtientes principais: Cromo: sulfato básico complexo de <math>Cr^{+3}</math> – o mais utilizado (conc. banho ~1,5-5,0%, em <math>Cr_2O_3</math>).</p> <p>- Outros metais: sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio – potenciais substitutos do cromo ou usados junto com ele (ainda pouco usados).</p> <p><i>Produtos auxiliares:</i> sal (cloreto de sódio), agentes basificantes (óxido de magnésio, carbonato ou bicarbonato de sódio - ~1,0%), fungicidas (~0,1%), agentes mascarantes (ácido fórmico, formiato ou diftalato de sódio - ~0,1-0,5% -, ácido oxálico, sulfito de sódio), engraxantes (0,5% óleo resistente a eletrólitos), resinas.</p>
<p><b>Vegetal</b></p> <p><i>Curtientes principais:</i> taninos – compostos polifenólicos, extraídos de vegetais (acácia, quebracho, castanheiro, barbatimão, etc).</p> <p><i>Produtos auxiliares:</i> agentes pré-curtentes, branqueadores, seqüestrantes, engraxantes, ácido fórmico, resinas, etc.</p>
<p><b>Sintético</b></p> <p><i>Curtientes principais:</i> “sintans”/”sintanas”/”sintanos” – uso exclusivo (mais raro) ou combinado com cromo ou taninos (mais comum), em curtimento ou recurtimento (<i>após</i> cromo ou taninos) – produtos sulfonados de fenol, cresol e naftaleno ou resinas de poliuretanos ou acrílicas; alguns aldeídos modificados também podem ser utilizados.</p> <p><i>Produtos auxiliares:</i> agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes</p>

Observação: Outros produtos, como óleo de bacalhau, glutaraldeído e formaldeído também podem ser encontrados como curtentes ou auxiliares de curtimento. Este último, porém, vem sendo evitado por sua toxicidade.

Banhos de curtimento, ao final da etapa: os vegetais (taninos) são normalmente reciclados para o lote seguinte; os minerais (ao cromo) podem ser descartados para os efluentes ou reciclados / tratados para reuso direto ou para recuperação de cromo (em alguns curtumes); os sintéticos são descartados ou eventualmente, podem ser reciclados.

Fontes: ABQTIC, 2003; CLAAS & MAIA, 1994; IPPC, 2003; UNEP IE/PAC, 1994; citado por PACHECO, 2005.

**Tabela 2.3 – Principais produtos químicos utilizados na etapa de acabamento geral**  
**Acabamento geral**

**Neutralização/Desacidulação**

Água (~80-100%, base peso bruto do couro após rebaixamento), sais de ácidos fracos, como carboxílicos e derivados do ácido carbônico (p.ex., formiato de sódio, só ou combinado com bicarbonato de sódio), sais de taninos sintéticos, de amônio ou de sódio, agentes complexantes (p.ex., EDTA e NTA (acetatos), polifosfatos). Normalmente, usa-se alguns destes químicos em torno de 1,0% (na mesma base da água). O banho residual é normalmente descartado (efluente).

**Recurtimento**

Água (~100-150%, base peso bruto do couro após etapa anterior), curtentes como sais de cromo, de alumínio, de zircônio, taninos de mimosa, de quebracho, de castanheiro adoçado, de tara, “sintans” (taninos sintéticos), glutaraldeído, aldeídos modificados, resinas (acrílicas, aminoplásticas, estireno-maleicas), etc. O banho residual é normalmente descartado (efluente).

**Tingimento**

Água – a quantidade é função do grau desejado de penetração dos corantes: menor volume (~30%, base peso bruto do couro no início da etapa), maior penetração e vice-versa (~50-100%); corantes aniônicos e catiônicos (1-6%, na mesma base – amins aromáticas, tipo anilina ou outros corantes específicos – azocorantes, complexos metálicos), ácidos, enxofre. O banho residual é normalmente descartado (efluente).

**Engraxe**

Água (~50-100%), óleos sulfonados de peixes, outros óleos animais, óleos vegetais, óleos minerais (p.ex., parafinas cloradas) e óleos sintéticos (p.ex., óleos siliconados), misturas destes vários óleos (3-10%), lecitina de soja. O banho residual é normalmente descartado (efluente).

**Impregnação**

Polímeros termoplásticos (resinas) especificamente formulados para espalhamento sobre a superfície dos couros.

**Acabamento**

Tintas, misturas a base de ligantes e pigmentos, aplicadas em camadas, sobre os couros. Vários produtos químicos orgânicos compõem estas misturas, como bases ou como diluentes / solventes: acetona, outras cetonas, n-butanol, acetatos de etila, butila e isobutila, ácido fórmico, monoclorobenzeno, ciclohexano, etilenoglicol, butilenoglicol, etilbenzeno, percloroetileno, tricloroetilenotolueno, tolueno, xileno etc. Vapores destes produtos são emanados para a atmosfera.

Fontes: ABQ TIC, 2003; CLAAS & MAIA, 1994; IPPC, 2003; UNEP IE/PAC, 1994; citado por PACHECO, 2005.

Os resíduos sólidos e líquidos dos curtumes podem causar diversos inconvenientes requerendo tratamento em grau elevado para a redução da carga poluidora (SÃO PAULO, 1989).

O tratamento convencional de efluentes de curtume consiste em pré-tratamentos (gradeamento, remoção de gordura e oxidação de sulfetos), tratamentos primários (equalização e homogeneização, ajuste de pH, coagulação e floculação e decantação primária), tratamentos secundários ou biológicos (lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas ou facultativas etc) e tratamentos terciários, utilizados principalmente para remoção do cromo (PARANÁ, 1997).

Na seqüência será apresentado um resumo para cada etapa de tratamento utilizada nas indústrias de curtimento de couro.

### **2.1.1 Pré- tratamentos**

Os processos aplicáveis aos curtumes podem ser os seguintes: gradeamento, remoção de gorduras e tratamentos físico-químicos para remoção de sulfetos.

#### **2.1.1.1 Gradeamento**

É comum encontrar-se nas águas residuárias, resíduos sólidos como carnaças, raspas, serragens e pedaços de pele provenientes das operações de descarnagem, divisão e rebaixamento do couro, os quais são retidos através de gradeamento. O gradeamento pode ser feito por meio de grades de barras com limpeza manual ou mecânica, peneiras estáticas, vibratórias e rotativas.

#### **2.1.1.2 Remoção de gorduras**

Na remoção de gorduras a separação é realizada em tanques de retenção onde o material flotado é retido. A operação de remoção de gorduras deve ser realizada somente com as águas do setor de ribeira, antes de misturá-las com as demais águas do curtimento. Sua remoção além de reduzir a carga orgânica dos efluentes também possibilita o aproveitamento desse material.

#### **2.1.1.3 Oxidação de sulfetos**

Para evitar o desprendimento de  $H_2S$ , o sulfeto existente nos despejos das operações de ribeira, deve ser removido antes de ser misturado com os demais efluentes. Para esta remoção as principais técnicas conhecidas são:

- Oxidação catalítica com o oxigênio do ar;
- Separação dos sulfetos;
- Oxidação química com peróxido de hidrogênio;
- Carbonatação dos despejos;

- Tratamento químico com cloreto férrico ou sulfato ferroso.

O tratamento químico com sulfato ferroso é a técnica mais antiga para remover sulfeto das águas residuárias. A adição deste produto causa a precipitação de sulfetos de ferro e hidróxido ferroso. A precipitação do hidróxido também causa uma diminuição no pH, e a cal livre se deposita sob a forma de sulfato de cálcio.

A oxidação catalítica pelo oxigênio do ar é o processo atualmente mais econômico e o mais utilizado, consiste em injetar oxigênio no banho residual, com equipamentos e condições operacionais adequadas.

A operação é acelerada com a utilização de um catalisador como o sulfato de manganês ou de cobalto, sendo o primeiro o mais empregado. Com o uso do catalisador pode se reduzir a operação de 20 para 8 horas.

O sulfeto de sódio presente é oxidado pelo oxigênio a tiosulfato e em menores quantidades em sulfato. O tiosulfato por sua vez, se decompõe em enxofre e sulfito.

A oxidação química por peróxido de hidrogênio (água oxigenada) é o único processo que se obtém oxidação completa e irreversível dos sulfetos, porém, é raramente utilizada devido ao alto custo do produto (SÃO PAULO, 1989).

Após os tratamentos preliminares em separado, todos os despejos são reunidos em um tanque de equalização e/ou homogeneização, seguindo para o tratamento primário.

### 2.1.2 Tratamento Primário

O tratamento primário compreende a equalização e homogeneização, ajuste do pH, coagulação e floculação, decantação, tratamento de lodo primário e outros. (PARANÁ, 1997).

#### 2.1.2.1 Equalização e homogeneização

A equalização dos efluentes dos curtumes é uma operação aconselhável, tendo em vista a intermitência, o volume e as concentrações variáveis dos banhos descartados. Ela permite regularizar a vazão e uniformizar a carga orgânica das águas residuárias da indústria, tornando-as aptas para os tratamentos contínuos e evitando sobrecargas no sistema de tratamento.

A homogeneização dos efluentes ácidos e alcalinos, provoca neutralização e floculação de parte dos sólidos presentes nestes efluentes e propicia a precipitação de hidróxido de cromo, cal, proteínas, corantes e etc.

O processo deve ser projetado de maneira a não permitir sedimentação dos sólidos e fermentação anaeróbias no tanque de homogeneização, devendo estar previstos misturadores mecânicos, difusores ou aeradores superficiais para otimizar a mistura dos efluentes e também uniformizar perfeitamente os resíduos (SÃO PAULO, 1989).

### **2.1.2.2 Ajuste do pH**

É necessário realizar um controle fixo de pH através de um medidor-controlador automático, de modo a obter uma regulagem fina de pH, que deve ser de 8,0 a 8,5, para promover uma boa sedimentação primária e não interferir negativamente nos tratamentos biológicos subseqüentes.

A necessidade deste ajuste se torna imperiosa quando houver reciclagem dos banhos de caleiro, diminuindo o pH do efluente equalizado a valores abaixo daqueles indicados (PARANÁ, 1997).

### **2.1.2.3 Coagulação e floculação da matéria orgânica**

A coagulação seguida ou não da floculação tem por objetivo aumentar a quantidade de material suspenso que é removida por sedimentação.

A coagulação consiste essencialmente na introdução no meio líquido de um produto capaz de anular as cargas geralmente eletronegativas dos colóides presentes de forma a gerar um precipitado.

A floculação é a aglomeração dos colóides sem carga eletrostática, resultados dos choques mecânicos sucessivos causados por um processo de agitação mecânica. Um floculante, é portanto, um estimulante de coagulação que acelera a formação, a coesão e a densidade do floco e, conseqüentemente, diminui seu volume.

No processo de coagulação e floculação os principais coagulantes são:

- Sulfato de alumínio;
- Sulfato ferroso;

- CO<sub>2</sub>;
- Polieletrólitos aniônicos ou catiônicos (JOST, 1990).

As principais reações envolvidas no processo de coagulação estão apresentadas a seguir (DROSTE, 1997):

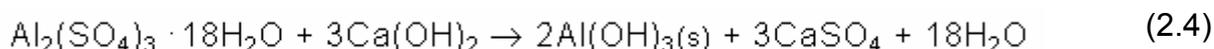
### Alumínio



Com um aumento nas concentrações de íons H<sup>+</sup>, o pH decresce e Al(OH)<sub>3</sub> não é mais formado. Se alcalinidade natural está presente, então,



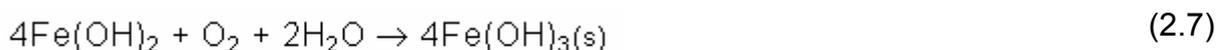
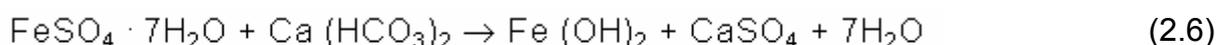
Se a alcalinidade natural é insuficiente, então cal ou soda cáustica pode ser adicionada.



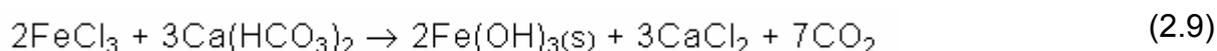
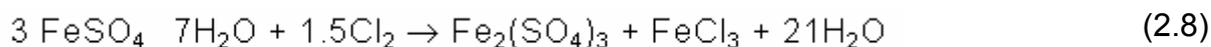
### Aluminato de sódio



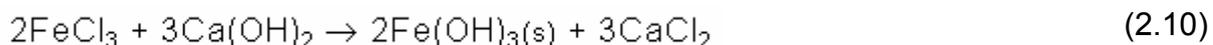
### Sulfato ferroso



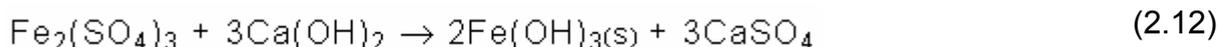
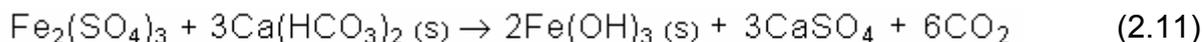
### Sulfato ferroso com adição de cloro



Esta reação acontece se alcalinidade natural está presente em quantidade suficiente. Se hidróxido de cálcio é adicionado,



#### **Sulfato férrico**



#### **2.1.2.4 Decantação primária**

Tem por objetivo permitir a deposição dos sólidos em suspensão nos efluentes. A eficiência da sedimentação depende de vários parâmetros sendo a taxa de escoamento superficial ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) e o tempo de detenção (h), os parâmetros mais importantes no dimensionamento dos decantadores. A concepção física destas unidades também influencia na eficiência de remoção dos sólidos.

A decantação primária desde que devidamente projetada e operada pode remover até 80 % do cromo existente nos efluentes. O lodo gerado neste processo é de difícil secagem, devendo ser utilizado processos mecânicos (SÃO PAULO, 1989).

#### **2.1.3 Tratamentos secundários ou biológicos**

O tratamento secundário envolve diminuição de carga orgânica remanescente após o tratamento primário, através de processos como lodos ativados, valos de oxidação, lagoas aeradas ou facultativas etc. bem como tratamento de lodo secundário (PARANÁ, 1997).

O processo se desenvolve por via bioquímica em presença de oxigênio, onde uma cultura de microorganismos adequadamente desenvolvida degrada a matéria orgânica do efluente transformando-a em massa celular e produtos metabólicos. Os componentes finais oxidados são:  $\text{CO}_2$ , nitratos e sulfatos. É o tratamento melhor adaptado aos curtumes, uma vez que a presença de S é fonte de odor repugnante, no caso de fermentação nos processos anaeróbios, que não recomendados para este tipo de efluente (SÃO PAULO, 1989).

A escolha do melhor sistema de tratamento depende de fatores como área disponível, porte do curtume e condições de pré-tratamento adotadas. Devido à alta toxicidade destes despejos é recomendado o uso de sistemas de aeração forçada (lagoas aeradas e lodos ativados), ficando o uso de lagoa de estabilização restrito às indústrias de pequeno porte.

#### **2.1.4 Tratamentos terciários**

O tratamento terciário ou polimento final é aquele no qual o efluente líquido tratado é submetido a processos e operações como adsorção sobre carvão ativo, remoção de nitrogênio, remoção de fósforo, remoção de substâncias inorgânicas e outros (PARANÁ, 1997).

O cromo residual também é removido nesta etapa de tratamento, principalmente pelos métodos de adsorção e/ou troca iônica.

### **2.2 Eletro-floculação**

No final do século XIX, a eletro-flotação (EF) já era bem conhecida. Embora pouco explorada, foi considerada uma técnica promissora. Durante o século XX, algumas plantas piloto de eletro-flotação começaram a ser estudadas, mas logo foram abandonadas em decorrência da complexidade das etapas que envolvem processos hidrodinâmicos acoplados a sistemas eletroquímicos. Atualmente, vários fenômenos relacionados à processos de coagulação via eletroquímica já são bem conhecidos e podem ser aplicados a modelos hidrodinâmicos.

Vários pesquisadores estão desenvolvendo tratamentos com reatores eletroquímicos para a descontaminação de diversos tipos de efluentes industriais. Esse processo consiste na eletro-floculação, no qual um reator eletroquímico é o centro das reações de coagulação. A eletro-floculação é também chamada de eletro-coagulação e eletro-flotação (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A técnica de eletro-floculação tem despertado bastante interesse, devido à sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de efluentes e água potável dentre as quais: descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997), tratamento de efluentes de indústria de processamento de coco (CRESPILHO et al., 2004), indústria de óleo (MOSTEFA & TIR, 2004; SANTOS et al., 2006), lavanderias

(GE et al., 2004) e remoção de íon fluoreto (SHEN et al., 2003), indústria de alimentos e remoção de polifenóis (CRESPILHO & REZENDE, 2004); tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN et al., 2004 a), entre outros.

A seguir estão apresentados os principais tipos de reatores utilizados na eletro-floculação, os princípios da técnica, fatores que influenciam o processo e suas principais aplicações.

### 2.2.1 Reatores de eletro-floculação

Em sua forma mais simples um reator utilizado para eletro-floculação é composto de um ânodo e um cátodo (Figura 2.2). Quando um potencial é aplicado, por uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, da mesma forma o cátodo estará sujeito à redução ou deposição redutiva do elemento metálico.

As principais reações com o metal M estão resumidas a seguir (MOLLAH et al., 2004):

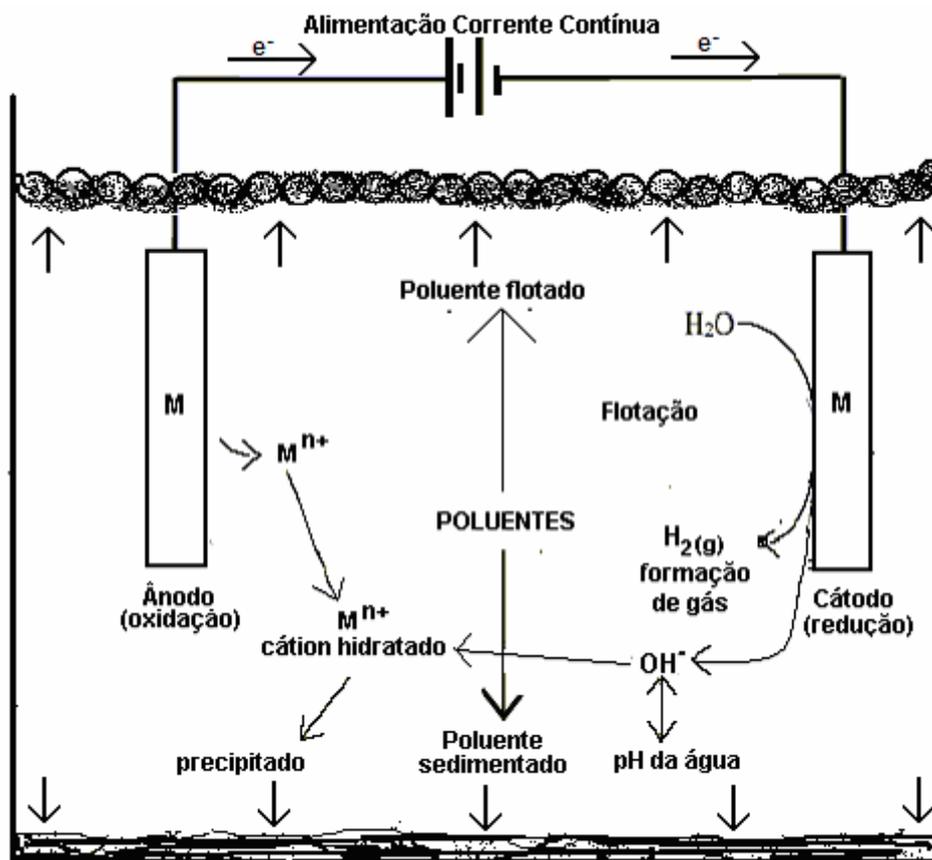
No ânodo



No cátodo



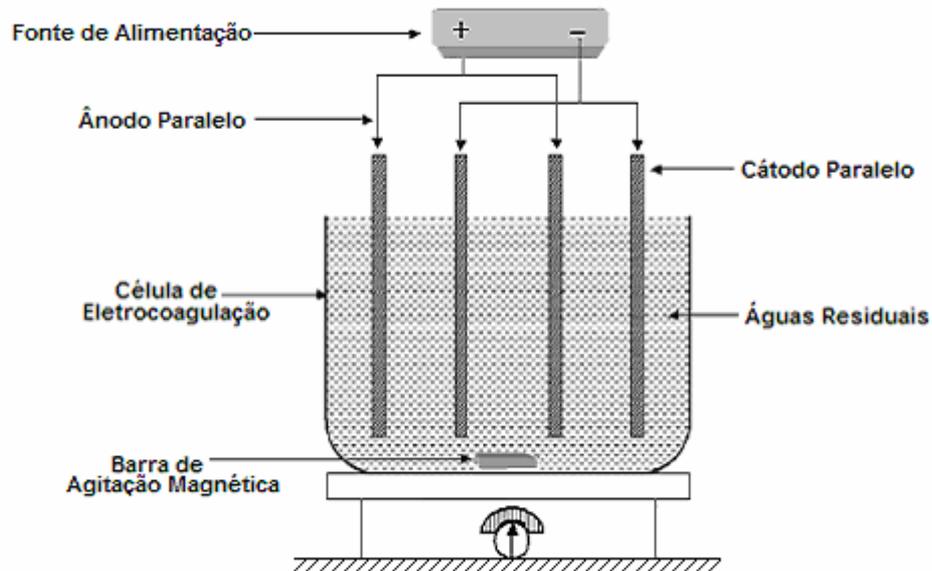
Em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo. As partículas são carregadas pelas microbolhas, que geradas no interior do reator. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção, etc (CRESPILHO & REZENDE, 2004).



**Figura 2.2** - Diagrama esquemático de um equipamento de eletro-coagulação de bancada com dois eletrodos (MOLLAH et al., 2004).

Nessa forma simplificada de reator é requerido o uso de eletrodos com grandes áreas superficiais. Uma melhora no desempenho pode ser alcançada usando-se células de eletro-coagulação com eletrodos monoplares tanto em conexões em série quanto em paralelo. Um arranjo em paralelo consiste essencialmente em pares de placas de metais condutores, localizados entre dois eletrodos paralelos e uma fonte de alimentação. Em um arranjo monopolar cada par de “eletrodos de sacrifício” está internamente conectado um ao outro, e sem interconexão com os eletrodos externos. O arranjo de eletrodos monoplares com células em série é eletricamente similar a uma célula única com muitos eletrodos e interconexões (MOLLAH et al., 2004).

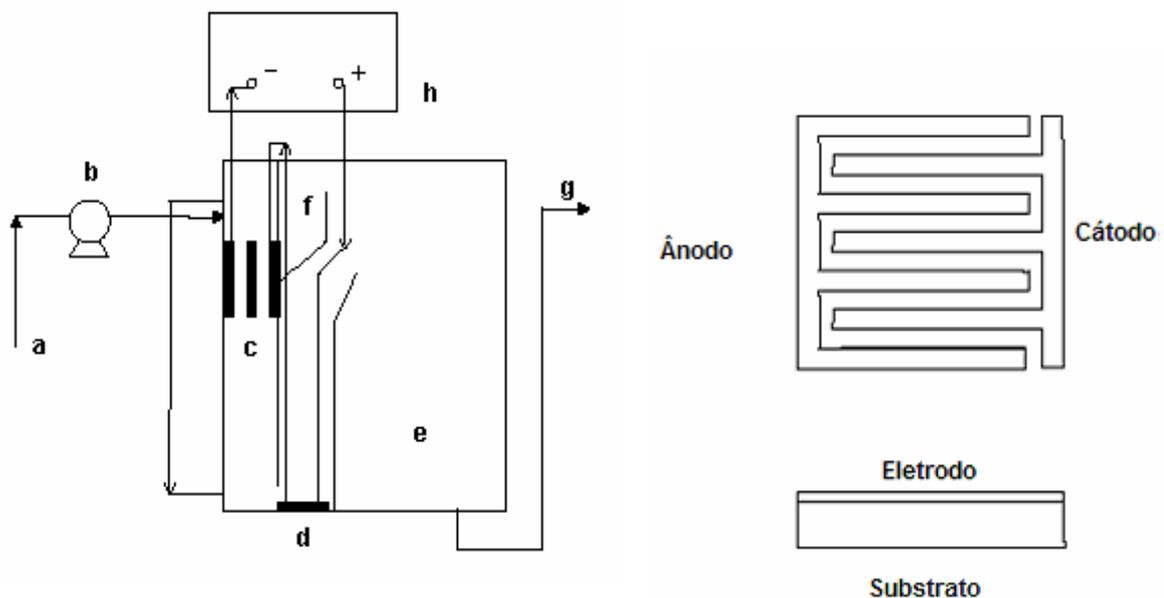
A Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático de um reator de eletro-coagulação em escala de bancada com eletrodos monoplares conectados em paralelo.



**Figura 2.3** – Desenho esquemático de um reator de eletro-coagulação em escala de bancada com eletrodos monopolares conectados em paralelo (MOLLAH et al., 2004).

No caso do reator bipolar, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem qualquer conexão elétrica, só os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Quando a corrente elétrica atravessa os dois eletrodos, os lados neutros da placa adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A eletro-floculação/flotação pode também ser realizada em fluxo contínuo. A Figura 2.4, mostra um reator desse tipo utilizado para remoção de íons fluoreto de efluente industrial.



**Figura 2.4** – Modelo esquemático de um reator eletroquímico de fluxo contínuo (a) influente; (b) bomba; (c) célula de eletro-coagulação; (d) célula de eletro-flotação; (e) separador; (f) coletor de lodo; (g) efluente; (h) Fonte de alimentação (SHEN et al., 2003).

## 2.2.2 Principais etapas e reações envolvidas na eletro-floculação

Segundo CRESPILO & REZENDE (2004), a eletro-floculação ocorre basicamente em quatro etapas: geração eletroquímica do agente coagulante, eletro-coagulação, eletro-floculação e por fim, flotação das impurezas ou eletro-flotação.

### 2.2.2.1 Geração eletroquímica do agente coagulante

Esta etapa é determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente e vários fatores devem ser considerados, como por exemplo, a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente obtida. De modo geral, todos esses fatores estão relacionados entre si, uma vez controlados, a geração do agente coagulante, passa a ser monitorada pela corrente obtida (CRESPILO & REZENDE, 2004).

### 2.2.2.2 Eletro-coagulação

Na segunda etapa ocorre a coagulação das partículas, ou seja, o metal carregado positivamente pode reagir com partículas de cargas negativas. Esse fenômeno ocorre para baixas concentrações do metal. Entretanto, a reação pode ficar limitada pela hidrólise da espécie carregada, liberada em grande quantidade pelo eletrodo, que, por sua vez, é muito rápida. Assim, a adsorção e a neutralização podem ocorrer, porém seus efeitos são bem menos expressivos quando comparados com a ação dos hidróxidos formados a partir da oxidação do eletrodo metálico. Nesta etapa é de grande interesse que a hidrólise resulte em hidróxido, uma vez que esse composto será o maior responsável por remover as impurezas do efluente.

A seguir, são apresentadas as equações que descrevem as etapas de hidrólise do alumínio e do ferro.

### Reações do alumínio

Oxidação do Al sólido (reação anódica)



Solvatação do cátion formado



Formação do agente coagulante



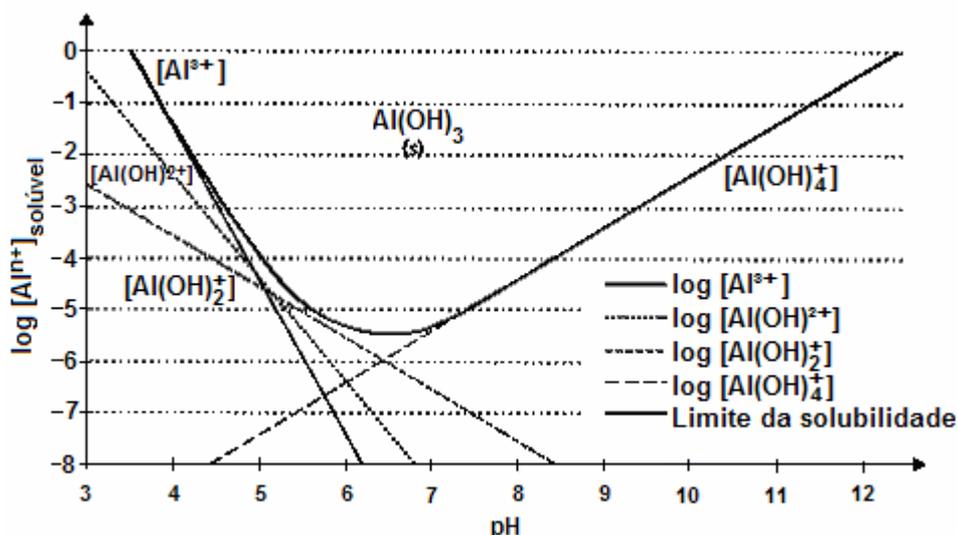
Reações secundárias



Pode-se notar que pela reação 2.20 que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença desses complexos em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se às partículas, originando coágulos

maiores: os flocos. Porém, a estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio.

Na Figura 2.5, está apresentado o diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

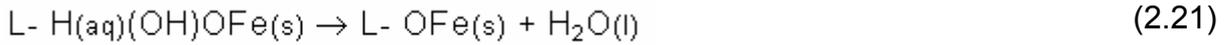


**Figura 2.5** - Hidrólise do alumínio em função do pH (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### Reações do ferro

De maneira similar, aos eletrodos de alumínio, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos,  $Fe(OH)_3$  e, e complexos hidroxí-poliméricos, tais como:  $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$ ,  $Fe(H_2O)_3(OH)_3$  e  $Fe(H_2O)_2(OH)_4^-$  dependendo do pH do meio aquoso. Esses compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação. (MOLLAH et al.,2004)

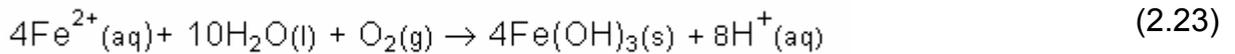
Segundo CRESPILHO & REZENDE, (2004), os sólidos de  $Fe(OH)_n$  formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes do efluente por complexação ou atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável de compostos férricos é o composto  $\alpha$ - $FeO(OH)$ , o qual pode formar complexos em que o poluente age como um ligante (L), de acordo com a equação:



CRESPILHO & REZENDE (2004), apresentam os principais mecanismos de reações para os eletrodos de ferro:

### Mecanismo 1

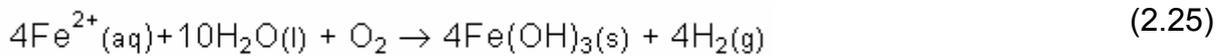
Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



### Mecanismo 2

Ânodo



Cátodo



Reação global:



#### 2.2.2.3 Eletro-floculação

Na terceira etapa, também denominada de floculação, ocorre a agregação da fase desestabilizada para formar os flocos. Os complexos de formados na etapa de geração eletroquímica, adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores. Consiste em maior desestabilização do sistema, e os flocos formados podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (CRESPILO & REZENDE, 2004 e TOREM et al., 2005).

Segundo CRESPILO & REZENDE (2004), a teoria desenvolvida por Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO), é a mais aceita e utilizada para explicar a floculação.

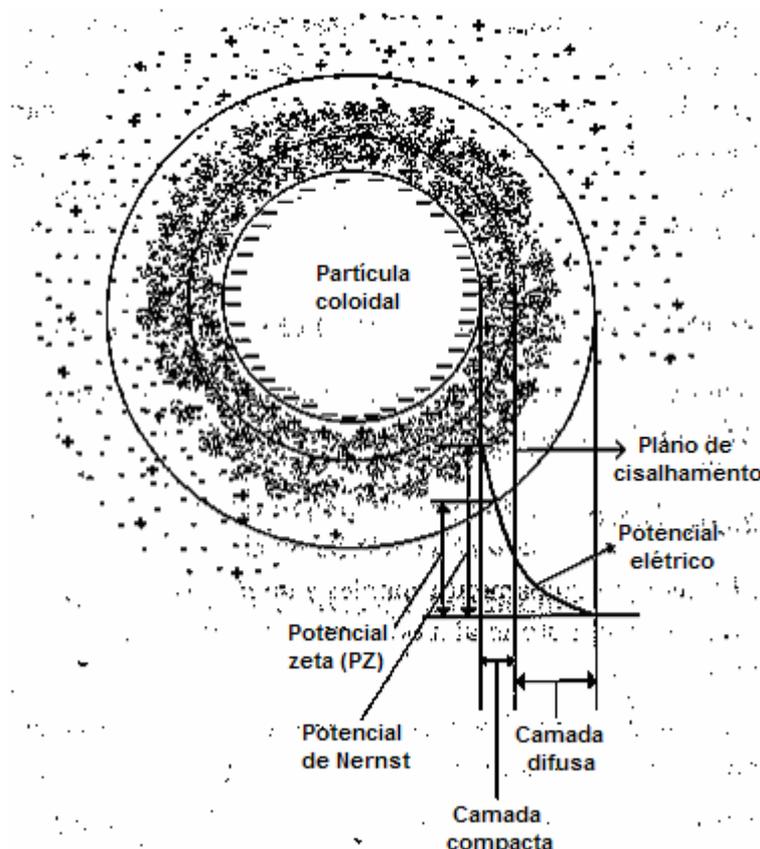
A aproximação entre os colóides presentes em solução é consequência do *movimento browniano* das partículas. Quando dois colóides se aproximam, ocorre interação entre as camadas difusas, o que leva à repulsão em razão da força eletrostática entre os mesmos. Essa força de repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal (negativo, por exemplo). Entretanto, elas sofrem ação das forças de van der Waals do tipo dipolo permanente e dipolo induzido, que atuam nos átomos dos colóides, fazendo com que ocorra atração entre as partículas coloidais. Assim, o sistema que está em estágio de floculação é regido pela interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração do tipo van der Waals.

Quando as forças de repulsão são maiores que as de atração, o sistema está estável e não ocorre floculação. A *energia potencial de repulsão* é tanto maior quanto menor à distância entre as partículas. Quando a concentração iônica é baixa, a energia resultante é de repulsão, e atinge um valor máximo, conhecido como *barreira de energia*.

Quando a energia de atração é maior que a de repulsão, ocorre interação entre as partículas. Caso haja aumento da concentração iônica do meio, será possível ter a barreira de energia rompida e, então, o contato entre as partículas coloidais ocorrerá.

A barreira de energia origina-se na *dupla camada elétrica*, região em que ocorre concentração e distribuição de cargas em uma partícula coloidal. A configuração dessa camada envolve princípios que ainda são estudados. Neste caso, o modelo proposto possui bases satisfatórias para entender os fenômenos que ocorrem na camada difusa da dupla camada elétrica, cujo modelo é apresentado na Figura 2.6.

A introdução de um novo eletrólito ao sistema coloidal provoca aumento de carga da *camada difusa* e diminui o tamanho da mesma, levando a coagulação das espécies envolvidas. Assim, quando a concentração iônica é relativamente elevada, ocorre aumento na concentração de íons da camada difusa, a qual, para permanecer eletricamente neutra, tem seu volume reduzido de forma que as interações de van der Waals sejam dominantes diante das forças eletrostáticas repulsivas.



**Figura 2.6** – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

O *potencial zeta* também chamado de potencial eletro-cinético, pode ser utilizado para determinar a carga eletrostática da superfície das partículas coloidais. O potencial zeta é o potencial do plano de cisalhamento, localizado no início da camada difusa (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

#### 2.2.2.4 Eletro-flotação

A quarta etapa consiste da flotação das impurezas ou eletro-flotação ocasionada pela geração de microbolhas de hidrogênio no cátodo.

Segundo MOLLAH et al. (2004), a eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Geralmente acredita-se que pequenas bolhas promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência de separação no processo.

### **2.2.3 Parâmetros associados a eletro-floculação**

A eficiência de um sistema de eletro-flotação é refletida na remoção de poluentes e potência elétrica e/ou consumo químico (CHEN, 2004).

Há muitos fatores que influenciam o tamanho das bolhas (gases hidrogênio e oxigênio) tais como densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio (HOSNY, 1996).

A seleção apropriada dos materiais é muito importante, e os mais comuns são alumínio e ferro, pois são baratos, eficazes e prontamente disponíveis (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Outros fatores podem ainda influenciar o processo tais como condutividade do meio, temperatura e disposição dos eletrodos (CHEN, 2004).

#### **2.2.3.1 Efeito do pH**

O efeito do pH da água ou efluente na eletro-floculação está refletido pela eficiência da corrente, bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. A potência consumida é mais alta a pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

#### **2.2.3.2 Condutividade**

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica é, diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica.

Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a

possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

### **2.2.3.3 Temperatura**

Segundo CHEN (2004), o efeito da temperatura no processo de eletrofloculação não tem sido muito investigado. Alguns estudos para tratamento de água foram realizados na Rússia, mostram que a eficiência de remoção para o eletrodo de alumínio aumenta inicialmente com a temperatura até 60°C. Acima desse valor, a eficiência diminui. Porém, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, diminuindo o consumo de energia elétrica.

### **2.2.3.4 Distância entre eletrodos**

Segundo CRESPILO & REZENDE (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Assim, de acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial.

### **2.2.3.5 Consumo dos eletrodos**

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da ddp aplicada. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Tal fato, em eletrocoagulação, está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de alumínio

e ou ferro 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 um processo de eletro-coagulação é, a princípio, proporcional a quantidade de alumínio e/ou ferro carregado gerado em solução. É possível quantificar a massa do eletrodo (mel) consumida durante a eletrólise, pela equação 2.30:

$$mel = \frac{i.t.M}{F.n} \quad (2.30)$$

Em que **i** é a corrente (A); **t**, o tempo de aplicação da corrente (s); **M**, a massa molar do elemento predominante do eletrodo ( $\text{g mol}^{-1}$ ); **n**, o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo; e **F**, a constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ).

A corrente utilizada na eletro-floculação vai determinar a quantidade de metal (Al, por exemplo) que será oxidada no ânodo. A massa equivalente obtida via eletroquímica para o alumínio é de  $335,6 \text{ mg A}^{-1}\text{h}^{-1}$  e para o ferro,  $1041 \text{ mg A}^{-1}\text{h}^{-1}$  (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### 2.2.3.6 Consumo de energia elétrica

Um dos mais importantes parâmetros que afetam a aplicação de qualquer método de tratamento de efluente é o custo. Além do alumínio e ferro consumido em uma célula de eletro-floculação o maior custo operacional é o consumo de energia (GAO et al., 2005).

O consumo de energia elétrica (**P**) de um reator durante a eletrólise é quantificado através da aplicação da Lei de Ohm, onde: Tensão aplicada (**V**) multiplicada pela corrente (**i**) é igual à potência consumida (**P**) no reator (Equação 2.31)

$$P = V.i \quad (2.31)$$

Este dado de potência (**P**) é necessário para se estabelecer o dimensionamento do equipamento necessário ao suprimento de energia do reator (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### **2.2.3.7 Passivação dos eletrodos**

Quando a superfície do eletrodo metálico está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Essa camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Durante a eletrólise, na região próxima ao cátodo há excesso de  $\text{OH}^-$ , fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions e promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletro-floculação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Segundo MOLLAH et al. (2001), a vida útil de um eletrodo pode ser aumentada em até duas vezes e a resistividade diminuída pela inversão de polaridade. Com a inversão de polaridade, o eletrodo que se comporta como um cátodo por certo tempo passa a se comportar como um ânodo.

### **2.2.4 Vantagens e desvantagens da eletro-floculação**

As principais vantagens e desvantagens da tecnologia de eletro-floculação são discutidas abaixo:

#### **2.2.4.1 Vantagens da eletro-floculação**

Segundo MOLLAH et al. (2004), as principais vantagens do uso de técnicas eletrolíticas são:

- Versatilidade;
- Eficiência energética;
- Segurança;
- Seletividade;
- Reações rápidas e sistemas de menor tamanho.

- Ao invés de usar produtos químicos ou microorganismos os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento da água.

CRESPILHO & REZENDE (2004), apresentam ainda outras vantagens da utilização dessa técnica:

- A eletro-floculação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- Limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química empregando polieletrólitos é utilizada no tratamento de efluentes;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- A técnica pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado a unidade.

E ainda:

- Variando a densidade de corrente dá a possibilidade de variar a concentração do gás no meio, teoricamente aumentando a colisão das bolhas.
- A seleção apropriada do material do eletrodo e das condições da solução permite obter ótimos resultados para processos específicos de separação. (HOSNY, 1996; MOLLAH, et al., 2004).

Para eliminação das concentrações residuais de cromo o método eletrolítico apresenta uma grande vantagem:

O cromo hexavalente não é precipitado por hidróxido de ferro ou alumínio. Para que ocorra precipitação do cromo é necessário transformar o cromo hexavalente na forma trivalente.

No processo convencional essa transformação é realizada pela acidificação do meio a baixos valores de pH, enquanto que no processo eletrolítico o cromo hexavalente é convertido à cromo trivalente em qualquer valor de pH (DROSTE, 1997; MURUGANANTHAN et al., 2004 a).

#### **2.2.4.2 Desvantagens da eletro-floculação**

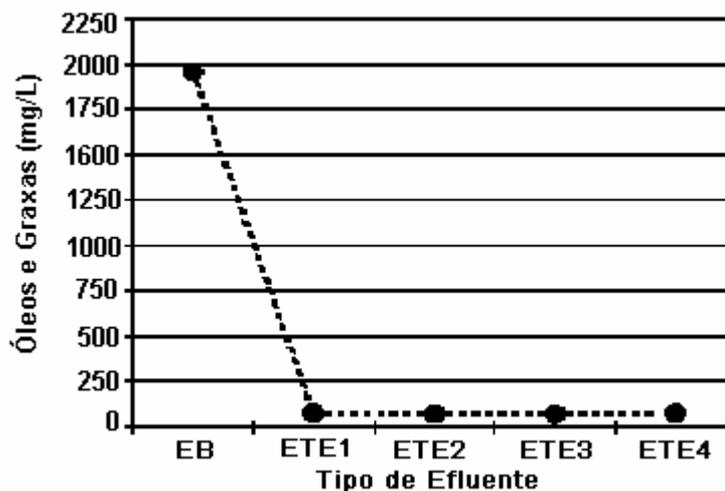
- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação;
- O uso de eletrecidade pode ser caro em alguns lugares;
- Um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo, conduzindo à perda de eficiência da unidade;
- É requerida alta condutividade do efluente (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

#### **2.2.5 Aplicação da eletro-floculação no tratamento de efluentes**

CRESPILHO et al. (2004), estudaram a aplicabilidade da eletro-flotação para o tratamento de efluentes para indústria de processamento de coco, avaliando a redução nos valores de turbidez, cor, sólidos totais, Carbono Orgânico Total (COT), metais e óleos e graxas, fixando as variáveis: temperatura do efluente bruto, diferença de potencial aplicada, tempo de tratamento, vazão de entrada, volume de efluente tratado e tempo de retenção hidráulica. Estudaram o efeito do pH no processo de eletro-floculação com e sem inversão de polaridade utilizando cinco eletrodos de alumínio sendo três ânodos e dois cátodos, realizando ao todo quatro experimentos para avaliar o efeito do pH, com e sem inversão de polaridade. Foram estudados os seguintes valores de pH: 5,66, 5,94, 7,36 e 9,02. Sendo que o pH do efluente bruto apresentava um valor de 4,92 unidades.

As reduções nos valores de cor foram superiores a 98% para experimentos realizados a valores de pH do efluente de 5,94 e 7,36 em vários comprimentos de onda. Os valores de turbidez foram reduzidos acima de 93%, óleos e graxas acima

de 96% (Figura 2.7) e sólidos totais acima de 60% para todos os valores de pH estudados.



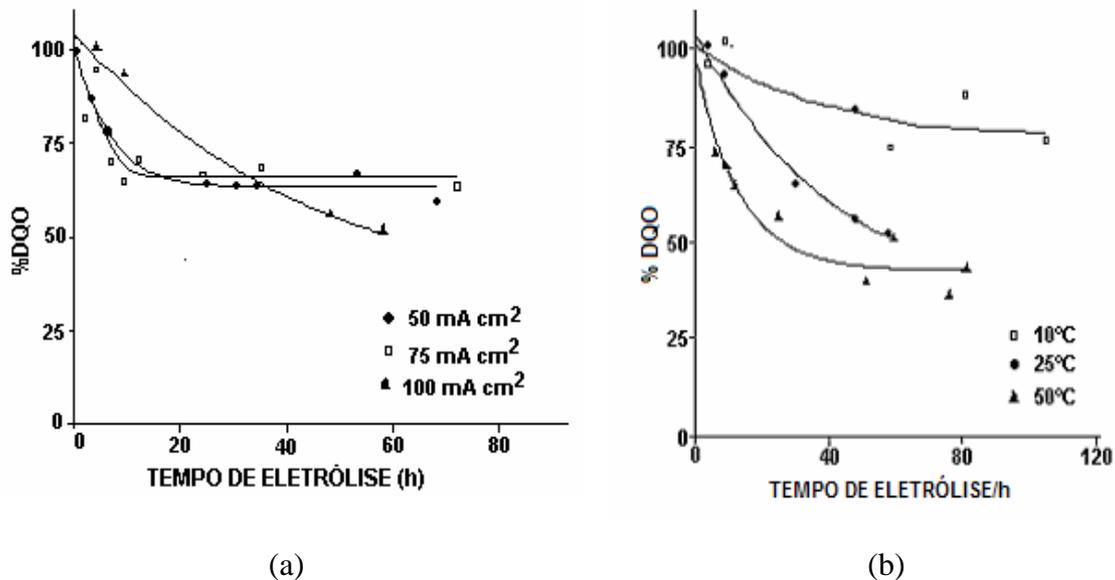
**Figura 2.7** – Valores de óleos e graxas em função do tipo de efluente. Efluente Bruto com pH 4,92 (EB); efluente tratado por EF com pH 5,66 (ETE 1); efluente tratado por EF com pH 5,94 (ETE 2); efluente tratado por EF com inversão de polaridade e pH 7,36 (ETE 3) e ETE 4: efluente tratado por EF com pH 9,02 (CRESPILO et al., 2004).

A quantidade de sólidos totais ficou em torno de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  para todos os tipos de efluente tratados. Esses resultados se devem em grande parte, à presença de sais dissolvidos que dificilmente são removidos. Esse fato pode ser confirmado pela determinação da condutividade elétrica dos efluentes tratados, que em todos os casos ficou em torno de  $4,3 \text{ mS cm}^{-1}$ , o mesmo valor obtido para o EB.

No caso do parâmetro COT as remoções foram maiores quando foi utilizada inversão de polaridade entre os eletrodos a cada 2 minutos, alcançando reduções acima de 68%.

Estudos realizados por SANTOS et al. (2006), em amostras obtidas em uma caixa de separação de óleo de uma planta de tratamento da Petrobrás, mostraram o efeito da densidade de corrente e da temperatura em relação ao tempo de eletrólise para redução nas concentrações da DQO, utilizando eletrodos Titânio revestidos com óxidos de Titânio e Rutênio.

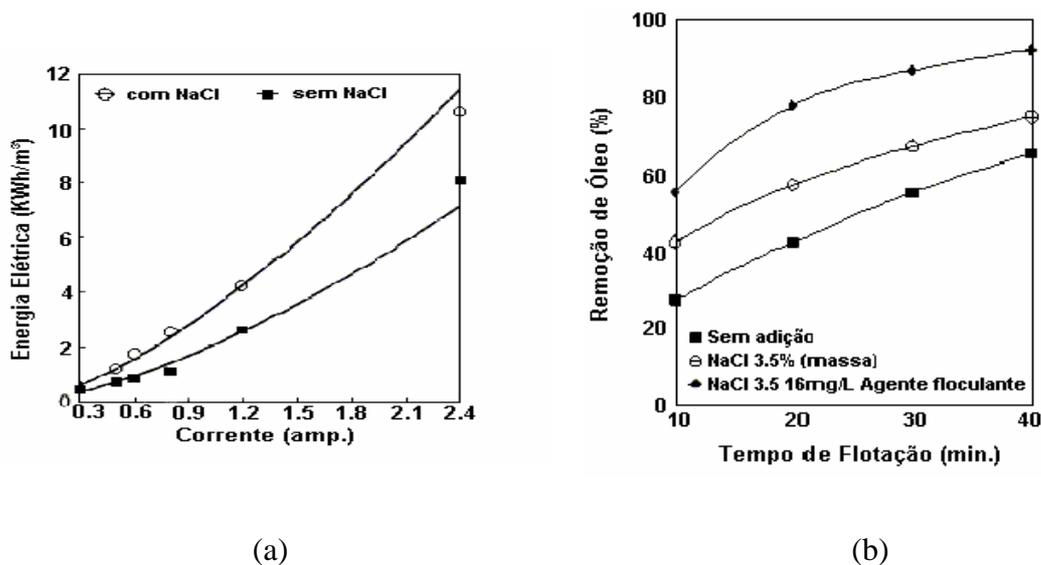
Os resultados desses experimentos estão apresentados na Figura 2.8, a seguir:



**Figura 2.8** – (a) Efeito da densidade de corrente na remoção da DQO. (b) Efeito da temperatura na remoção da DQO para uma densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup> (SANTOS et al., 2006).

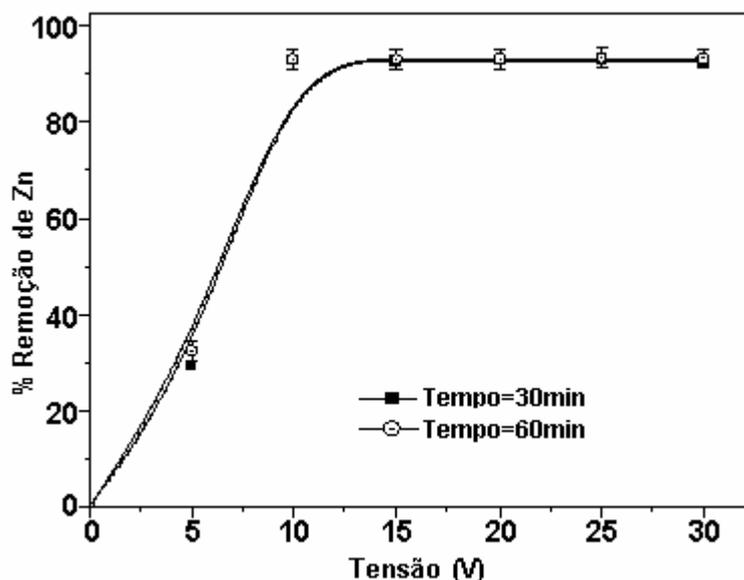
HOSNY (1996), também estudou amostras de emulsão óleo (derivado de petróleo) e água, verificando que o consumo de energia elétrica diminui significativamente pela adição de NaCl, devido ao aumento da condutividade do efluente durante o processo de eletro-flotação. Os testes foram realizados utilizando eletrodos de aço inoxidável, para processo contínuo, e em batelada, com e sem auxiliar de floculação.

Os resultados para esses experimentos estão apresentados na Figura 2.9.

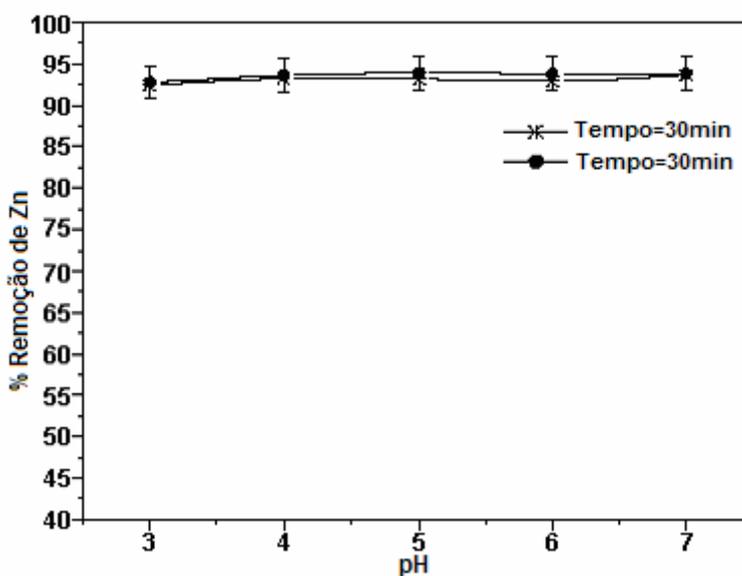


**Figura 2.9** – (a) Energia elétrica versus corrente, tempo de flotação de 40 min.; concentração de óleo de 1050 mg L<sup>-1</sup>. (b) Efeito do agente floculante e NaCl na porcentagem de remoção de óleo (HOSNY, 1996).

A técnica da eletro-flotação, avaliada por CASQUEIRA et al. (2006), demonstrou eficácia para redução nas concentrações de zinco em amostras sintéticas, utilizando-se ânodos e cátodos de platina e aço inox, respectivamente. Reduções superiores a 96% foram obtidas. A redução nas concentrações de zinco foi avaliada em função da variação do tempo de eletrólise, densidade de corrente, tensão e pH (Figuras 2.10 e 2.11).

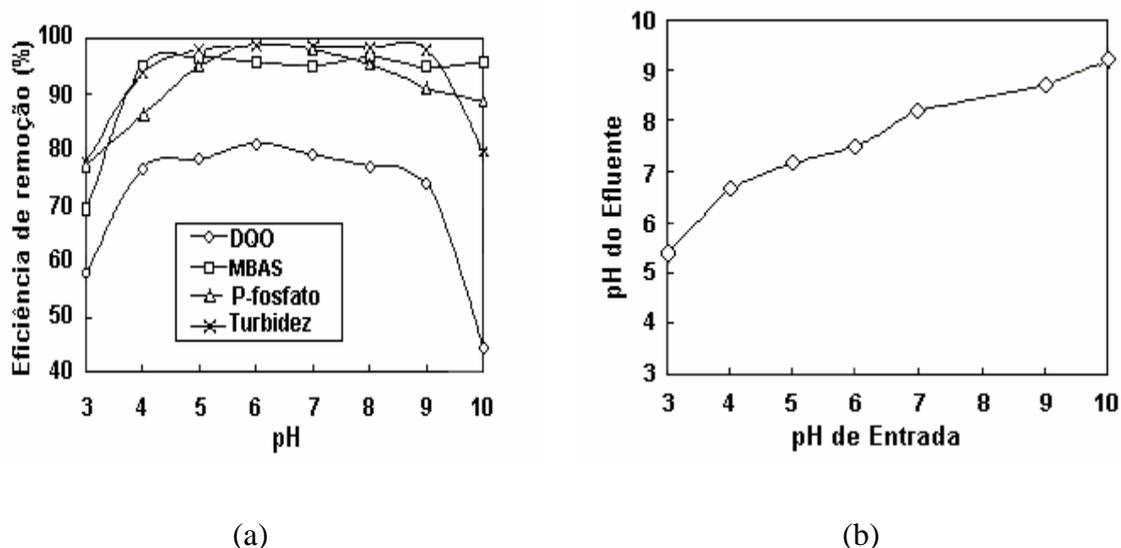


**Figura 2.10**– Remoção de zinco por EF em função da tensão entre os eletrodos (CASQUEIRA et al., 2006).



**Figura 2.11** – Remoção de zinco por EF em função do pH (CASQUEIRA et al., 2006).

GE et al. (2004), estudaram efluentes de lavanderia através de um processo bipolar de eletro-coagulação/eletro-flotação; foram utilizadas três placas de alumínio (cátodo) localizadas entre duas placas de titânio (ânodo). Na avaliação da eficiência do processo para redução nas concentrações em função do pH inicial do efluente para os parâmetros: DQO, MBAS (*Methylene Blue Active Substances*), p-fosfato e turbidez. Os resultados estão representados na Figura 2.12, a seguir:

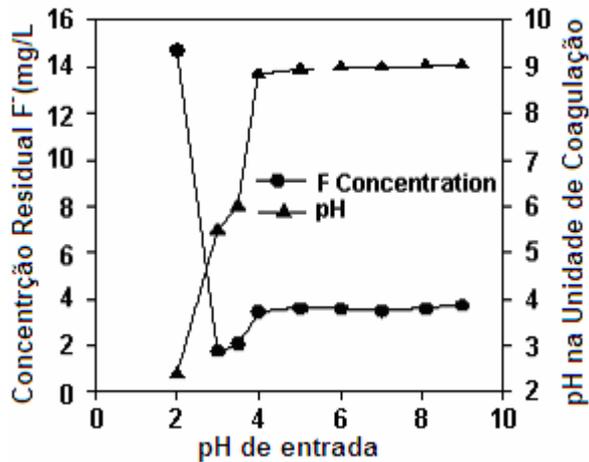


**Figura 2.12** – (a) Eficiência de remoção de DQO, MBAS, p-fosfato e turbidez, em função do pH. (b) Variação de pH durante o processo bipolar de eletro-coagulação/ eletro-flotação (GE et al, 2004).

SHEN et al. (2003) avaliaram a redução nas concentrações de fluoretos em efluente industrial utilizando um processo combinado de eletro-coagulação / eletro-flocação, reduzindo as concentrações  $15 \text{ mg L}^{-1}$  para valores menores que  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando eletrodos de alumínio. De acordo com os autores a eficiência da eletro-floculação pode estar associada a forte interação dos íons fluoretos com o hidróxido de alumínio (Equação 2.32).

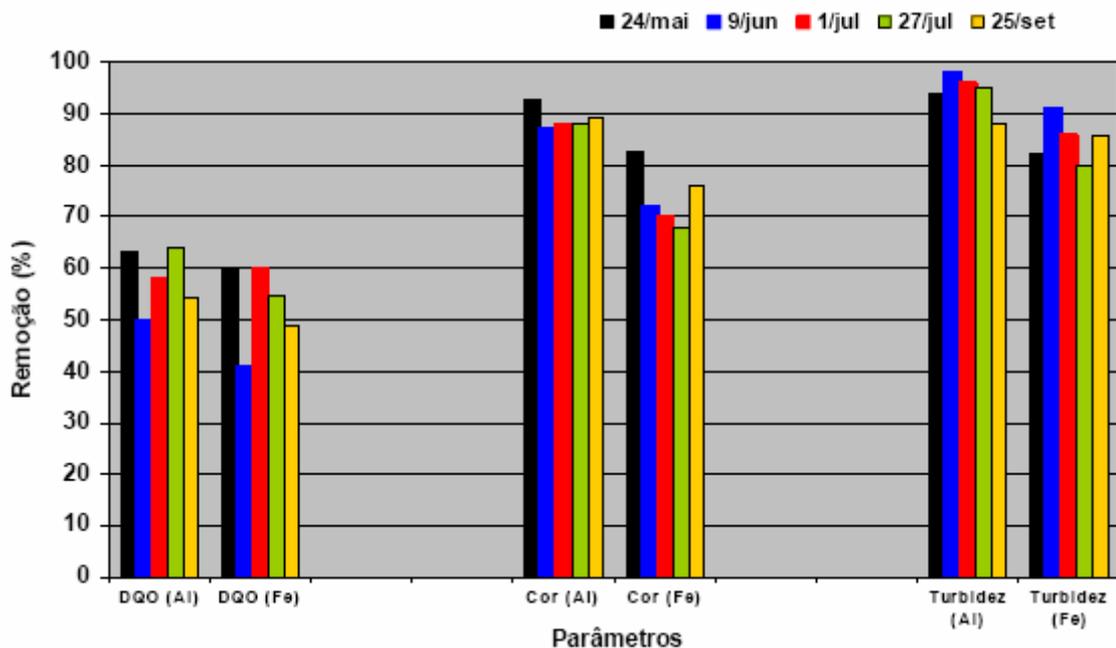


Nesse estudo foi avaliado o efeito da variação de pH inicial nas concentrações finais dos íons fluoreto e no pH final na unidade de coagulação e como mostrado na Figura 2.13, valores de pH baixos são favoráveis para remoção de fluoreto.



**Figura 2.13** – Efeito do pH na remoção de fluoretos: concentração inicial de  $F^- = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ; tempo de retenção = 32 minutos; e carga =  $4,97 \text{ F m}^{-3}$  (SHEN et al., 2003).

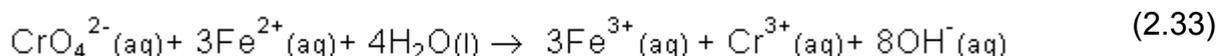
CERQUEIRA (2006), estudou o tratamento de efluentes têxteis por eletrocoagulação, avaliando a eficiência de redução nos valores de DQO, cor e turbidez para eletrodos de ferro e alumínio (Figura 2.14). Os resultados mostraram que mesmo com variações de cargas do efluente, devido o processamento de tecidos de cores variadas, o processo se mostrou eficiente para os dois tipos de eletrodos, principalmente na redução dos valores de cor e turbidez.



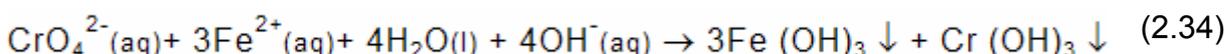
**Figura 2.14** - Eficiência na remoção de DQO, cor e turbidez em função do material eletrodo (tempo de eletrólise 30 minutos, intensidade de corrente aplicada de 0,6 A, e pH inicial 5 para Al e pH inicial 7 para Fe (CERQUEIRA, 2006)).

Estudos demonstraram a aplicabilidade da eletro-floculação na remoção de cromo de efluentes de curtume tanto para faixas de pH ácidas, quanto alcalinas.

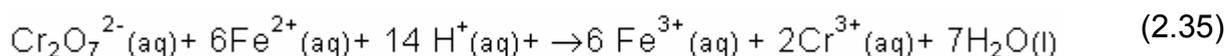
Sob condições alcalinas íon ( $\text{Fe}^{2+}$ ) gerado pela oxidação do ânodo de ferro pode reduzir  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , oxidando-se a íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), de acordo com a equação:



ou de acordo com a reação a seguir:



Em valores de pH mais altos, os íons  $\text{Cr}^{3+}$  são precipitados na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Os íon ferro também podem reduzir  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sob circunstâncias ácidas, de acordo com a seguinte reação:



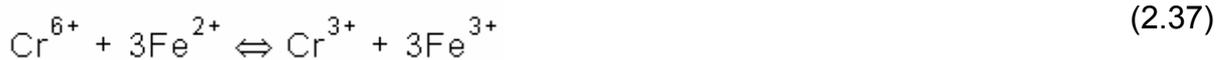
Outra reação proposta é a interação dos íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  com o ferro presente no eletrodo. Na literatura há propostas de formação das espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

GAO et al.(2005), utilizaram um processo combinado de eletro-coagulação e eletro-flotação, utilizando eletrodos de ferro, para reduzir primeiramente, em meio ácido,  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  e então em condições de pH neutras remover o cromo total para valores abaixo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Para esta reação optou-se por utilizar eletrodos de ferro, pois o ferro não é somente um bom coagulante, mas um bom redutor de  $\text{Cr}^{3+}$ . Devido à redução de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{2+}$  é preferível que a reação ocorra em condições ácidas, mas a coagulação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  também é favorável em meio alcalino.

As principais reações na célula de eletro-coagulação estão desenvolvidas a seguir:

No ânodo (oxidação):





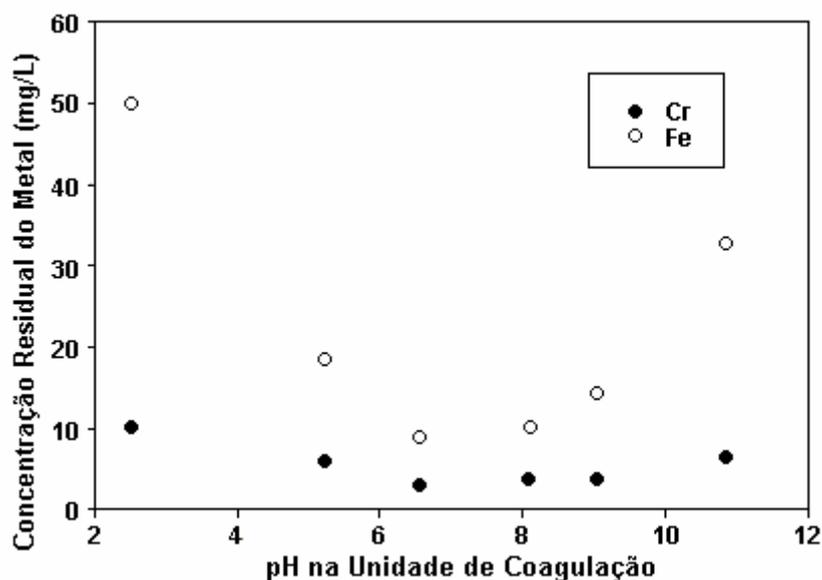
No cátodo (redução):



Co-precipitação:



A Figura 2.15 apresenta o efeito do pH na unidade de coagulação nas concentrações residuais dos elementos cromo e ferro.



**Figura 2.15** – Efeito do pH na unidade de coagulação (sem filtração ou surfactante); 2,49 Faraday.m<sup>-3</sup>; Cr<sup>+6</sup>= 10 mg L<sup>-1</sup> (GAO et al., 2005).

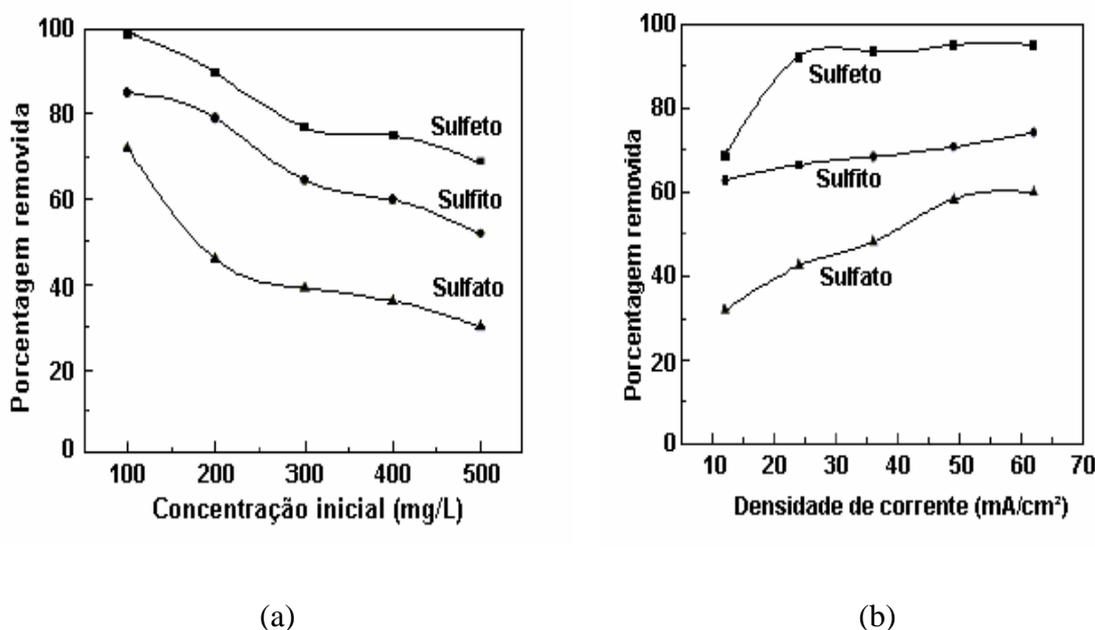
MURUGANANTHAN et al. (2004 a), realizaram estudos tratando efluentes de curtume por eletro-flotação em condições de pH alcalino, utilizando eletrodos de ferro, alumínio, grafite e titânio revestido com óxidos de Ir/Ta/Ru. A técnica da eletro-flotação mostrou ser mais efetiva comparada à remoção de poluentes por coagulação convencional. Sólidos suspensos, cromo e sulfetos apresentaram remoção em suas concentrações acima de 95% usando eletrodos solúveis. Mostrou uma eficiência 20% maior para remoção de sólidos suspensos, DQO e DBO em

comparação com os processos convencionais de coagulação e sedimentação. Comparativamente os resultados obtidos para eletrodos de ferro e alumínio apresentaram remoções superiores aos eletrodos insolúveis de Titânio e grafite. Bactérias patogênicas foram reduzidas próximas de 100%.

A remoção de bactérias através da eletro-flotação ocorre por meio de uma reação secundária no cátodo, devido à presença de íons cloreto, com a formação do gás cloro. As principais reações para este processo foram apresentadas por CHEN (2004):

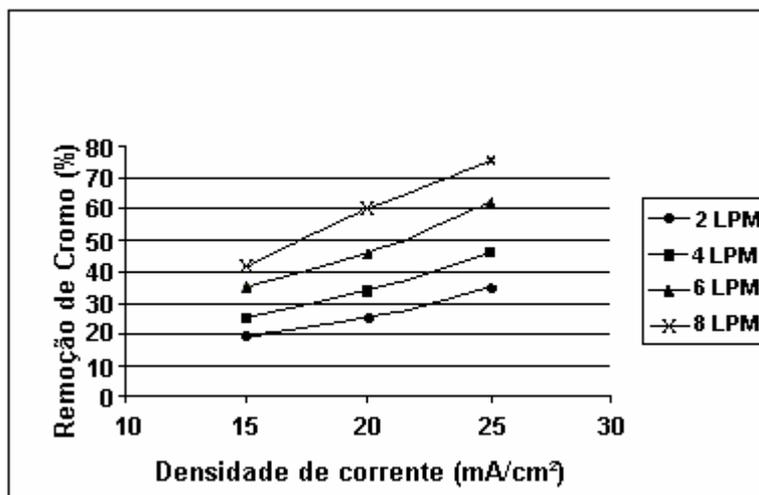


MURUGANANTHAN et al. (2004 b), em outro estudo, verificaram a remoção das várias espécies de enxofre (Figura 2.16): sulfatos, sulfetos e sulfitos de efluente de curtume e também de amostras sintéticas utilizando eletrodos de ferro, alumínio e titânio. Os eletrodos de alumínio e ferro foram mais efetivos para remoção de espécies de enxofre que os eletrodos de titânio.

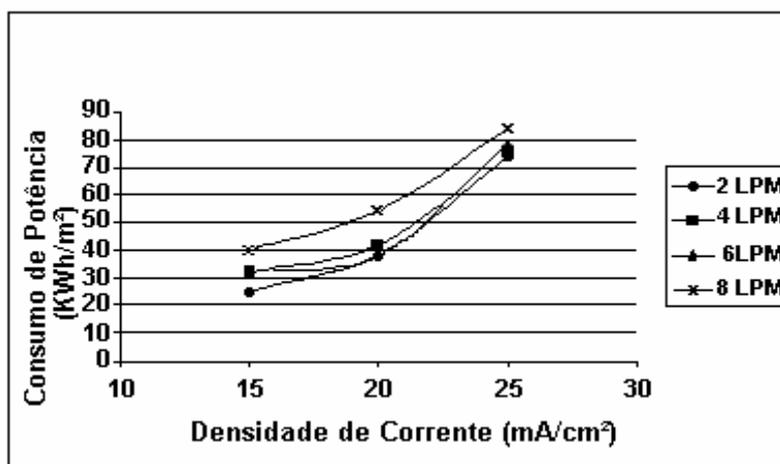


**Figura 2.16** – (a) Efeito da concentração inicial de sulfeto, sulfito e sulfato versus a porcentagem de remoção (ânodo de Fe, tempo de flotação 600 s., pH da suspensão 7,0, densidade de corrente: 32 m A cm<sup>-2</sup> no caso do sulfeto e 62 m A cm<sup>-2</sup> no caso do sulfito e sulfato. (b) Efeito da densidade de corrente na remoção de espécies de enxofre (ânodo: Fe, tempo de flotação: 600 s., concentração inicial: 100 mgL<sup>-1</sup>) ( MURUGANANTHAN et al., 2004 b).

BABU et al. (2007), também realizaram estudos em efluente de curtume utilizando eletrodo de ferro como ânodo e alumínio como cátodo, em processo contínuo. Operando os parâmetros densidade de corrente e tempo de eletrólise foi estudado a redução nas concentrações de DQO, DBO, sólidos dissolvidos totais e cromo (Figura 2.17). Foi avaliado também o efeito da densidade de corrente na potência consumida (Figura 2.18).



**Figura 2.17** – Efeito da densidade de corrente na remoção do cromo – relação do efluente (BABU et al., 2007).

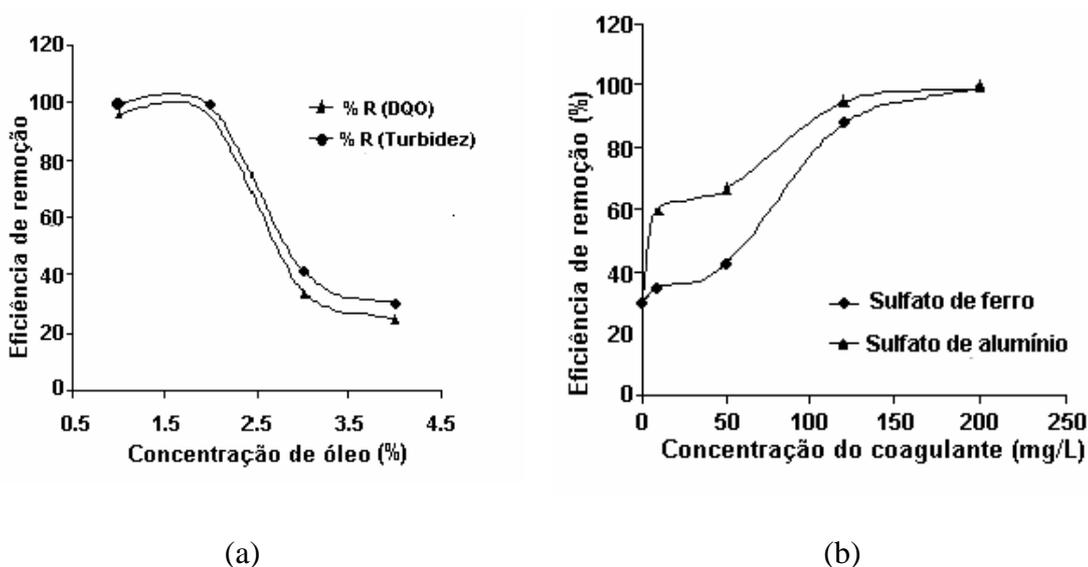


**Figura 2.18** – Efeito da densidade de corrente na potência consumida (BABU et al., 2007).

## 2.2.6 Comparação entre eletro-floculação e tratamento físico-químico convencional

MOSTEFA & TIR (2004) avaliaram a eficiência de remoção de óleo por eletro-flotação, utilizando eletrodos de aço inox, em uma emulsão de óleo de corte contendo 80% de óleo mineral, 10% de surfactantes e 6% de co-surfactantes e 4% de outros aditivos. Os resultados foram comparados àqueles obtidos pela adição de sulfato de ferro hidratado, sulfato de alumínio hidratado e poliacrilamida como agentes floculantes.

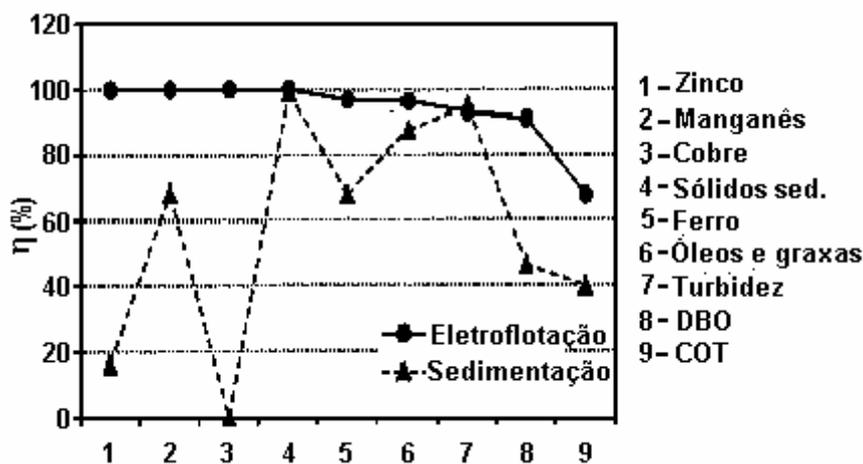
Os resultados mostraram que o tratamento por eletro-flotação é mais efetivo para este tipo de amostra para menores concentrações de óleo, sendo que a adição de agentes floculantes é recomendada para amostras com concentrações de óleo mais elevadas, podendo ser utilizada como etapa de pré-tratamento (Figura 2.19).



**Figura 2.19** – (a) Efeito da concentração de óleo na emulsão na eficiência de remoção pelo tratamento por eletro-floculação. (b) Efeito do agente coagulante na eficiência de redução dos valores de turbidez (MOSTEFA & TIR, 2004).

Em outro estudo foi utilizado o efluente de uma indústria de alimentos contendo óleo, comparando-se a eficiência da eletro-floculação e da sedimentação por dosagem química de sulfato de alumínio comercial e polímero aniônico. A Figura 2.20 apresenta os resultados para a sedimentação e a EF, tendo em vista a eficiência de redução ( $\eta$  (%)) para os parâmetros turbidez,  $\text{DBO}_5$ , óleos e graxas e carbono orgânico total (COT), zinco, manganês, cobre e ferro.

Para esse tipo de efluente a eletro-floculação mostrou-se uma técnica mais eficiente, comparada ao tratamento convencional por sedimentação, com adição de auxiliares de coagulação (CRESPILHO & REZENDE, 2004).



**Figura 2.20** – Eficiência da remoção dos contaminantes para a EF e sedimentação (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### 2.2.7 Comparação entre eletro-floculação e tratamento por lodos ativados

CERQUEIRA (2006), apresentou resultados comparativos de custo e benefício entre processos de tratamento eletrolítico e de lodos ativados.

A Tabela 2.4 mostra uma síntese das informações relevantes sobre os dois processos utilizados em tratamento de esgotos sanitários.

Em termos de consumo de energia e do tempo de retenção hidráulica do processo eletrolítico, o investimento mostra-se significativamente menor que a média associada ao processo de lodos ativados e suas variantes.

Toxicidade provocada por metais pesados e outras substâncias no processo de lodos ativados pode tornar o processo inoperante. No processo eletrolítico, pode ser considerado irrelevante, já que a base de funcionamento do processo é de caráter eletroquímico.

O pH ótimo de operação dos processos de lodos ativados situa-se em torno da neutralidade, podendo variar, entretanto, de 5 a 9, sendo que as variações bruscas podem causar danos ao lodo e, conseqüentemente, ao processo. No processo eletrolítico, o pH pode variar entre 4 e 10, alterando apenas o consumo de energia, ajustando-se facilmente a mudanças bruscas.

Em função de seu pequeno tempo de retenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de áreas menores e reatores compactos, inclusive com características de mobilidade para atendimento a diversas áreas se a planta geradora dos despejos funcionarem por batelada, o que lhe confere grande flexibilidade;

**Tabela 2.4** - Comparação entre o processo eletrolítico e lodos ativados no tratamento de esgotos sanitários.

Fatores	Eletrolítico	Lodos ativados (média)
Investimento%	70	100
Consumo de energia (Kwh m3)	0,15	0,4
Tempo de retenção no reator (h)	0,5	7,5
Toxidez (sensibilidade)	Pouco sensível	Muito sensível
Sensibilidade a mudanças de pH	Baixa	Alta
Flexibilidade (localização / tipo de efluente)	Alta	Baixa
Salinidade elevada	Melhora a eficiência	Muito sensível
Temperatura	Suporta flutuação	Faixa estreita
Volume de lodo úmido (comparativo)	33	100
Remoção de nitrogênio total (%)	65	40
Remoção de fosfatos(%)	99,7	45
Remoção de DBO5%	80	90
Remoção de DQO%	80	90

Ref.: Tabela montada a partir de dados de VON SPERLING (1996), RAMALHO (1991), WIENDL (1985) e LEITÃO & PIRES (1991) – Citados por CERQUEIRA (2006).

Com relação à salinidade, os processos de lodos ativados, baseados na degradação feita por microrganismos, podem ser afetados por correntes de efluente de alta salinidade, enquanto que no processo eletrolítico a salinidade elevada aumenta a condutividade do efluente, melhorando a eficiência do processo;

Quanto à geração de lodo úmido, constata-se que o tratamento eletrolítico gera cerca de 33% do lodo gerado do processo de lodos ativados;

A remoção de nitrogênio total e de fosfatos no processo de lodos ativados é significativamente inferior à do processo eletrolítico;

Com relação à remoção de DBO e DQO, o processo de lodos ativados, em geral, tem maior eficiência de remoção (CERQUEIRA, 2006).

## **2.3 Parâmetros físicos e químicos e determinações SR-TXRF**

### **2.3.1 Parâmetros físicos e químicos**

#### **2.3.1.1 pH**

A medida de pH é uma das mais importantes e freqüentemente utilizada nos testes químicos da água. Praticamente em todas as fases de fornecimento de água e tratamento de águas residuárias, como por exemplo: neutralização, abrandamento precipitação, coagulação, desinfecção e controle de corrosão dependem do pH da água (APHA, 2005).

#### **2.3.1.2 Condutividade elétrica**

Condutividade é uma medida da habilidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica. Esta habilidade depende da presença de íons; de sua concentração total, mobilidade e valência; e da temperatura de medição. Soluções da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos são boas condutoras, mas moléculas de compostos orgânicos que não estão dissociadas em solução aquosa são más condutoras de corrente elétrica (APHA, 2005).

#### **2.3.1.3 Demanda Química de Oxigênio – DQO**

A Demanda Química de Oxigênio é freqüentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuárias.

É definida como a quantidade específica de oxidante que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de seu oxigênio equivalente. Os componentes orgânicos e inorgânicos da amostra são sujeitos à oxidação, mas na maioria dos casos a matéria orgânica predomina e é a de maior interesse (APHA, 2005; HAMMER, 1979).

#### **2.3.1.4 Sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis**

É possível fazer o acompanhamento do tratamento biológico de uma água residuária em suas várias etapas e eficiência através do controle dos teores de Sólidos Totais Fixos e Sólidos Totais Voláteis. Devido à boa correspondência entre matéria orgânica e sólidos totais voláteis de um despejo, a eficiência na remoção daquela pode ser “estimada” pela remoção dos sólidos voláteis (BRAILE & CAVALCANTI).

### **2.3.1.5 Turbidez**

A turbidez na água é causada pela presença de sólidos suspensos e matéria coloidal tais como, silte, matéria orgânica e inorgânica finalmente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos.

A avaliação da claridade da água é muito importante na produção de produtos destinados ao consumo humano e em muitas operações de manufaturamentos (APHA, 2005).

### **2.3.2 Fundamentos da técnica SR-TXRF**

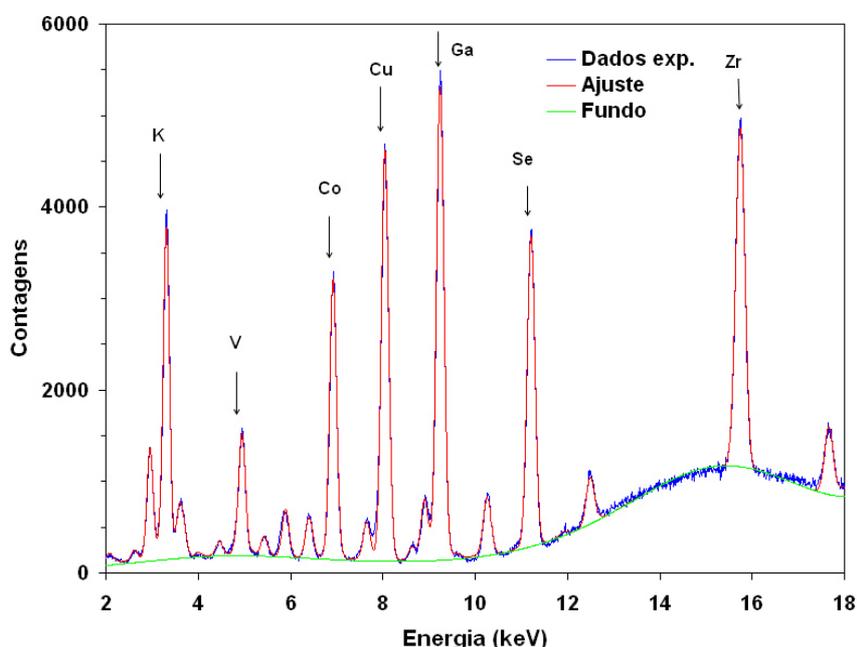
A Fluorescência de raios-X por reflexão total utilizando luz síncrotron – SR-TXRF - é uma técnica multielementar aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia, e vem sendo utilizada em análises ambientais (ar, sedimento, água, sólidos, plantas, etc.) principalmente em análises de água (COSTA et al., 2003)

Segundo QUIÑONES (2007), a radiação síncrotron (bremsstrahlung magnético) é emitida quando um elétron muito rápido, próximo da velocidade da luz, interage com um campo magnético, provocando a mudança de direção desse elétron e exercendo sobre ele uma força (centrípeta) perpendicular tanto à direção em que se move o elétron como à do campo magnético.

Numa facilidade de luz síncrotron, os elétrons acelerados por um canhão de elétrons são injetados dentro de um anel de confinamento no qual eles circulam produzindo a radiação síncrotron, sem ganhar mais energia A radiação síncrotron é emitida tangencialmente ao anel de confinamento eletrônico e captado por linhas de luz localizadas nos vértices do anel. No final de cada linha de luz está a sala experimental onde amostras são colocadas na linha do feixe (QUIÑONES, 2007).

A SR-TXRF é uma técnica baseada na irradiação de amostras por um feixe de raios X primário. Os átomos excitados por este meio emitem raios X secundários que podem ser detectados e registrados num espectro XRF. As linhas espectrais ou picos neste espectro são característicos dos elementos na amostra, de modo que por uma apropriada interpretação do espectro, pode-se extrair informação tanto qualitativa como quantitativa da amostra.

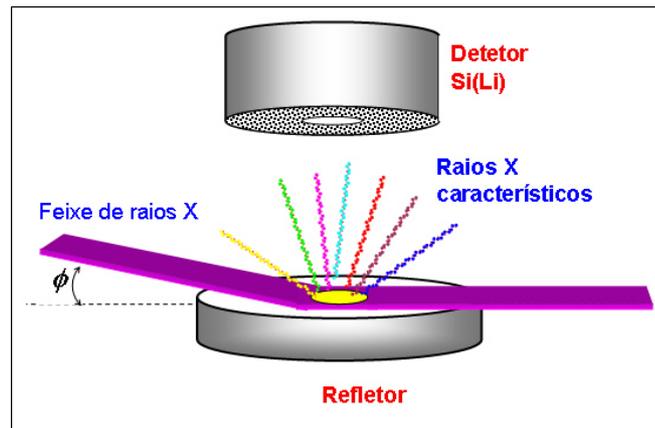
A Figura 2.21, mostra um espectro típico de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, obtido no instrumental instalado na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP (QUIÑONES, 2007).



**Figura 2.21** - Espectro típico SR-TXRF de padrão multielementar para a série K (QUIÑONES, 2007).

Quando raios X incidem sobre um material óticamente plano sob um muito pequeno ângulo de incidência (tipicamente de poucos miliradianos); ou seja, passando rasante sobre a superfície, a reflexão total ocorre. Isto quer dizer que ao invés de penetrar no material, os fótons de raios X somente interagirão com as camadas em nanômetros de material na superfície refletora e logo serão refletidos.

A camada de material que estiver presente na parte superior da superfície refletora será irradiada e interagirá com os raios X primários e os refletidos (Figura 2.22). Desta maneira, os efeitos de espalhamento são minimizados e um melhor pico é obtido reduzindo os limites de detecção (COSTA et al., 2003).



**Figura - 2.22** - Representação esquemática da reflexão total (QUIÑONES, 2007).

Neste caso, a concentração é determinada por meio de uma simples relação entre a intensidade de radiação fluorescente de certo elemento  $i$  e a sensibilidade do sistema.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (2.45)$$

Sendo:  $I_i$  representa a intensidade para as linhas K ou L de raio-X para o elemento  $i$ ;  $C_i$  a concentração e  $S_i$  a sensibilidade para este elemento. (COSTA et al., 2003).

A sensibilidade elementar da técnica TXRF é um parâmetro complicado a se determinar experimentalmente. A flutuação do fluxo de raios X incidentes levaria a erros sistemáticos enormes. O posicionamento do alvo (gota de amostra no centro do refletor) pode variar de uma medida a outra, alterando o ângulo sólido. Outro problema experimental pode ser a não distribuição uniforme dos elementos no alvo. A fim de contornar tais problemas experimentais é necessária a introdução de um padrão interno na amostra aquosa antes de depositar uma gota (5  $\mu$ L) no refletor, de modo que permita corrigir os erros sistemáticos no instrumental (QUIÑONES, 2007).

Este efeito da geometria pode ser corrigido, calculando a intensidade relativa ( $I_{r,i}$ ) para cada elemento em relação ao padrão interno adicionado à amostra. Portanto pode ser escrito como:

$$I_{r,i} = S_{r,i} \cdot C_i \quad (2.46)$$

Sendo:  $S_{r,i}$  é a sensibilidade relativa do sistema (COSTA et al., 2003).

Com o intuito de melhorar a precisão e exatidão da sensibilidade elementar do instrumental, é necessário usar padrões multielementares em várias concentrações e com o maior número de réplicas de cada padrão multielementar. Os elementos padrões são escolhidos de modo a cobrirem uma ampla região de interesse em energia (ou número atômico) para as séries K e L.

Para cada elemento padrão da série: Si, K, V, Co, Cu, Se e Zr, pode-se então construir a relação linear entre o parâmetro resposta e a concentração do padrão de interesse. O fator de proporcionalidade entre a função resposta e a concentração do padrão é a própria sensibilidade do instrumento para o elemento químico de interesse, relativo ao padrão interno (Gálio). A sensibilidade é uma função do número atômico ( $Z$ ) ou da energia da linha espectral principal ( $K\alpha$ ) do elemento químico (QUIÑONES, 2007).

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1 Coleta e preservação das amostras

##### 3.1.1 Coleta dos efluentes

As amostragens para caracterização dos efluentes foram realizadas em três pontos do sistema de tratamento:

- Efluente bruto: efluente não tratado proveniente do processo industrial, coletado no tanque de equalização, antes do tratamento físico-químico.
- Efluente do tratamento físico-químico: resultante da alcalinização do efluente bruto utilizando cal (CaO) até pH próximo de 8,3, adição de agentes coagulantes (sulfato de alumínio e polieletrólitos aniônicos ou catiônicos) e posterior decantação por um tempo aproximado de 3 horas. As condições de decantação foram otimizadas mediante a realização de testes preliminares para determinação das quantidades de coagulantes e polieletrólitos a serem adicionados, devido à variação na quantidade de insumos utilizados durante o processo produtivo, conforme as características da matéria-prima.
- Lagoa de polimento (tratamento biológico): última lagoa do sistema de tratamento de efluentes, uma vez que a indústria estudada não apresentava efluente final.

As amostras utilizadas para caracterização dos efluentes e realização dos experimentos de eletro-floculação foram colhidas em duas amostragens, em dias diferentes, nos pontos acima citados.

Os efluentes brutos, utilizados para realização dos ensaios de eletro-floculação, foram coletados em frascos de polietileno com capacidade de 5 litros (um frasco para cada experimento).

Os efluentes referentes à primeira coleta foram denominados efluentes 1 e da segunda coleta, efluentes 2 (Tabela 4.13).

O efluente bruto da primeira coleta (*efluente bruto 1*) foi utilizado para os testes iniciais (planejamento estatístico) utilizando eletrodos de ferro e alumínio. Esse efluente também foi utilizado nos testes com eletrodo de alumínio com variação do pH inicial do efluente e tempo de eletrólise.

O efluente bruto da segunda coleta (*efluente bruto 2*) foi utilizado para os testes com eletrodo de ferro com variação do pH inicial e o tempo de eletrólise.

### 3.1.2 Preservação das amostras

Todos os efluentes utilizados neste estudo foram preservados segundo os critérios apresentados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Critérios de volume, preservação, acondicionamento e prazo de análise em amostras de efluente.

Parâmetro	Tipo de frasco	Volume Mínimo de amostra (ml)	Preservação	Tempo máximo recomendado para o início da análise
pH	polietileno	50	Não requer (análise imediata)	0,25 horas
Condutividade elétrica	polietileno	500	refrigeração 4 ± 2 °C	48 horas
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	polietileno	100	Adição de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2	7 dias
Sólidos totais (fixos e voláteis)	polietileno	200	refrigeração 4 ± 2 °C	7 dias
Turbidez	polietileno	100	refrigeração 4 ± 2 °C	48 horas
Metais e outros elementos	polietileno	100	Adição de HNO <sub>3</sub> até pH<2	6 meses

Fonte: APHA, 2005; IAP, 2006.

### 3.1.3 Coleta e preservação das amostras tratadas por eletro-floculação.

O efluente resultante do processo de eletro-floculação apresentou após o tratamento três fases distintas no interior do reator: sobrenadante (resultante da flotação dos sólidos), efluente clarificado (localizado entre o sobrenadante e o sedimento) e sedimento.

Para avaliação do processo de eletro-floculação foram utilizadas amostras do efluente clarificado, descartando-se o sobrenadante e o sedimento.

No processo de separação do efluente clarificado uma pequena quantidade

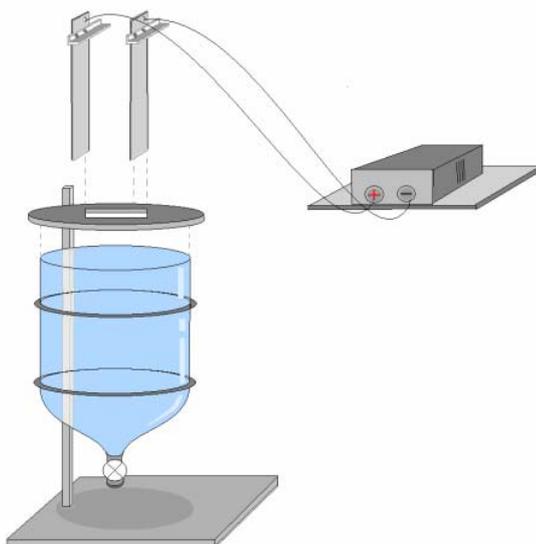
de sólidos do sobrenadante e do sedimento misturaram-se às amostras. Para evitar a interferência desses sólidos na avaliação do processo, as amostras foram decantadas naturalmente por 12 horas em frascos de polietileno com capacidade de 5 litros, tomando-se para análise as alíquotas clarificadas após a decantação.

As amostras separadas para realização das análises foram acondicionadas e preservadas de acordo com os critérios apresentados na Tabela 3.1

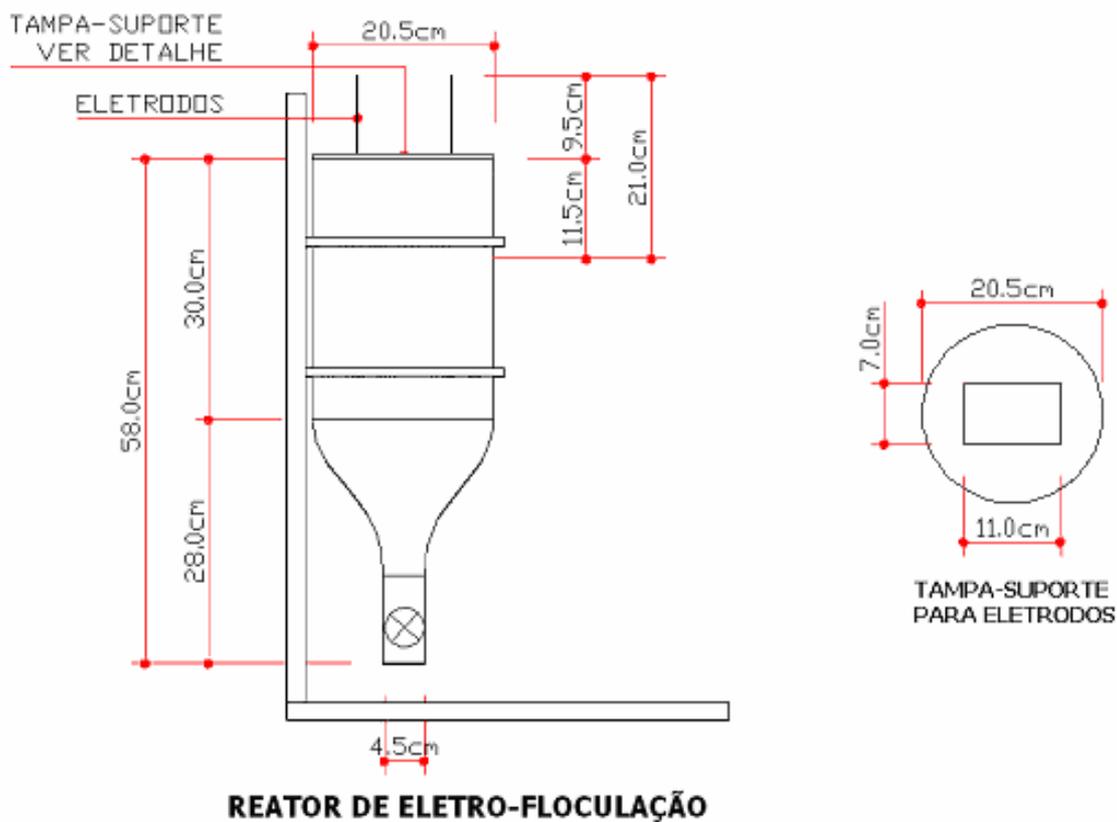
### 3.2 Reator de eletro-floculação

Para realização dos experimentos de eletro-floculação foi utilizado um reator em batelada com altura de 30 cm, diâmetro de 20,5 cm e volume de 8 litros, confeccionado com um garrafão de polietileno. Na base foi acoplada uma válvula esfera e na parte superior uma tampa com suporte para posicionar os eletrodos a distâncias variáveis entre 4 e 11 cm. O recipiente do reator foi fixado na vertical à uma haste com cinta metálica perimetral, como mostrado nas Figuras 3.1 e 3.2.

Utilizou-se uma fonte de alimentação de corrente contínua, Instrutemp DC Power Supply – FA 1030, com carga máxima de 10 A. Os eletrodos constituem-se de duas placas de ferro ou alumínio, altura de 21 cm, largura de 7 cm e espessura de 1,5 mm) com área superficial entre placas de 80,5 cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.1** – Protótipo de reator de eletro-floculação de bancada



**Figura 3.2** – Reator de eletro-floculação de bancada (detalhes).

### 3.3 Reagentes químicos e padrões

Os reagentes químicos e padrões utilizados para realização das análises e preservação das amostras apresentavam as seguintes especificações:

- Parâmetros físicos e químicos: todos os padrões e reagentes utilizados para análise e preservação das amostras apresentavam grau de pureza analítica.
- Determinações de metais e outros elementos (SR-TXRF): padrões mono elementares na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , próprios para uso em AAS (Espectrometria de Absorção Atômica).

### 3.4 Parâmetros e metodologias analíticas

#### 3.4.1 Parâmetros físicos e químicos

Nas determinações analíticas dos parâmetros físicos e químicos: pH, condutividade, Demanda Química de Oxigênio, sólidos totais (fixos e voláteis) e turbidez, as determinações analíticas foram realizadas em duplicata e utilizados os valores médios destas medidas.

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

#### **3.4.1.1 pH**

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil marca Hach modelo Hach one.

Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4, 7 e 9 unidades, dependendo da faixa de leitura requerida pelas amostras.

##### *Princípio do método:*

Uma membrana de fibra de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons  $H^+$ , desenvolve-se nos dois lados da membrana um potencial elétrico proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, o qual é medido em relação a um potencial de referência (eletrodo de Calomelano saturado ou eletrodo de prata/cloreto de prata). Os resultados são expressos em unidades de pH. (IAP, 2007 a; APHA, 2005).

#### **3.4.1.2 Condutividade elétrica**

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando o aparelho condutivímetro digital marca WTW modelo LF 191.

Para calibração do aparelho foi utilizado padrão de cloreto de potássio na concentração 0,01 M, correspondente ao valor de  $1,41 \text{ mS cm}^{-1}$ . A verificação das leituras foi realizada com padrões de cloreto de potássio nas concentrações 0,1 M (equivalente a  $12,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ) e 0,2 M (equivalente a  $24,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ).

*Princípio do método:*

Usualmente é realizada através de medida da resistência entre dois eletrodos de platina, inseridos em uma solução eletrolítica e ligados a uma fonte de eletricidade. A corrente que flui é determinada pela tensão e pela resistência oferecida por parte da solução que fica entre os dois eletrodos. Utiliza-se uma ponte de Wheatstone, na qual uma resistência variável é ajustada de forma que seja igual à resistência da solução desconhecida entre os dois eletrodos de platina de uma célula padronizada (IAP, 2007 b).

É geralmente expressa em  $\mu\text{S cm}^{-1}$  ou  $\text{mS cm}^{-1}$ .

### **3.4.1.3 Demanda Química de Oxigênio – DQO**

Para análise da Demanda Química de Oxigênio utilizou-se o método de refluxo aberto e titulometria.

Paralelamente às amostras foram analisadas amostras padrões de biftalato de potássio, equivalentes a concentrações de 1000, 5000 e 10000  $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente.

*Princípio do método:*

As matérias orgânicas e inorgânicas são oxidadas por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte (dicromato de potássio) em meio de ácido sulfúrico a quente ( $150^\circ\text{C}$ ), em refluxo por duas horas, na presença de um catalisador de sulfato de prata e de sulfato de mercúrio, para eliminação de interferentes de cloretos. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal, usando como indicador o ferroin. A quantidade de matéria oxidável é expressa como equivalente em oxigênio, proporcional a quantidade de dicromato consumido, expresso em  $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  ( APHA, 2005).

Em paralelo é realizada uma prova em branco contendo água destilada e deionizada e submetida às mesmas condições das amostras.

Equação para cálculo da Demanda Química de Oxigênio:

$$DQO (mgO_2L^{-1}) = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 8000}{Volume\ da\ amostra\ (ml)} \quad 3.1$$

Onde:

A = Volume em ml de sulfato ferroso amoniacal utilizado para titulação do branco.

B = Volume em ml de sulfato ferroso amoniacal utilizado para titulação da amostra.

M = Molaridade do sulfato ferroso amoniacal.

8000 = peso equivalente do oxigênio multiplicado por 1000 mL L<sup>-1</sup>.

#### **3.4.1.4 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV)**

A análise dos teores de sólidos foi realizada através do método gravimétrico e os resultados expressos em mg L<sup>-1</sup>.

Padrões de cloreto de sódio (NaCl) em concentrações de 5000, 10000 e 15000 mg L<sup>-1</sup> foram analisados em paralelo às amostras dos efluentes.

*Princípio do método:*

*Sólidos Totais (ST):* Uma porção homogênea de amostra evaporada em um banho de vapor, é seca em estufa a uma temperatura de 105 ± 2 °C. A diferença entre a massa final do recipiente após a evaporação e secagem da amostra (P<sub>2</sub>) e a massa do recipiente vazio (P<sub>1</sub>) representa os sólidos totais (Equação 3.2).

*Sólidos Totais Fixos (STF):* O sólido obtido na determinação do resíduo total é submetido à ignição a 550 ± 20°C. A diferença entre a massa final do recipiente após a calcinação da amostra (P<sub>3</sub>) e a massa do recipiente vazio (P<sub>1</sub>) representa os sólidos totais fixos (Equação 3.3).

*Sólidos Totais Voláteis (STV):* É obtido pela diferença entre sólidos totais e sólidos totais fixos, expressa pela Equação 3.4 (APHA, 2005; HAMMER, 1979).

Equações utilizadas para cálculo do teor de sólidos:

$$ST \text{ (mgL}^{-1}\text{)} = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 1000}{\text{Volume da amostra (ml)}} \quad 3.2$$

$$STF \text{ (mgL}^{-1}\text{)} = \frac{(P_3 - P_1) \cdot 1000}{\text{Volume da amostra (ml)}} \quad 3.3$$

$$STV \text{ (mgL}^{-1}\text{)} = ST \text{ (mgL}^{-1}\text{)} - STF \text{ (mgL}^{-1}\text{)} \quad 3.4$$

Onde:

$P_1$  = massa do recipiente vazio, em gramas.

$P_2$  = massa do recipiente após evaporação da amostra a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , em gramas.

$P_3$  = massa do recipiente após calcinação da amostra a  $550 \pm 20^\circ\text{C}$ , em gramas.

#### 3.4.1.5 Turbidez

Para as determinações de turbidez utilizou-se o aparelho turbidímetro, marca Tecnal modelo TB1000 e o método nefelométrico.

Os resultados foram expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

Padrões diluídos a partir de uma solução de formazina de 4000 NTU, equivalentes a 10, 50 100, 500 e 1000 NTU foram analisados paralelamente às amostras dos efluentes.

##### *Princípio do método:*

A medida de turbidez representa a redução da transparência de uma amostra devido à presença de material em suspensão. Baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra sob condições definidas e a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão, sob as mesmas condições. Uma suspensão de polímero formazina é utilizada como padrão primário de referência (APHA,2005).

### **3.4.2 Medidas de SR-TXRF**

A técnica SR-TXRF foi utilizada para determinação das concentrações dos elementos cromo, cálcio, ferro, potássio e zinco.

Foram realizadas triplicatas analíticas para as amostras e quintuplicatas para os padrões e utilizadas as médias aritméticas dos resultados analíticos.

#### **3.4.2.1 Padrões elementares**

Para obtenção da curva de sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF para raios X da série K, foram preparadas soluções multielementares, a partir de padrões mono elementares, contendo os seguintes elementos: K, V, Co, Ni, Cu, Ga e Se, em concentrações variando de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. Para os elementos Si e Zr variou-se as concentrações entre 10 e 50 mg L<sup>-1</sup>. As diluições das soluções foram realizadas com água Milli-Q.

#### **3.4.2.2 Preparação das amostras**

Para análise de metais e outros elementos utilizando a técnica SR-TXRF tomou-se uma alíquota de 2 mL de cada amostra líquida (antes e após a eletro-floculação) adicionando-se 20 µL de uma solução de 1000 mg Ga L<sup>-1</sup>, como padrão interno, resultando em uma solução com concentração final de 10 mg Ga L<sup>-1</sup>.

Uma alíquota de 5 µL de cada solução (amostra ou padrão), contendo o padrão interno de Gálio, foi pipetada no centro de um disco refletor de acrílico (ϕ 30 mm e 3 mm de espessura), previamente limpo. Secou-se a amostra à temperatura ambiente obtendo-se uma fina camada de resíduo seco sobre a superfície do disco.

#### **3.4.2.3 Instrumentação**

Para determinação das concentrações elementares utilizou-se um espectrômetro de SR-TXRF, instalado na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, SP. A irradiação de amostras na condição de reflexão total foi feita utilizando um feixe poli-cromático de 2

a 20 keV. Na detecção de raios X da amostra foi utilizado um detector HP-Ge, com resolução de 165 eV na linha espectral de Mn-K $\alpha$  e colimador de tântalo. O tempo de irradiação foi fixado em 100 segundos para as amostras e 300 segundos para os padrões.

Para análise dos espectros obtidos foi utilizado o *Software AXIL* (VAN ESPEN et al., 1986)

### **3.5 Experimentos de eletro-floculação**

Os experimentos de eletro-floculação foram realizados utilizando-se eletrodos de ferro ou alumínio, em um prazo máximo de 48 horas após a coleta das amostras.

Para realização dos experimentos de eletro-floculação foi utilizado um volume de 5 litros de efluente bruto.

Os testes de eletro-floculação foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 28°C).

O pH das amostras foi ajustado, quando necessário, às condições estipuladas para realização dos experimentos, utilizando NaOH em concentração 6 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentração 3 M.

#### **3.5.1 Testes preliminares**

##### **3.5.1.1 Planejamento estatístico**

Com o objetivo de minimizar-se o número inicial de experimentos para obtenção dos melhores intervalos de valores para as variáveis referentes ao reator (intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise) e ao efluente (pH inicial), utilizou-se um planejamento estatístico do tipo fatorial fracionário  $2_{IV}^{(4-1)}$ , com triplicata no ponto central (NETO et al., 2003).

Seguindo esse planejamento foram realizados ao todo onze experimentos para cada tipo de eletrodo, de acordo com as condições experimentais apresentadas nas tabelas 3.2 e 3.3:

**Tabela 3.2** – Valores reais e valores codificados dos parâmetros pH: inicial do efluente, intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise utilizados no planejamento estatístico.

Variável Estudada	-1	0	+1
Tempo (min)	10	20	30
Intensidade de Corrente (A)	3,5	4,5	5,5
pH inicial da amostra	5,0	7,0	9,0
Distância entre os eletrodos (cm.)	4,0	7,5	11,0

**Tabela 3.3**—Valores codificados para os parâmetros: pH inicial do efluente, intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise para os ensaios de eletro-floculação.

Número do Ensaio	pH inicial do efluente	Tempo de eletrólise (min.)	Intensidade de Corrente (A)	Distância entre os eletrodos (cm.)
01	-1	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1	+1
03	-1	+1	-1	+1
04	+1	+1	-1	-1
05	-1	-1	+1	+1
06	+1	-1	+1	-1
07	-1	+1	+1	-1
08	+1	+1	+1	+1
09	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

Os ensaios de eletro-floculação foram realizados em seqüência por ordem de sorteio. Os resultados dos referentes aos ensaios preliminares foram avaliados através do pacote estatístico “*Statistica Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc.*” no modo “*experimental design*” para dois níveis de variação, três modos de interação, sendo realizadas análises dos principais efeitos e interações, e de variância.

### 3.5.2 Testes com variação do pH do efluente

Com base nos resultados dos testes preliminares obtidos a partir do tratamento estatístico dos dados, outros testes experimentais foram realizados variando-se os valores de pH inicial do efluente entre 6,5 e 9,0 para eletrodos de ferro e entre 6,0 a 8,5 para eletrodos de alumínio, mantendo fixos a distância entre eletrodos (4,0 cm.), intensidade de corrente (5,5 A) e tempo de eletrólise (30 min.).

### **3.5.3 Testes com variação do tempo de eletrólise**

Foram realizados experimentos com variação do tempo de eletrólise de 15 a 120 minutos para eletrodos de ferro e alumínio, aplicando-se inversão de polaridade a partir de 45 minutos.

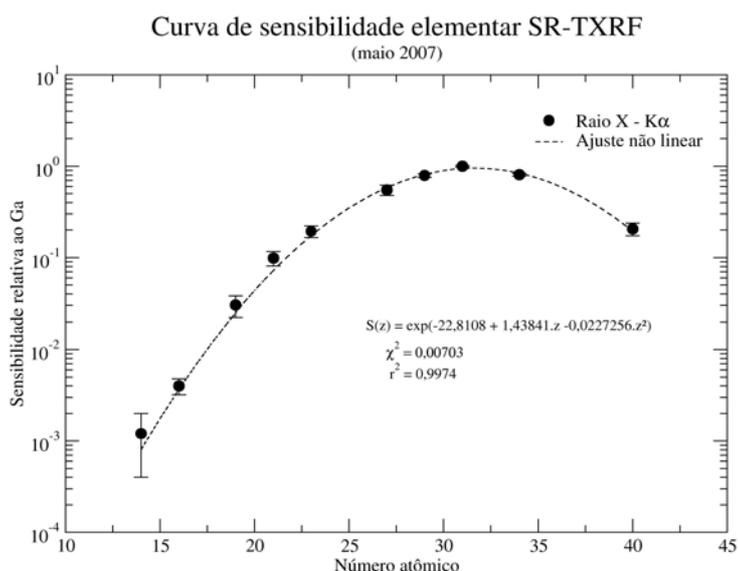
Para realização desses experimentos foi escolhido um pH de 7,5, próximo ao valor de pH do efluente sem tratamento. Quanto aos parâmetros relativos ao reator a intensidade de corrente foi fixada em 5,5 A e a distância entre os eletrodos em 4,0 cm.

## 4. Resultados e discussões

Os resultados médios das determinações analíticas dos padrões de verificação para de parâmetros físicos e químicos, e SR-TXRF apresentaram um erro máximo de 5% em relação ao valor nominal de cada padrão.

### 4.1 Curva de sensibilidade elemental - SR-TXRF

A Figura 4.1 apresenta a curva de sensibilidade elemental em relação ao gálio (Equação 4.1), obtida para as linhas K, utilizada para determinação das concentrações elementares (Equação 4.2) de cromo ( $Z=24$ ), cálcio ( $Z=20$ ), potássio ( $Z=19$ ), ferro ( $Z=26$ ) e zinco ( $Z=30$ ).



**Figura 4.1** – Curva de sensibilidade elemental SR-TXRF obtida para as linhas  $K\alpha$ .

$$S(z) = \exp(-22,8108 + 1,43841z - 0,0227256z^2) \quad (4.1)$$

Sendo;  $S(z)$  é a sensibilidade elemental do equipamento SR-TXRF, relativa ao padrão interno de Gálio e  $Z$  o número atômico do elemento químico.

$$C = \frac{I_z}{I_{Ga}} \frac{C_{Ga}}{\left[ \frac{S_z}{S_{Ga}} \right]} \quad (4.2)$$

Onde:

$I_Z/I_{Ga}$ : a intensidade de radiação fluorescente relativa a cada elemento em relação ao gálio, correspondente a área do pico relativa a esse elemento.

$S_Z/S_{Ga}$ : a sensibilidade instrumental relativa ao padrão interno de gálio.

$C_{Ga}$ : a concentração do padrão interno de gálio (10 mg Ga L<sup>-1</sup>).

## 4.2 Resultados dos testes preliminares

Os dados analíticos dos experimentos de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro e alumínio, realizados de acordo com as condições experimentais apresentadas no planejamento estatístico (Tabelas 3.2 e 3.3) foram introduzidos no programa Statistica (*experimental design*), para obtenção dos parâmetros significativos, principais efeitos e interações, e também modelos de correlação entre as variáveis experimentais e os parâmetros significativos, considerando um intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

Os modelos de correlação entre os parâmetros significativos e as variáveis experimentais, pH inicial da amostra, tempo de eletrólise, intensidade de corrente e distância entre os eletrodos, foram validados através da análise de variância (ANOVA).

Para que o modelo seja considerado válido dentro do intervalo de confiança pré-estabelecido o fator resultante da análise de ANOVA ( $F_{\text{calculado}}$ ) deve ser maior que o fator de *Student* ( $F_{\text{tabelado}}$ ), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos (NETO et al., 2003).

A Equação 4.3 apresenta a série matemática representativa para os modelos de correlação utilizados

$$q = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i p_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n b_{ij} p_i p_j \quad (4.3)$$

Os modelos de correlação demonstram a tendência de variação nas características do efluente tratado por eletro-floculação, verificadas através das análises laboratoriais, em função da variação nas condições experimentais.

#### 4.2.1 Modelos de correlação para o eletrodo de ferro

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados analíticos de caracterização do efluente bruto e dos efluentes tratados por eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro, segundo as condições experimentais estabelecidas pelo planejamento estatístico do tipo fracionário  $2_{IV}^{(4-1)}$  (Tabelas 3.2 e 3.3), variando o pH inicial do efluente, o tempo de eletrólise (t), a intensidade de corrente (i) e a distância entre os eletrodos (d).

**Tabela 4.1** – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário  $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos, utilizando eletrodos de ferro.

Condições experimentais				Parâmetros					
				Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					
pH Inicial	t (min)	i (A)	d (cm)	pH final	Turbidez (NTU)	DQO (O <sub>2</sub> )	Sólidos totais	Sólidos Totais Fixos	Sólidos Totais Voláteis
5	10	3,5	4,0	7,4	50	2436	15467	12675	2792
9	10	3,5	11	8,2	83	2485	11940	9464	2476
5	30	3,5	11	7,8	47	2544	16420	12275	4145
9	30	3,5	4,0	8,5	34	2583	14443	9448	4995
5	10	5,5	11	7,8	52	2633	13769	11382	2387
9	10	5,5	4,0	8,3	42	2760	11284	9519	1765
5	30	5,5	4,0	7,9	23	2583	12177	10074	2103
9	30	5,5	11	9,0	43	2839	11260	9260	2000
7	20	4,5	7,5	8,0	21	2789	11557	9531	2026
7	20	4,5	7,5	8,1	26	2289	11556	9432	2124
7	20	4,5	7,5	8,0	23	2770	11686	9594	2092
Efluente sem tratamento (bruto)				7,6	1016	17618	20498	12817	7681

**Tabela 4.2** - Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário  $2^{(4-1)}$ , e resultados das análises de concentrações elementares, utilizando eletrodos de ferro.

Condições experimentais					Concentração elementar (mg L <sup>-1</sup> )				
pH Inicial	t (min)	i (A)	d (cm)	Tensão (V)	Cr	Ca	K	Zn	Fe
5	10	3,5	4,0	6,7	1,36	459	27	0,54	1,12
9	10	3,5	11	15,6	0,72	83	26	0,06	0,57
5	30	3,5	11	14,0	0,37	172	27	0,08	0,48
9	30	3,5	4,0	7,4	0,43	83	29	0,08	0,66
5	10	5,5	11	21,3	3,06	264	24	0,04	0,70
9	10	5,5	4,0	10,7	0,33	80	30	0,06	0,51
5	30	5,5	4,0	12,4	0,92	207	32	0,06	0,39
9	30	5,5	11	21,9	0,22	36	28	0,05	0,57
7	20	4,5	7,5	14,9	0,74	157	35	0,05	0,74
7	20	4,5	7,5	14,1	1,16	198	33	0,17	0,79
7	20	4,5	7,5	13,5	1,03	117	37	0,06	0,60
Efluente sem tratamento (bruto)					44	372	50	0,4	3,9

O tratamento estatístico dos dados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, correlacionou os dados entre as variáveis experimentais (pH inicial do efluente, distância entre os eletrodos, intensidade de corrente e tempo de eletrólise) e os parâmetros: pH final do efluente tratado, sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), concentrações elementares de cromo, cálcio e tensão aplicada.

Os valores dos coeficientes dos modelos de correlação mostram o comportamento e a influência de cada parâmetro em relação à variação nas condições experimentais.

A Tabela 4.3, a seguir, apresenta os coeficientes de correlação para os modelos obtidos (Equação 4.3) para os eletrodos de ferro e a Tabela 4.4 os resultados da análise de variância para cada modelo.

**Tabela 4.3** – Coeficientes e variáveis experimentais dos modelos obtidos para os parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico  $2_{IV}^{(4-1)}$ , para eletrodos de ferro.

Parâmetro	$a_i$					$b_{ij}$	
	$a_0$	$pH_{inicial}$	$t$	$D$	$I$	$pH_{inicial} \cdot t$	$pH_{i,i}$
pH final	8,10	0,40	0,20	0,09	0,13	NS	NS
Sólidos Totais Fixos	10241	-1089	NS	NS	NS	NS	NS
Sólidos totais voláteis	2628	NS	NS	NS	- 769	NS	NS
Cromo	0,94	-0,50	-0,44	NS	NS	0,34	0,36
Cálcio	169	-102	-48	NS	NS	NS	NS
Tensão	13,9	NS	NS	4,45	2,83	NS	NS

NS – parâmetro estatisticamente não significativo ao nível de confiança considerado.

**Tabela 4.4** – Resultados de análise de variância obtidos para os modelos dos parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico  $2_{IV}^{(4-1)}$ , para os ensaios com eletrodos de ferro.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SQ/GL)	F		Ajuste Dos dados (%)
					Calculado <sup>(b)</sup> ( $QM_R/QM_r$ )	Tabelado* ( <i>student</i> )	
pH <sub>final</sub>	Regressão	1,83	4	0,46			
	Resíduos	0,04	6	0,007	65,70	4,53	99
	Total	1,87	10	1,87			
Sólidos Totais Fixos	Regressão	9493903	1	9493903			
	Resíduos	6190791	9	687866	13,80	5,12	86
	Total	15684694	10				
Sólidos Totais Voláteis	Regressão	4732426	1	4732426			
	Resíduos	5598126	9	622014	7,61	5,12	88
	Total	10330552	10				
Cromo	Regressão	5,50	4	1,38			
	Resíduos	0,78	6	0,13	10,62	4,53	98
	Total	6,28	10				
Cálcio	Regressão	102729	2	51364			
	Resíduos	35682	8	4460	11,52	4,46	97
	Total	138411	10				
Tensão	Regressão	222	2	111			
	Resíduos	7,16	8	0,90	123	4,46	99
	Total	229	10				

(b):  $F_{calculado} = QM_{Regressão} / QM_{resíduos}$

Obs: Os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados dos modelos e adicionados aos resíduos.

\* Fonte : NETO et al., 2003.

O modelo de correlação obtido para o parâmetro pH final do efluente mostra uma dependência deste parâmetro das condições de pH inicial, intensidade de corrente aplicada, distância entre os eletrodos e tempo de eletrólise. Como os coeficientes de correlação são todos positivos, um aumento nessas variáveis é proporcional ao aumento nos valores de pH final do efluente. No entanto os resultados analíticos mostram uma convergência dos valores do pH final, após a eletro-floculação, para uma faixa entre 7,4 e 9,0 unidades em condições experimentais de 5 e 9 unidades, respectivamente.

Para sólidos totais fixos, os coeficientes do modelo de correlação indicam uma redução nas concentrações para esse parâmetro em função de um aumento no pH inicial da amostra.

O modelo obtido para sólidos totais voláteis mostra uma dependência deste parâmetro em função da intensidade de corrente aplicada. Como o coeficiente tem valor negativo, quanto maior o valor da intensidade de corrente, menores os valores de sólidos totais voláteis.

As concentrações dos elementos cromo e cálcio, de acordo com os coeficientes do modelo de correlação, tendem a diminuir em função de um aumento nos valores de pH inicial do efluente. Os modelos de correlação para esses parâmetros mostram também a influência do tempo de eletrólise na eficiência do processo de eletro-floculação, diminuindo os valores das concentrações em função do aumento do tempo de eletrólise.

Os valores de tensão aplicada tendem a aumentar proporcionalmente a intensidade de corrente e a distância entre os eletrodos.

#### **4.2.2 Modelos de correlação para o eletrodo de alumínio**

Para os testes de eletro-floculação realizados com eletrodos de alumínio foram utilizadas as mesmas condições experimentais dos eletrodos de ferro, de acordo com o planejamento estatístico apresentado nas Tabelas 3.2 e 3.3, variando o pH inicial do efluente, o tempo de eletrólise ( $t$ ), a intensidade de corrente ( $i$ ) e a distância entre os eletrodos ( $d$ ).

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados de caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.

**Tabela 4.5** – Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário  $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos, utilizando eletrodos de alumínio.

Condições experimentais				PARÂMETROS					
				Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					
pH Inicial	t (min)	i (A)	d (cm)	pH final	Turbidez (NTU)	DQO (O <sub>2</sub> )	Sólidos Totais	Sólidos Totais Fixos	Sólidos Totais Voláteis
5	10	3,5	4,0	6,8	638	2996	16250	12589	3661
9	10	3,5	11	8,4	62	2927	11753	9497	2256
5	30	3,5	11	7,6	574	2878	14093	11382	2711
9	30	3,5	4,0	8,4	33	2908	11557	9415	2142
5	10	5,5	11	7,7	143	3075	17197	11608	5589
9	10	5,5	4,0	8,2	42	3104	8157	9403	1246
5	30	5,5	4,0	7,4	512	2927	12954	10561	2393
9	30	5,5	11	8,3	34	2917	11456	9453	2003
7	20	4,5	7,5	8,1	36	2859	18506	10484	8022
7	20	4,5	7,5	8,1	51	2829	17961	10045	7916
7	20	4,5	7,5	8,0	35	2112	16152	9740	6412
Efluente sem tratamento (bruto)				7,6	1016	17618	20498	12817	7681

**Tabela 4.6** - Condições experimentais dos ensaios de eletro-floculação, realizados a partir do planejamento estatístico do tipo fracionário  $2_{IV}^{(4-1)}$ , e resultados das análises de concentrações elementares, utilizando eletrodos de alumínio.

Condições experimentais					Concentração elementar (mg L <sup>-1</sup> )				
pH Inicial	t (min)	i (A)	d (cm)	Tensão (V)	Cr	Ca	K	Zn	Fe
5	10	3,5	4	6,3	3,63	567	33	0,05	0,50
9	10	3,5	11	16,5	1,61	74	30	0,08	1,27
5	30	3,5	11	16,0	0,99	212	27	0,06	1,01
9	30	3,5	4	7,5	0,29	57	27	0,06	0,35
5	10	5,5	11	23,0	0,68	272	27	0,03	0,60
9	10	5,5	4	12,8	0,65	59	32	0,02	0,48
5	30	5,5	4	13,7	0,66	285	30	0,01	0,27
9	30	5,5	11	24,5	0,62	61	33	0,04	0,54
7	20	4,5	7,5	15,6	0,78	188	28	0,02	0,86
7	20	4,5	7,5	16,0	0,67	245	36	0,20	1,20
7	20	4,5	7,5	16,8	0,44	194	26	0,09	0,72
Efluente não tratado (bruto)					44	372	50	0,4	3,9

Os dados obtidos para esses experimentos foram submetidos ao tratamento estatístico para obtenção dos modelos de correlação para os parâmetros significativos.

Os modelos de correlação dos parâmetros analíticos em função das condições de realização dos experimentos (Equação 4.3), para os eletrodos de alumínio, estão apresentados na Tabela 4.7 e os resultados da análise de variância na Tabela 4.8.

**Tabela 4.7** – Coeficientes e variáveis experimentais dos modelos obtidos para os parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico  $2_{IV}^{(4-1)}$ , para eletrodos de alumínio.

Parâmetro	$a_i$					$b_{ij}$	
	$a_0$	$pH_{inicial}$	T	d	l	$pH_{inicial.t}$	$pH_{inicial.d}$
pH final	7,91	0,48	NS	NS	NS	NS	NS
Sólidos Totais							
Fixos	10380	-1046	NS	NS	NS	NS	NS
Turbidez	196	-212	NS	NS	NS	NS	NS
Cálcio	202	-135	-44	-44	NS	41	48
Tensão	15,3	NS	NS	4,96	3,46	NS	NS

NS – parâmetro estatisticamente não significativo no nível de confiança considerado.

**Tabela 4.8** – Resultados de análise de variância obtidos para os modelos dos parâmetros significativos ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), de acordo com planejamento estatístico  $2_{IV}^{(4-1)}$ , para eletrodos de alumínio.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SQ/GL)	F		Ajuste dos dados (%)
					Calculado <sup>(b)</sup> ( $QM_R/QM_r$ )	Tabelado* ( <i>student</i> )	
pH <sub>final</sub>	Regressão	1,85	1	1,85	26,43	5,12	96
	Resíduos	0,63	9	0,07			
	Total	2,48	10				
Sólidos Totais Fixos	Regressão	8761298	1	8761298	28,98	5,12	95
	Resíduos	2720544	9	302283			
	Total	11481842	10				
Turbidez	Regressão	359255	1	359255	13,01	5,12	83
	Resíduos	248581	9	27620			
	Total	607836	10				
Cálcio	Regressão	209840	5	41968	14,34	5,05	99
	Resíduos	14632	5	2926			
	Total	224472	10				
Tensão	Regressão	293	2	147	183,75	4,46	98
	Resíduos	6,40	8	0,80			
	Total	299					

(b):  $F_{calculado} = QM_{Regressão} / QM_{resíduos}$

Obs: Os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados dos modelos e adicionados aos resíduos.

\* Fonte: NETO et al., 2003.

Utilizando eletrodos de alumínio foram obtidos modelos de correlação para os parâmetros pH final do efluente, turbidez, concentração de cálcio e tensão aplicada.

Os coeficientes do modelo de correlação (Tabela 4.7) obtidos para o parâmetro pH final, mostram um aumento nos valores deste parâmetro em função de um aumento do pH inicial do efluente, por outro lado, os resultados analíticos mostram convergência dos dados para valores entre 6,8 e 8,4 para experimentos realizados em condições experimentais na faixa entre de 5 e 9 unidades, respectivamente.

Para sólidos totais fixos, turbidez e cálcio os valores negativos dos coeficientes de correlação mostram uma redução nos valores de concentração para estes parâmetros em função de um aumento no pH inicial do efluente (Tabela 4.7).

A concentração de cálcio, segundo a Equação 4.3 e Tabela 4.7, é também influenciada negativamente, ou seja, seu valor diminui em função de um aumento no tempo de eletrólise e da distância entre os eletrodos.

A tensão aplicada, da mesma forma que para os eletrodos de ferro, aumenta proporcionalmente a intensidade de corrente e distância entre os eletrodos.

#### **4.2.3 Considerações**

De maneira geral, os modelos de correlação obtidos para maioria dos parâmetros considerados significativos a um nível de confiança de 95%, tanto para eletrodos de ferro como de alumínio, mostram uma tendência de aumento na eficiência do processo de eletro-floculação em função de um aumento no valor do pH inicial do efluente bruto.

Os modelos de correlação para os parâmetros cromo e cálcio mostram, além da influência do pH, também uma tendência de redução em suas concentrações, em função de um aumento no tempo de eletrólise.

Os modelos de correlação para o parâmetro pH, tanto para eletrodos de ferro como alumínio apresentam todos os coeficientes positivos, mostrando uma tendência de aumento nos valores, proporcionais ao aumento de pH inicial. No entanto os resultados analíticos apresentam valores menores que o pH inicial para os experimentos realizados em pH de 9 unidades, mostrando que os valores para esse parâmetro não aumentam indefinidamente em função do pH inicial do efluente;

é provável a existência de uma faixa de convergência de valores para este parâmetro.

A tensão aplicada apresenta correlação, tanto para eletrodos de ferro como de alumínio, com a distância entre os eletrodos e intensidade de corrente. Um aumento na distância entre placas ou intensidade de corrente aplicada tende a aumentar os valores de tensão. Esse modelo está de acordo com a lei de Ohm onde a tensão aplicada é proporcional à intensidade de corrente. O fator de correlação é influenciado pela resistividade do meio, que depende, entre outros fatores, da distância entre os eletrodos. Desta forma, quanto menor a distância entre os eletrodos menor a tensão aplicada, conseqüentemente menor a potência consumida (Equação 2.31).

A análise estatística dos dados não verificou a influência da variação nas condições experimentais em relação aos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos totais, no processo de eletro-floculação, pois esses parâmetros não foram considerados significativos dentro do nível de confiança estipulado.

É recomendável a realização de experimentos complementares para avaliar, principalmente, a influência do pH inicial do efluente e tempo de eletrólise no processo de eletro-floculação.

### **4.3 Resultados dos testes variando o pH inicial do efluente**

Baseado nos resultados obtidos dos experimentos realizados a partir do planejamento estatístico, foi verificado a necessidade de realização de novos experimentos com variação do pH inicial do efluente. Para aumentar a eficiência do tratamento foi escolhida a máxima corrente dentro das condições experimentais (5,5 A.). De maneira a minimizar o aumento do consumo de energia elétrica, ocasionado pelo aumento da corrente, foi utilizada a mínima distância entre os eletrodos (4 cm.), permitida pelas condições experimentais. O tempo de eletrólise foi fixado em 30 minutos.

Foram realizados ensaios de eletro-floculação, nas condições acima especificadas, para eletrodos de ferro e alumínio.

Embora os modelos de correlação tenham apresentado uma tendência de diminuição nos valores de concentração dos vários parâmetros em função de um

aumento no pH inicial, de forma a não extrapolar em demasia os valores originais do efluente não tratado, o pH inicial do efluente foi variado de 6,5 a 9,0 para eletrodos de ferro e de 6,0 a 8,5 para eletrodos de alumínio.

#### 4.3.1 Testes com eletrodo de ferro

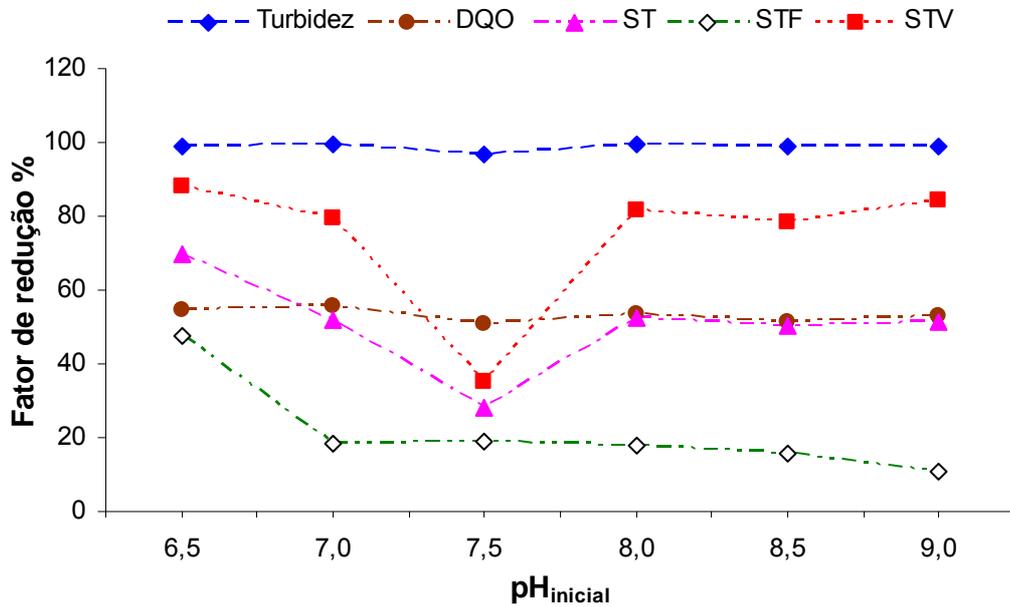
Os resultados obtidos na caracterização do efluente bruto e nos efluentes tratados variando o pH inicial do efluente, nas condições experimentais anteriormente especificadas, utilizando eletrodos de ferro, estão apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9** – Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares determinadas por SR-TXRF obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação do pH inicial, mantendo fixos o tempo de eletrólise (30 min.), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de ferro.

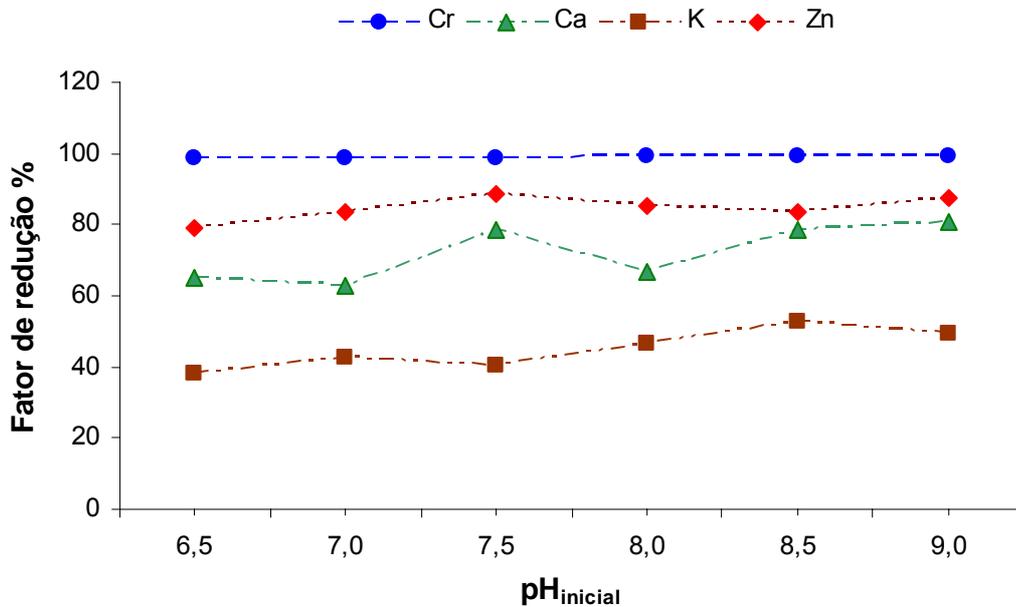
Parâmetros	Efluente tratado						Efluente bruto
	eletrodo de ferro						
pH <sub>inicial</sub>	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	7,8
pH <sub>final</sub>	7,7	7,9	7,9	8,0	8,7	9,3	-
Turbidez (NTU)	12	7,2	29	6,9	8,5	8,2	917
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	21	21	20	20	20	21	21
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	5554	5411	6037	5688	5955	5760	12225
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	12767	20352	30632	20116	21202	20726	42460
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	10030	15598	15528	15774	16180	17102	19164
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	2737	4754	15094	4342	5022	3624	23296
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	0,69	0,64	0,66	0,51	0,44	0,38	50
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	277	297	170	264	170	152	858
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	52	49	51	45	40	43	85
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,11	0,08	0,06	0,08	0,08	0,06	0,50
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	8,9	2,6	3,7	2,5	1,6	1,0	4,4

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os valores percentuais de redução das

concentrações dos parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares em função do pH inicial do efluente, para os experimentos com eletrodos de ferro.



**Figura 4.2** – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.



**Figura 4.3** – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio e zinco em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.

Nesses experimentos, conforme apresentado na Figura 4.2, verifica-se que variando o pH inicial do efluente na faixa entre 6,5 a 9,0, o tratamento por eletro-floculação apresentou alta eficiência na clarificação dos efluentes para todos os valores de pH estudados, pois as reduções percentuais obtidas para o parâmetro turbidez foram quase constantes, em torno de 95%.

Na faixa de pH estudada a redução percentual em relação às concentrações iniciais de sólidos totais variaram de 28% (pH de 7,5) a 70% (pH de 6,5), mantendo reduções na faixa de 50% para o restante dos valores de pH avaliados (Figura 4.2). Como a maioria das reduções percentuais para esse parâmetro permaneceu próxima a 50% e, no entanto, houve grande variação entre as reduções obtidas para os valores de pH de 6,5 e 7,5, os resultados não podem ser conclusivos para este parâmetro nestas faixas de valores, pois pode ter ocorrido interferência devido às condições de homogeneização da amostra no momento da coleta, uma vez que as mesmas foram coletadas em frascos separados.

Para o parâmetro sólidos totais fixos a redução percentual nas concentrações variou de 11% (pH de 9,0) a 48% (pH de 6,5), os demais valores de pH apresentaram reduções próximas a 18% (Figura 4.2).

Os sólidos totais voláteis apresentaram uma redução em torno de 80% para todas as faixas de pH estudadas, com exceção do pH 7,5 que apresentou redução de 38% (Figura 4.2).

Os resultados de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis obtidos para os eletrodos de ferro, mostram que o método de eletro-floculação foi eficiente na remoção de principalmente de matéria orgânica, representada pelos sólidos totais voláteis, que para maioria dos valores de pH apresentou reduções próximas a 80% (Figura 4.2).

A redução na quantidade de matéria orgânica, representada pelo parâmetro demanda química de oxigênio, apresentou valores praticamente constantes, em torno de 50%, em todas as faixas de pH estudadas (Figura 4.2).

O pH final do efluente tratado apresentou valores maiores em relação aos valores iniciais em todos os experimentos.

As concentrações elementares de cromo foram reduzidas cerca de 99% em todas os experimentos realizados (Figura 4.3).

As reduções nas concentrações de zinco variaram de 79% (pH de 6,5) a 89%

(pH de 7,5), apresentando valores superiores a 80% para os outros experimentos realizados (Figura 4.3).

O fator de redução percentual nas concentrações para o parâmetro cálcio variou entre 62% (pH de 7,0) e 81% (pH de 9,0).

O elemento potássio apresentou reduções percentuais nas concentrações entre 38% (pH de 6,5) e 52% (pH de 8,5) conforme mostrado na Figura 4.3.

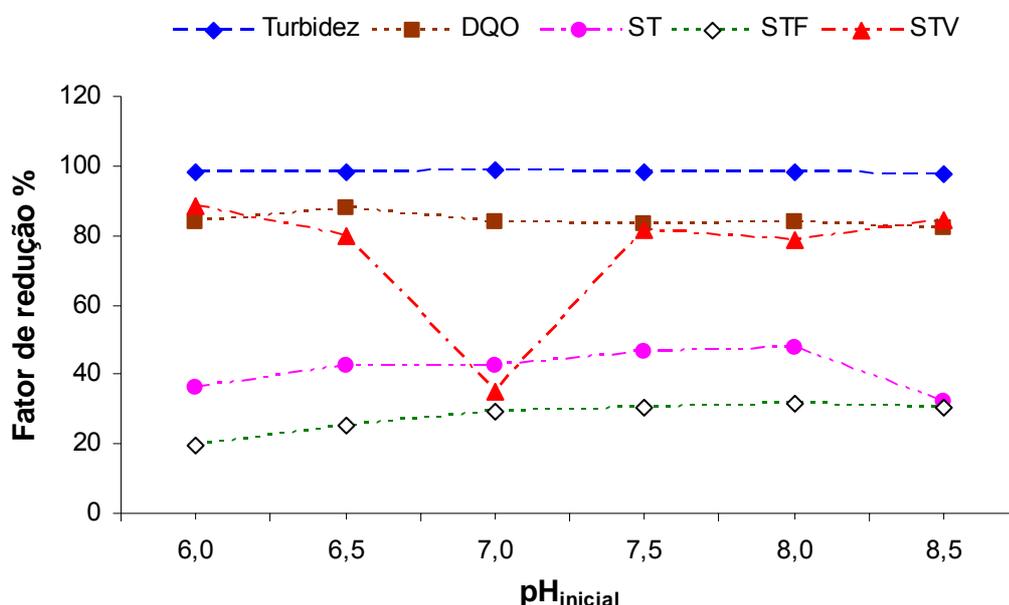
#### 4.3.2 Testes com eletrodo de alumínio

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos na caracterização do efluente bruto e nos efluentes tratados, utilizando eletrodos de alumínio, variando o pH inicial do efluente na faixa de 6,0 a 8,5, e mantendo fixos os valores de intensidade de corrente (5,5 A), distância entre os eletrodos (4 cm.) e tempo de eletrólise (30 min.).

**Tabela 4.10** - Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação do pH inicial, mantendo fixos o tempo de eletrólise (30 min.), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de alumínio.

Parâmetros	Efluente tratado						Efluente bruto
	eletrodo de alumínio						
pH <sub>inicial</sub>	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	7,6
pH <sub>final</sub>	8,0	8,0	8,3	8,4	8,5	8,7	-
Turbidez (NTU)	21	18	13	21	16	23	1016
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	14	14	13	13	14	14	14
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2839	2190	2800	2927	2848	3138	17618
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	13055	11768	11218	11018	10721	13858	20498
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	10316	9598	9091	8924	8756	8912	12817
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	2739	2170	2127	2094	1965	4946	7681
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	1,35	1,19	0,92	0,91	0,49	0,60	44
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	268	147	87	132	174	72	372
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	34	26	29	33	30	32	50
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,08	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,4
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	0,47	0,50	0,48	0,34	0,34	0,38	3,90

Os resultados de redução (%) nos valores de turbidez, demanda química de oxigênio, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função da variação do pH inicial do efluente estão apresentados na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.

Os experimentos realizados utilizando eletrodos de alumínio, também mostraram uma excelente eficiência do tratamento por eletro-floculação na clarificação do efluente. Para maioria dos valores de pH estudados, os fatores de redução nos valores de turbidez foram próximos a 99%.

Sólidos totais apresentaram reduções percentuais nas concentrações iniciais entre 32% (pH de 8,5) e 48% (pH de 8,0).

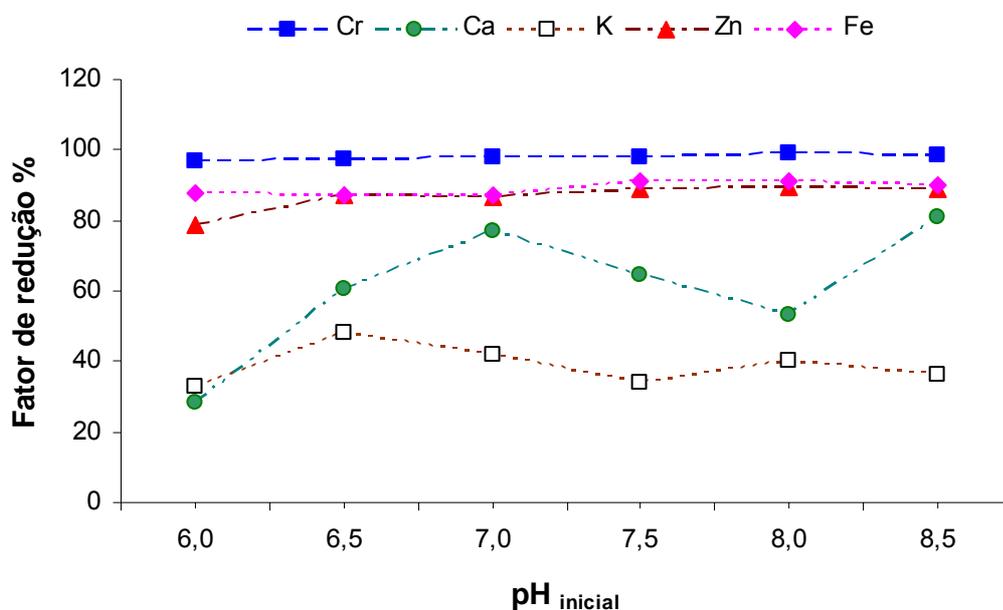
Para os sólidos totais fixos as reduções percentuais estiveram na faixa de 19% (pH de 6,0) a 32% (pH de 8,0), para os demais valores, próximos a 30%.

Sólidos totais voláteis 35% (pH de 7,0) e 88% (pH de 6,0). Os demais valores permaneceram próximos a 80%, mostrando a eficiência deste método para remoção da matéria orgânica.

Da mesma forma o parâmetro demanda química de oxigênio apresentou percentagem de redução nas concentrações iniciais, bem semelhantes às obtidas para os sólidos voláteis, quase constantes, entre 83 e 88%, para os valores de pH

estudados.

A Figura 4.5 apresenta os resultados de redução (%) nas concentrações elementares para cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro em função da variação do pH inicial das amostras para experimentos realizados com eletrodos de alumínio.



**Figura 4.5** - Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro em função da variação do pH inicial do efluente bruto para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.

O processo de eletro-floculação mostrou uma alta eficiência na redução das concentrações de cromo, em torno de 98% em todas as faixas de pH estudados (Figura 4.5).

As concentrações iniciais de cálcio foram reduzidas entre 28% (pH de 6,5) a 81% (pH de 9) e as reduções percentuais de potássio variaram de 33% (pH de 6,0) a 48% (pH de 6,5).

A eletro-floculação nas condições experimentais estipuladas, utilizando eletrodos de alumínio apresentou também uma ótima eficiência na redução das concentrações iniciais dos elementos ferro, a valores próximos a 90 %, e zinco com uma eficiência média de 80% para todos os valores de pH (Figura 4.5).

### 4.3.3 Considerações

Os resultados dos experimentos de eletro-floculação com variação nos valores do pH inicial do efluente bruto, mostram que o processo apresenta uma alta eficiência de remoção na clarificação do efluente, evidenciado pelos resultados de turbidez, tanto para os eletrodos de ferro, como para os eletrodos de alumínio.

A eletro-floculação também foi muito eficiente para redução nas concentrações do elemento cromo, para os dois tipos de eletrodos.

O tratamento propiciou uma boa redução da matéria orgânica evidenciada pelos resultados de sólidos totais voláteis e demanda química de oxigênio.

De maneira geral os resultados mostram para maioria dos parâmetros, pouca influência no aumento da eficiência do processo em função da variação nos valores de pH, este fato pode ser explicado pela característica de alta condutividade do efluente que favorece o processo eletrolítico e torna o processo pouco dependente das condições de pH do meio.

Os resultados não mostram melhor eficiência na redução das concentrações de vários elementos para um determinado valor de pH (resultados pontuais), portanto, é possível utilizar as condições originais de pH do efluente bruto (com pH próximo a 7,5 unidades) para tratamento da amostra pelo processo de eletro-floculação.

#### **4.4 Experimentos de eletro-floculação com variação do tempo de eletrólise**

Os experimentos para verificação da influência do tempo de eletrólise no processo de eletro-floculação, foram realizados para ambos os tipos de eletrodos (Fe/Al) mantendo fixas as variáveis: intensidade de corrente (5,5 A), a distância entre os eletrodos (4 cm) e o pH inicial em 7,5 (próximo ao valor original do efluente bruto). O tempo de eletrólise, nessas condições experimentais, foi variado de 15 a 120 minutos.

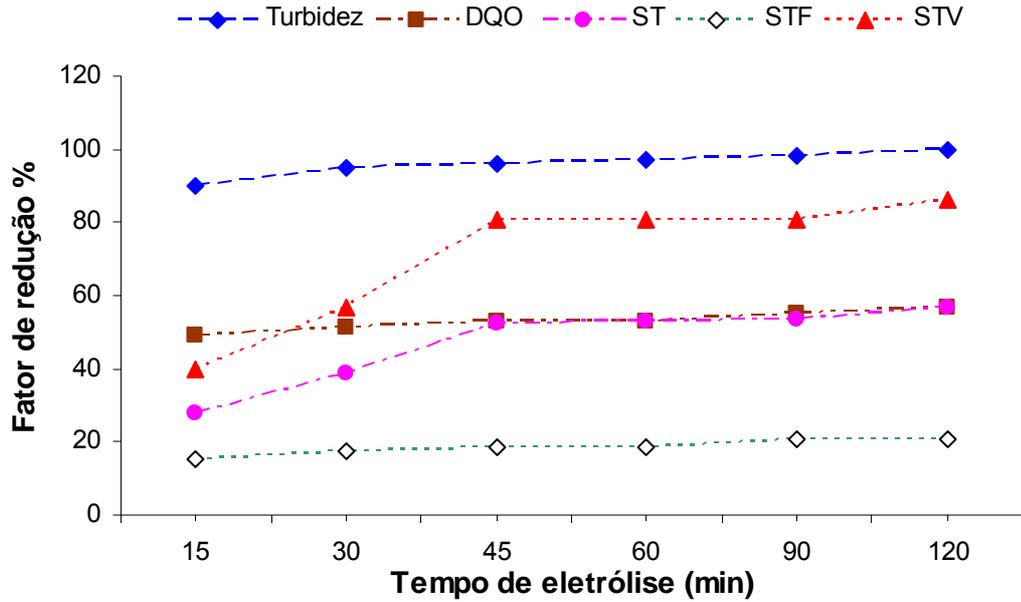
##### **4.4.1 Testes com eletrodo de ferro**

Os resultados obtidos dos experimentos, com variação do tempo de eletrólise para eletrodos de ferro e de caracterização do efluente bruto utilizado na eletro-floculação, estão apresentados na Tabela 4.11.

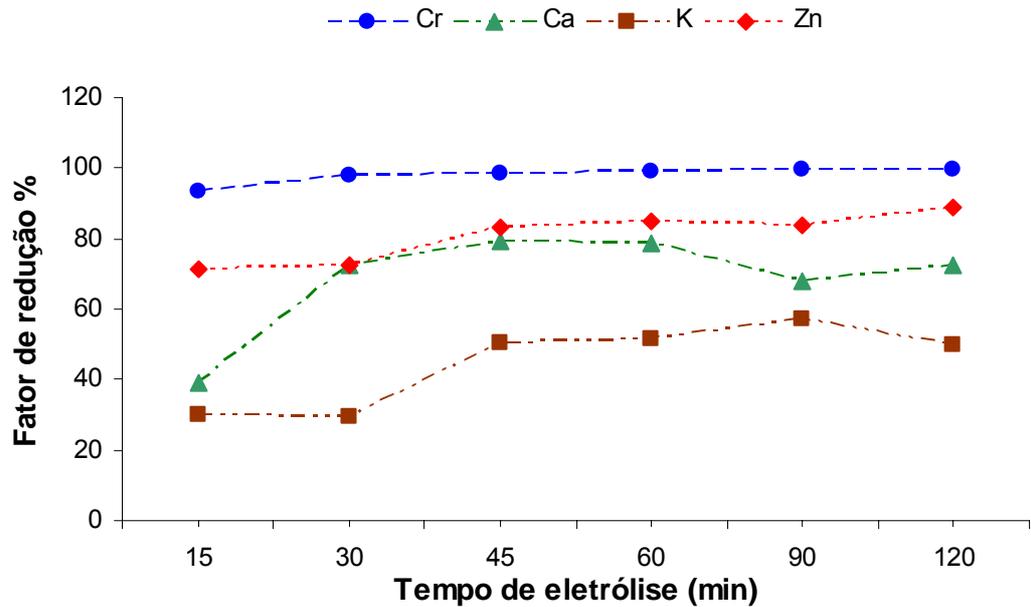
**Tabela 4.11** - Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação no tempo de eletrólise, mantendo fixos o pH inicial do efluente (7,5), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de ferro.

Parâmetros	Efluente Tratado eletrodo de ferro						Efluente bruto
	15	30	45	60	90	120	
Tempo de eletrólise (min)	15	30	45	60	90	120	-
pH <sub>inicial</sub>	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,8
pH <sub>final</sub>	7,8	8,2	8,5	8,6	8,6	9,4	-
Turbidez (NTU)	90	43	38	28	15	1,4	917
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	22	21	21	20	20	19	21
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	6218	5972	5766	5766	5462	5275	12225
SólidosTotais (mg L <sup>-1</sup> )	30701	25900	20125	20062	19691	18349	42460
SólidosTotais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	16257	15864	15600	15626	15231	15173	19164
SólidosTotais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	14444	10036	4525	4436	4460	3176	23296
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	3,23	1,11	0,74	0,42	0,25	0,21	50
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	486	219	164	168	254	220	858
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	60	60	42	41	37	43	85
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,15	0,14	0,09	0,08	0,08	0,06	0,50
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	49	13	13	6,5	4,9	0,9	4,4

Com a utilização de eletrodos de ferro, foi verificado um aumento nos valores de pH de 7,8 a 9,4 e uma redução de DQO de 49 a 56 %. O parâmetro sólidos totais apresentou um redução nos valores entre 28 e 57%, sólidos totais fixos entre 15 e 21% e sólidos totais voláteis em torno de 40 a 86 %. Os valores de turbidez apresentaram redução na faixa de 90 a 99% (Figura 4.6).



**Figura 4.6** – Fator de redução percentual nos valores para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.



**Figura 4.7** – Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio e zinco em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro.

As reduções nas concentrações dos elementos cromo e cálcio, variaram de 93 a 99% e 39 a 79%, respectivamente. O potássio apresentou redução na faixa de 30 a 60% e zinco entre e 71 e 89 % (Figura 4.7).

O consumo médio de energia observado, para o tratamento de 5 litros de efluente, para os testes variando o tempo de eletrólise utilizando eletrodos de ferro foi em torno de  $36.10^{-3}$  kwh equivalente a  $7,26 \text{ KWh m}^{-3}$  de efluente tratado.

#### 4.4.2 Testes com eletrodo de alumínio

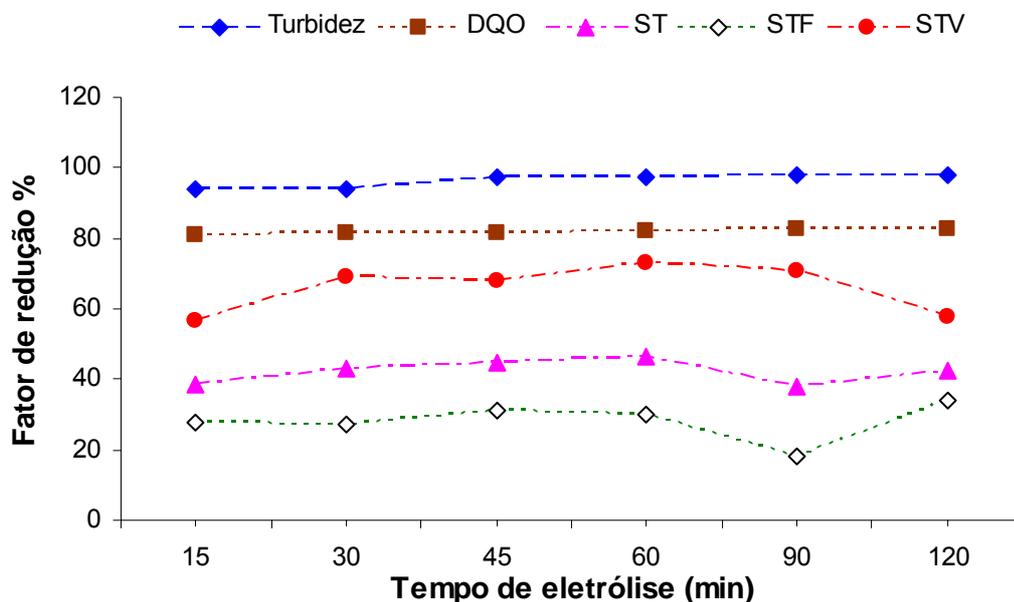
A Tabela 4.12 apresenta os resultados de caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação do tempo de eletrólise de 15 a 120 minutos.

**Tabela 4.12** - Valores de parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares obtidos na caracterização do efluente bruto e efluentes tratados por eletro-floculação com variação no tempo de eletrólise, mantendo fixos o pH inicial do efluente (7,5), intensidade de corrente (5,5 A) e distância entre os eletrodos (4 cm.), utilizando eletrodos de alumínio.

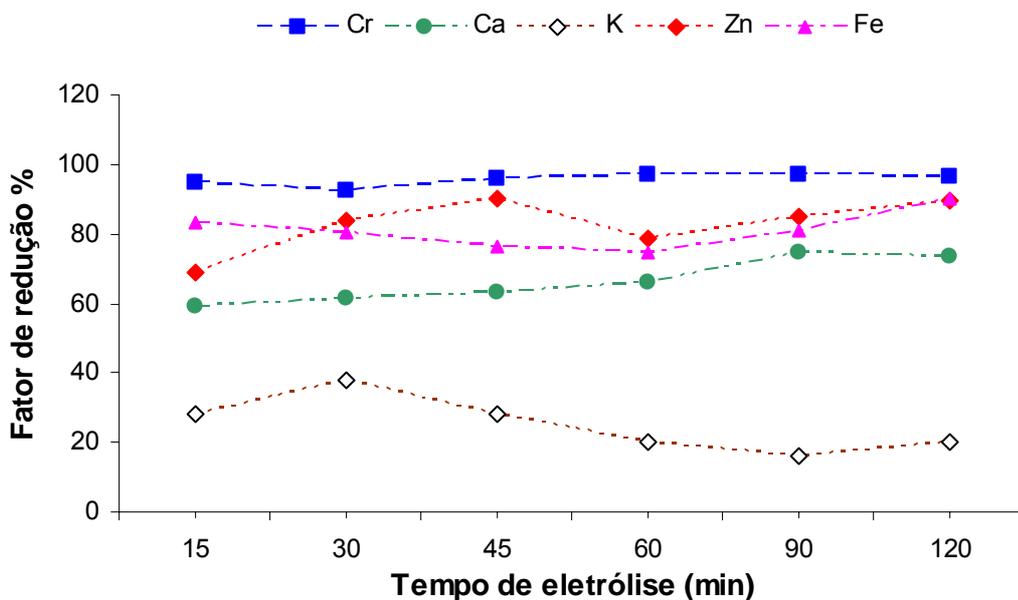
Parâmetros	Efluente Tratado						Efluente bruto
	eletrodo de alumínio						
Tempo de eletrólise (min)	15	30	45	60	90	120	-
pH <sub>inicial</sub>	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6
pH <sub>final</sub>	8,3	8,4	8,4	8,5	8,6	8,7	-
Turbidez (NTU)	64	63	25	27	24	24	1016
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	14	14	14	14	13	13	14
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	3357	3247	3247	3168	3108	3028	17618
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	12625	11675	11350	11012	12726	11749	20498
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	9277	9288	8905	8938	10478	8487	12817
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	3348	2387	2445	2074	2248	3262	7681
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	2,35	3,43	1,89	1,28	1,41	1,58	44
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	152	144	138	127	95	98	372
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	36	31	36	40	42	40	50
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,12	0,06	0,04	0,08	0,06	0,04	0,4
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	0,66	0,77	0,93	0,99	0,75	0,39	3,9

Para testes com eletrodos de alumínio foi observado um aumento no pH inicial de 8,3 a 8,7. Os valores de turbidez foram reduzidos de 94 a 98 %, enquanto

a percentagem de redução de DQO foi acima de 80%. Os sólidos totais apresentaram redução de 40 a 45%, em relação aos valores do efluente bruto não tratado. Sólidos totais fixos foram reduzidos de 38 a 45% e sólidos totais voláteis de 60 a 70%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.8.



**Figura 4.8** – Fator de redução percentual para os parâmetros turbidez, DQO, sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.



**Figura 4.9** - Fator de redução percentual nas concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro em função do tempo de eletrólise para o processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de alumínio.

A concentração do elemento cromo foi reduzida de 92 a 97% e a de cálcio de 59 a 74%. O ferro apresentou redução na suas concentrações na faixa de 74 a 90% e o zinco de 69 a 90% (Figura 4.9).

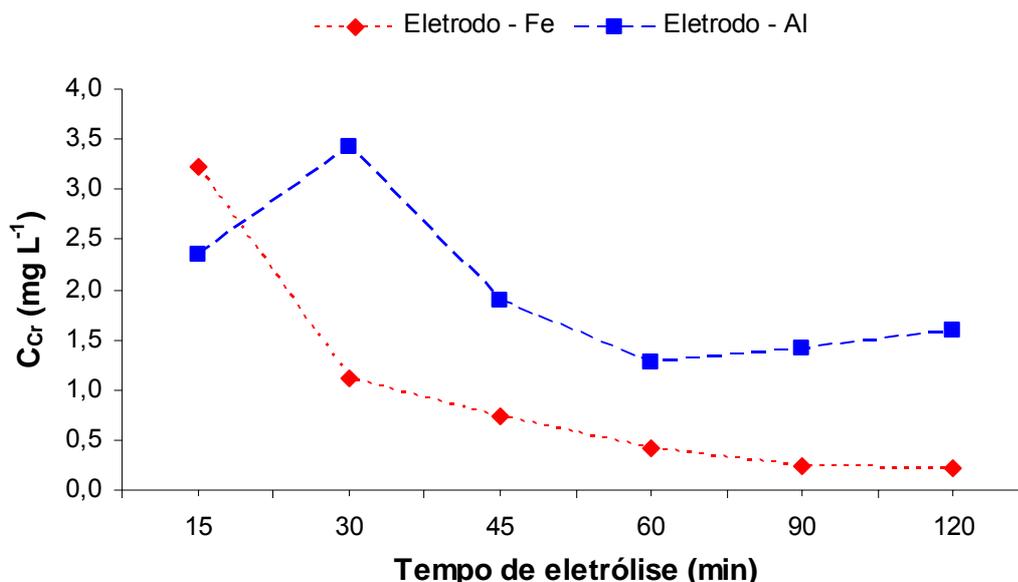
Para eletrodos de alumínio o consumo de energia observado para tratamento de 5 litros de efluente foi em média  $59.10^{-3}$  kwh equivalente a 12 KWh  $m^{-3}$  de efluente tratado.

#### **4.4.3 Resultados comparativos entre eletrodos de ferro e alumínio**

Para eletrodos de ferro, tempos de eletrólise de 30 a 45 min foram suficientes para alcançar (para maioria dos parâmetros) a redução máxima nas concentrações, permitida nas condições do processo de tratamento (Figuras 4.6 e 4.7), enquanto que para eletrodos de alumínio tempos de eletrólise de 15 a 30 minutos foram suficientes para alcançar a redução máxima nas concentrações dos parâmetros, como mostrado nas Figuras 4.8 e 4.9.

O elemento cromo, que apresentou variações percentuais nas concentrações sempre acima de 92%, embora esta variação tenha sido pequena para tempos de eletrólise entre 15 e 120 min., apresentou uma redução significativa em termos de concentração, principalmente quando foram utilizados eletrodos de ferro (Figura 4.10); para tempos de eletrólise de aproximadamente 60 minutos as concentrações foram reduzidas abaixo dos limites recomendados pela legislação ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Para o tempo de eletrólise de 30 minutos foi observado um aumento na concentração de cromo quando foi utilizado eletrodo de alumínio. Esse aumento provavelmente ocorreu em função das condições de homogeneização do efluente no momento da coleta, uma vez que os efluentes utilizados para os testes foram coletados diretamente na saída do processo industrial e em frascos separados. A incerteza máxima nas medições para o cromo nestes experimentos foi de 4,9% quando foi utilizado eletrodos de alumínio, e 3,6% para eletrodos de ferro.

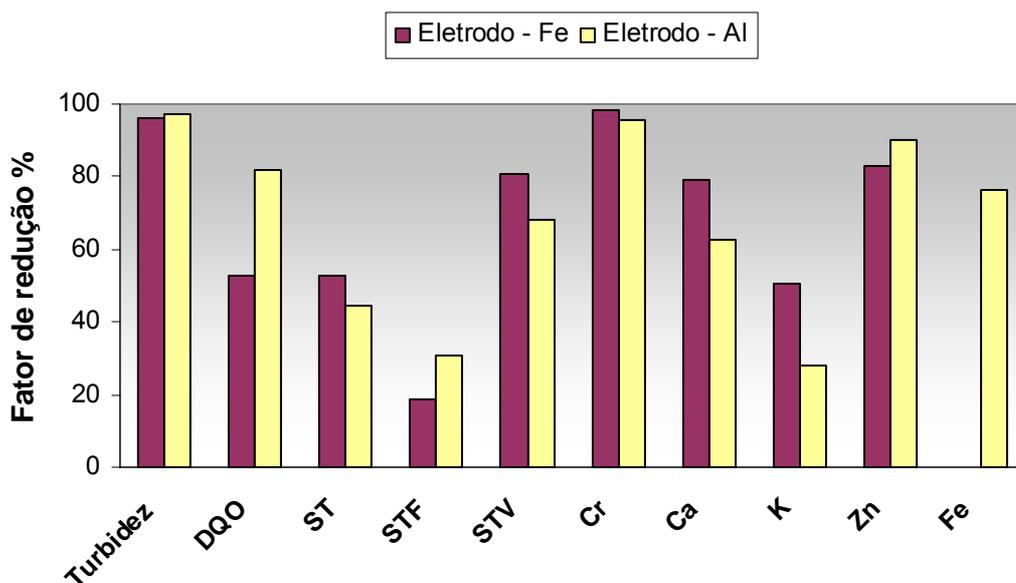


**Figura 4.10** - Valores médios de concentração de cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função do tempo de eletrólise (min.), para eletrodos de Fe e Al, obtido pela técnica SR-TXRF.

A Figura 4.11 apresenta os resultados percentuais comparativos de redução nas concentrações dos parâmetros físico-químicos e concentrações elementares para experimentos realizados com eletrodos de ferro e alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos.

Os resultados mostraram uma ótima eficiência na redução dos valores de turbidez, cromo e zinco (superior a 85%), tanto para os eletrodos de ferro quanto para os eletrodos de alumínio. O eletrodo de alumínio apresentou grande eficiência na redução das concentrações de ferro (próximo a 80%). Apresentou também maior eficiência na redução nos valores da DQO (80%) em comparação com os experimentos utilizando de ferro (50%).

Os eletrodos de ferro apresentaram maior eficiência na redução das concentrações de sólidos totais, cálcio e potássio, enquanto os eletrodos de alumínio demonstraram maior eficiência na redução de zinco. No entanto estas diferenças não ultrapassaram os valores percentuais de 15%.



**Figura 4.11** - Comparação da eficiência do processo de eletro-floculação entre eletrodos de ferro e alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos.

#### 4.5 Resultados da caracterização dos efluentes / tratamento convencional

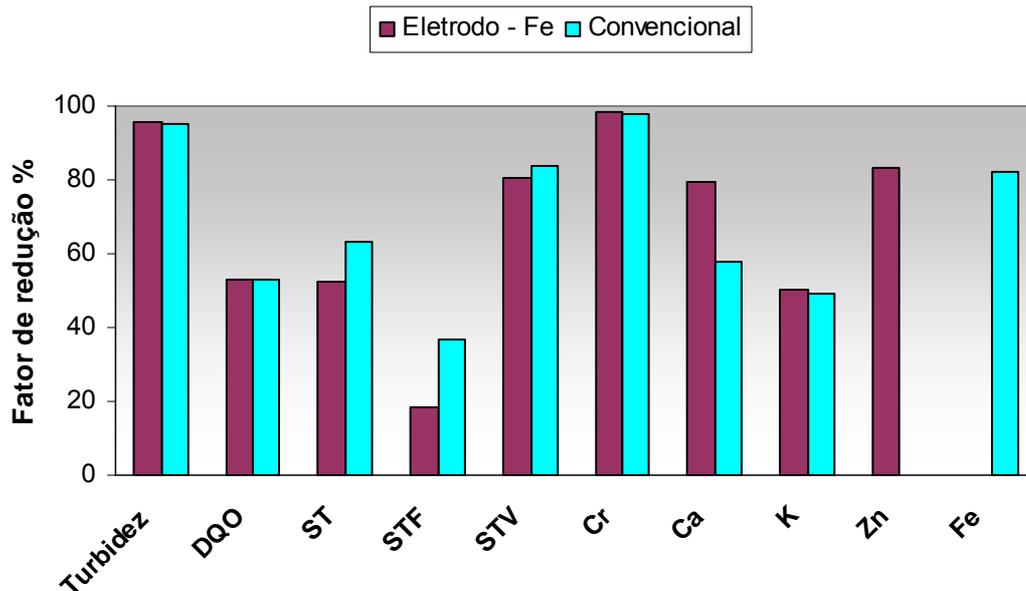
A Tabela 4.13 apresenta os resultados analíticos de caracterização dos efluentes brutos, clarificados e da última lagoa de tratamento do sistema através do método convencional, para os parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares de cromo, cálcio, potássio, zinco e ferro detectados através da técnica SR-TXRF.

**Tabela 4.13** - Caracterização dos efluentes brutos, clarificados e da última lagoa do sistema de tratamento.

Parâmetro	Efluentes 1			Efluentes 2		
	Bruto	Clarificado	Lagoa	Bruto	Clarificado	Lagoa
pH	7,6	8,5	7,8	7,8	6,8	7,6
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	14,2	12,1	12,0	21,1	15,4	12,2
Turbidez (NTU)	1016	60	371	917	44	85
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	17618	7949	1365	12225	5717	875
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	20498	16206	11827	42460	15760	10254
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	12817	13212	10476	19164	12061	9069
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	7681	2994	1351	23296	3699	1185
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	44	0,4	0,3	50	1,0	0,3
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	372	368	175	858	364	177
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	50	42	35	85	43	34
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,4	0,1	0,4	0,5	0,7	0,2
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	3,9	0,7	0,8	4,4	0,8	1,0

#### 4.6 Comparação entre eletro-floculação e tratamento convencional

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os resultados comparativos de eficiência de redução nas concentrações dos parâmetros físicos e químicos e concentrações elementares utilizando eletrodos de ferro e alumínio, respectivamente, em relação ao tratamento físico-químico convencional pela adição de agentes coagulantes e floculantes, seguido de decantação.

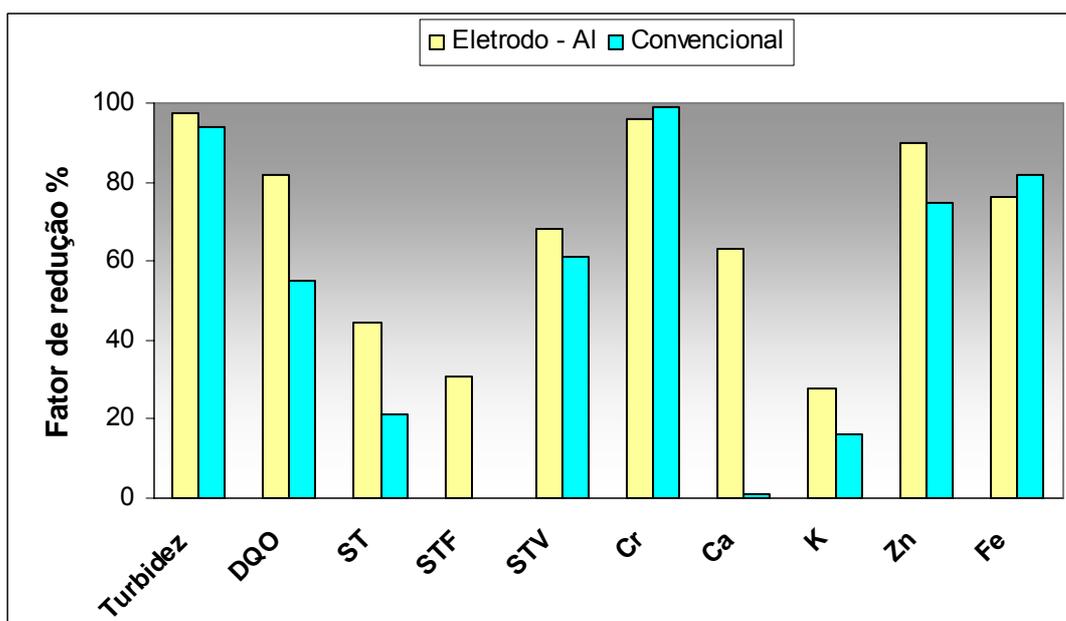


**Figura 4.12** – Comparação entre eficiência do processo de eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro, para um tempo de eletrólise de 45 minutos, e o tratamento convencional por coagulação/floculação.

Comparando o tratamento físico-químico convencional aos resultados obtidos pelo processo de eletro-floculação, utilizando eletrodos de ferro e tempo de eletrólise de 45 minutos (Figura 4.12), foi verificada uma eficiência de redução acima de 95% para os parâmetros turbidez e cromo, para ambos os métodos. As concentrações de sólidos totais voláteis apresentaram valores de reduções com pouca diferença percentual, em torno de 85% para os dois métodos.

O tratamento dos efluentes por eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro é superior na redução das concentrações de cálcio (15%). Para o efluente resultante do tratamento físico-químico convencional não foi observado reduções nas concentrações de zinco, mas utilizando eletrodos de ferro a redução percentual nas concentrações para 45 min. de eletrólise ficou em torno de 80%.

Ambos os processos de tratamento apresentam rendimentos equivalentes na redução dos valores de DQO, próximos a 50%, por outro lado, o tratamento físico-químico convencional é superior na redução das concentrações de sólidos totais (em torno de 10%), sólidos totais fixos (15%) e ferro, que alcançou reduções nos valores percentuais relativos à concentração de aproximadamente 80% (Figura 4.12).



**Figura 4.13** - Comparação entre eficiência do processo de eletro-floculação utilizando eletrodos de alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos, e o tratamento convencional por coagulação/floculação.

Os resultados comparativos da eletro-floculação utilizando eletrodos de alumínio, para um tempo de eletrólise de 45 minutos e o tratamento físico-químico convencional, apresentados na Figura 4.13, mostram que os dois métodos são muito eficientes para reduzir os valores de turbidez e cromo, acima de 94%. O processo de tratamento por eletro-floculação, para esse tipo de eletrodo é superior na eficiência de tratamento do efluente em relação aos parâmetros DQO (30%), sólidos totais (15%), sólidos totais voláteis (apenas 5%), cálcio (60%), potássio (10%) e zinco (10%). Não foi observado, para o método convencional, redução nas concentrações de sólidos totais fixos, porém a eletro-floculação apresentou reduções percentuais superiores a 30%.

De maneira geral, os resultados percentuais da eficiência de tratamento de efluente de curtume, com utilização de eletrodos alumínio apresentaram resultados superiores e em alguns casos, equivalentes ao tratamento físico-químico convencional.

A Figura 4.14 apresenta o aspecto visual do efluente bruto submetido ao processo de eletro-floculação, efluente clarificado pelo tratamento físico-químico convencional e efluentes tratados por eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro e alumínio para um tempo de eletrólise de 30 minutos.



**Figura 4.14** - Da esquerda para direita: efluente bruto, clarificado pelo tratamento convencional, efluente tratado por eletro-floculação utilizando eletrodos de ferro e alumínio, respectivamente, para um tempo de eletrólise de 30 minutos.

Os custos para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluentes pela técnica de eletro-floculação, para tempos de eletrólise variando de 15 a 45 minutos, utilizando eletrodos de ferro e alumínio, considerando o consumo de energia elétrica e o desgaste dos eletrodos em relação ao preço dos insumos utilizados para tratamento físico-químico convencional, através da utilização agentes estão apresentados na Tabela 4.14.

**Tabela 4.14** – Custo do tratamento por eletro-floculação (\$/m<sup>3</sup>) para eletrodos de ferro, alumínio e tratamento físico-químico convencional.

Tempo de eletrólise (min.)	Eletrodo de Fe (USD m <sup>-3</sup> )*	Eletrodo de Al (USD m <sup>-3</sup> )*	Convencional (USD m <sup>-3</sup> )**
15	0,90	1,73	3,55
30	1,80	3,46	
45	2,70	5,18	

\*: custo de energia elétrica e dos eletrodos.

\*\* : custo dos produtos químicos coagulantes e floculantes utilizados para o tratamento.

Os custos do tratamento por eletro-floculação podem ser ainda minimizados pelo aumento da eficiência, pela variação na disposição e número de eletrodos e também, principalmente para módulos compactos, utilização de fontes alternativas para o fornecimento de energia elétrica.

## 5. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de aplicação da técnica de eletro-floculação para tratamento de efluentes curtume, utilizando eletrodos de ferro e alumínio.

Para verificar as melhores condições de tratamento, nas condições experimentais, foram consideradas as seguintes variáveis: intensidade de corrente, tempo de eletrólise e distância entre os eletrodos e pH inicial do efluente bruto.

Os efluentes de curtume estudados apresentam uma condutividade elevada favorecendo a condução de corrente elétrica e conseqüentemente o processo de tratamento por eletro-floculação, diminuindo a influência do pH inicial dos efluentes na eficiência de tratamento.

Por outro lado, altos valores de condutividade conferem aos efluentes concentrações elevadas de sólidos dissolvidos, que são de difícil remoção.

Nestas condições, as variáveis que mais influenciam o processo de tratamento são àquelas relacionadas às condições de operação do reator, principalmente a intensidade de corrente e a distância entre os eletrodos. Fato este, confirmado pelo tratamento estatístico dos dados, sendo que essas duas variáveis influenciam diretamente a potência consumida.

Tempos relativamente baixos de eletrólise (30 min.) foram suficientes para alcançar a eficiência máxima permitida pelo processo em função das condições experimentais, tanto para eletrodos de ferro quanto de alumínio.

Em relação ao material empregado, ambos os tipos de eletrodos mostraram ser eficientes no tratamento de efluentes de curtume. Os resultados comparativos mostram altos valores de eficiência na redução de turbidez, do cromo e do zinco para os dois tipos de eletrodos utilizados. No entanto, o tratamento com eletrodo de alumínio é mais eficiente para redução das concentrações elementares de zinco, enquanto que o tratamento utilizando eletrodos de ferro, é mais eficiente na redução das concentrações de sólidos totais, de cálcio e de potássio.

Comparando a técnica da eletro-floculação com o tratamento convencional pela adição de agentes coagulantes e floculantes verifica-se que a eletro-floculação apresenta vantagem em relação a essa técnica, mostrando ser mais eficiente na redução das concentrações de cálcio e zinco comparada a eletrodos de ferro e

DQO, sólidos totais, sólidos totais voláteis, cálcio, potássio e zinco em relação aos eletrodos de alumínio.

De maneira geral o tratamento utilizando eletrodos de alumínio, quando comparado ao efluente clarificado pelo tratamento convencional apresentou maior eficiência.

Mediante esses fatos conclui-se que a técnica de eletro-floculação possui um grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes de curtume. Devido principalmente às características de condutividade elevada do efluente, que confere ao processo uma independência das condições de pH inicial, permitindo uma maior flexibilidade em relação as variações nas características iniciais do efluente.

A técnica é muito eficaz na redução das concentrações de metais, principalmente o cromo e mostra ainda, uma boa eficiência na redução da DQO, principalmente quando são utilizados eletrodos de alumínio. Apresenta também uma grande vantagem devido ao baixo consumo de energia elétrica para tratamento dos efluentes.

## **5.1 Sugestões**

Os resultados obtidos para o tratamento de efluentes de curtume pela técnica da eletro-floculação nos permitem afirmar que todos os objetivos deste trabalho foram atingidos. No entanto, a eletro-floculação apresenta inúmeras variáveis que podem influenciar o processo.

Trabalhos complementares utilizando reatores de fluxo contínuo e com diferentes arranjos e formas de eletrodos seriam de grande interesse, bem como a avaliação dos processos envolvidos na decantação e flotação dos flocos formados.

## 6. Referências bibliográficas

- ATES, E.; ORHON, D.; TUNAY, O. **Characterization of tannery wastewaters for treatment** – select case studies. *Water Science and Technology*, n.36, p. 217 – 223, 1997.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA. 2005.
- BABU, R. R.; BHADRINARAYANA, N. S.; BEGUM, K. M. M.; ANANTHARAMAN, N. **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**. *Jornal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, n. 42, p. 201 – 206, 2007.
- BARBOSA, B. **A natureza contra ataca**. *Revista Veja on-line*, edição 1696 de 16 de abril de 2001. Disponível em < [www.worldwatch.org.br/veja\\_natu\\_cotrataca.htm](http://www.worldwatch.org.br/veja_natu_cotrataca.htm) >. Acesso em: 02 out. 2007.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A., **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB – São Paulo, 1ª Ed., 751 p., 1979.
- CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; KOHLER, H. M., **The removal of zinc from liquid streams by electroflotation**. *Minerals Engineering*, n. 19, p. 1388-1392, 2006.
- CERQUEIRA, A. A., **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado).
- CHEN, G., **Electrochemical technologies in wastewater treatment**. *Separation and purification Technology*, n. 38, p. 11-41, 2004.
- CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. SENAI-RS, Porto Alegre, 1994.
- COSTA, A. C. M.; MOREIRA, S.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O., **Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation**. *Spectrochimica Acta. part B* p. 2199-2204, 2003.
- CRESPILHO, F. N., REZENDE, M.O.O., **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**, Editora Rima, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004.
- CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O., **Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. *Química Nova*, vol 27, n 3, p. 387-392, 2004.
- DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; PINTO, A. C.; PASSINO, R. **Combinaded chemical and biological degradation of tannery wastewater by periodic submerged filter (SBBR)**. *Water Research* vol 36, p. 2205-2214, 2002.
- DROSTE, R. L., **Theory and practice of water and wastewater treatment**. John Wiley & Sons, Inc. USA, 789 p. 1997.

- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H., **New bipolar electrocoagulation – electroflotation process for the treatment of laundry wastewater.** Separation and Purification Technology, n 36, p. 33-39, 2004.
- GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEN, G., **Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter.** Separation and Purification Technology, n 43, p. 117-123, 2005.
- HAMMER, M. J., **Sistemas de abastecimento de água e esgoto.** Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 1ªEd., 563p, 1979.
- HOSNY, A. Y., **Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique.** Separation Technology, n. 6, p. 9-17, 1996.
- INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **PT172-DAA: Coleta de amostras em efluentes líquidos.** Rev. 12. Curitiba. 2006.
- INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ a. **P325-PAN: Determinação de pH.** Rev. 00. Curitiba. 2007
- \_\_\_\_\_ b. **P326-PAN: Determinação de condutividade e salinidade.** Rev. 00. Curitiba. 2007
- JOST, P. T., **Tratamento de efluentes de curtume.** CNI, Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria, Rio de Janeiro – RJ, 1ª Ed., 181 p, 1990.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L., **Electrocoagulation (EC): science and applications.** Journal of Hazardous Materials, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L., **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, v. B114, p. 199-210, 2004.
- MOSTEFA, N. M.; TIR, M., **Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions.** Desalination, v. 161, p. 115-121, 2004.
- MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S., a, **Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation.** Separation and Purification Technology, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.
- \_\_\_\_\_ b, **Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation.** Journal of Hazardous Materials, v. B 109, p. 37-44, 2004.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Editora Unicamp, Campinas. 2ª ed., 339 p., 2003.
- NOVAES, W. **A água está pedindo muita urgência.** O estado de São Paulo, 06 de out. 2006. Disponível em:  
<<http://www.valeverde.org.br/html/clipp2.php?id=6732&categoria=%C3%81qua>>.  
Acesso em 10 nov. 2007.
- PACHECO, J. W. F.; **Curtumes – São Paulo –SP, CETESB, 2005. 76 p. (1 CD): il.; 30 cm. – (Série P + L), 2005.**

- PARANÁ (PR), SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (SEMA). **Manual de controle de poluição hídrica em curtumes**. Curitiba: IAP-GTZ, 1997.
- POON, C. P. C., **Electroflotation for groundwater decontamination**. Journal of Hazardous Materials, v. 550, p. 159-170, 1997.
- QUIÑONES, F. R. E.; **Estudo da bioacumulação de cromo pelas macrófitas aquáticas salvinia auriculata, pistia stratiotes e eichornia crassipes, usando técnicas espectrofotométricas de raios x**. Toledo. PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007.
- REBOUÇAS, A., **Água e desenvolvimento rural**. Estudos Avançados n.15, p. 327-344, 2001.
- SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S., **The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater**. Chemosphere, n. 64, p. 393-399, 2006.
- SÃO PAULO (SP), CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Nota técnica sobre tecnologia de controle: curtumes – NT 14**, 1989.
- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. **Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater**. Chemical Engineering Science, v. 58, p. 987-993, 2003.
- SILVA, A. L. C., **Processo eletrolítico: Uma alternativa para o tratamento de águas residuárias**. 2002, 60f. Monografia de Especialização em Química Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SURESH, V.; KANTHIMATHI, M.; THANIKAIVELAN, P.; RAO, J.; J.R. and NAIR, B. U. **An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing**. Journal of Cleaner Production 9, p. 483-491, 2001.
- TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G., **Eletroflotação aplicada a remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais. v. 1, n.4 , p. 40-46, 2005.
- VAN ESPEN, P., JANSSENS, K., SWENTERS, I., 1986. **AXIL X-Ray Analysis software**. Canberra Packard, Benelux.