

5

Processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de águas residuárias

5.1

Histórico

A utilização de eletricidade para tratar a água foi proposta primeiramente na Inglaterra em 1889. A aplicação da eletrólise no beneficiamento mineral foi patenteada por Elmore em 1904. A eletrocoagulação (EC) com os eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos EUA em 1909 (Chen, 2004). Um método para purificação de água potável por EC foi feito primeiramente em grande escala nos EUA em 1946. Este método utilizou os anodos de alumínio para produzir flocos de hidróxido de alumínio pela reação no eletrodo seguida pela hidrólise. Flocos eletrogerados sedimentaram rapidamente, removendo a cor da água. Em 1956, Holden tratou a água de rio na Grã Bretanha usando os eletrodos do ferro com um tipo similar de sistema. Ambas as investigações em 1946 e em 1956 mostraram resultados promissores, por exemplo, com alta qualidade da água medida pela remoção do turbidez e cor (Matteson, 1995). Por causa do investimento relativamente alto em comparação ao produto químico (Holt *et al*, 2002) e do alto custo da eletricidade, tecnologias eletroquímicas para o tratamento de água ou de água residuária não encontraram grande aplicação no mundo. Durante o meio século seguinte, a pesquisa extensiva nos EUA e na URSS acumulou uma quantidade abundante de conhecimento. Com o padrão sempre crescente para fontes de água potável e os regulamentos ambientais estritos a respeito da descarga de efluentes, as tecnologias eletroquímicas ganharam novamente sua importância no mundo durante as duas décadas passadas (Chen, 2004). Em anos recentes, os processos do eletrocoagulação em menor escala encontraram um nicho na indústria de tratamento de água, provando serem tecnologias de confiança e eficazes, embora requerendo maior entendimento técnico para seu potencial ser inteiramente explorado (Holt *et al*, 2002).

Na última década, o tratamento por EC de águas residuárias foi cada vez mais usado na América do Sul e na Europa, principalmente para efluentes

industriais que contêm metais. Na América do Norte a EC foi utilizada primeiramente para tratar o efluente das indústrias de papel, mineração e indústrias de processamento de metais. Além disso, a EC tem sido aplicada no tratamento de efluentes de gêneros alimentícios, de efluentes contendo óleo, corantes, partículas em suspensão, lustramento químico e mecânico, matéria orgânica da percolação de aterros, defluoretação da água, efluentes de detergente sintético, resíduos da mineração e solução contendo metal pesado. Tipicamente, estudos empíricos são feitos na EC para definir os principais parâmetros de operação. A tecnologia tem sido otimizada para minimizar o consumo de potência elétrica e para maximizar taxas de remoção de poluentes (Mollah *et al*, 2001).

5.2

Conceitos básicos

Alguns conceitos se tornam necessários serem definidos para o melhor entendimento do processo. Em seguida, uma breve descrição dos termos mais utilizados é apresentada (Denaro, 1974):

Anodo:

Na eletrólise é o eletrodo positivo.

Catodo:

Na eletrólise é o eletrodo negativo.

Condutores eletrolíticos:

Condutores nos quais ocorre uma transferência de massa associada à passagem de corrente elétrica. Podem ser substâncias puras ou soluções. A corrente é transportada pelos íons que percorrem a solução, em direção aos eletrodos e, em consequência, resulta em uma variação de concentração ao longo da solução. Nestes condutores a corrente está associada à movimentação de cargas, tanto negativas quanto positivas, em sentidos opostos.

Resistividade e condutividade:

A resistência R de qualquer condutor elétrico é proporcional a seu comprimento (l) e inversamente proporcional à área de sua seção transversal (A). Portanto, pode-se escrever:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (5.1)$$

Onde ρ é uma constante de proporcionalidade conhecida como resistividade do condutor.

A condutividade (k) é definida como sendo o inverso da resistividade. Assim:

$$k = \frac{1}{\rho} \quad (5.2)$$

Em termos de resistência, temos:

$$k = \frac{l}{RA} \quad (5.3)$$

De acordo com a lei de Ohm,

$$R = \frac{U}{i} \quad (5.4)$$

Então:

$$k = \frac{li}{UA} \quad \text{ou} \quad k = \frac{i/A}{U/l} \quad (5.5)$$

Onde U é a diferença de potencial (ddp). i/A é a corrente por unidade de área da seção transversal, também conhecida com densidade de corrente e representada pelo símbolo j . U/l é a queda de potencial por unidade de comprimento, e é conhecida como gradiente de potencial, ou intensidade de campo elétrico ($\vec{E}$). Portanto (Denaro, 1974):

$$k = \frac{j}{E} \quad (5.6)$$

A medida da condutividade é fácil e se torna muito útil quando se deseja avaliar a possibilidade de utilização de um processo eletrolítico. Assim, pelas fórmulas acima, pode-se notar que quanto maior a condutividade, maior a possibilidade de se utilizar o processo, visto que sua resistência será menor.

Eficiência de corrente:

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

$$\varphi = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{teo}}} \times 100 \quad (5.7)$$

$$\Delta M_{\text{teor}} = \frac{i t M}{z F} \quad (5.8)$$

Onde:

φ = eficiência de corrente, em %

i = corrente, em A

t = tempo de aplicação da corrente, em s

M = massa molar do elemento predominante do eletrodo, em g.mol⁻¹

F = constante de Faraday, 96486 C.mol⁻¹

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

M_{teor} = massa de eletrodo consumido durante a EC, em g

Consumo específico de energia:

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

$$C_{\text{energia}} = \frac{U i t}{V} \quad (5.9)$$

Onde:

C_{energia} = Consumo de energia, em W.h/m³

U = tensão elétrica aplicada no sistema, em V

i = corrente elétrica aplicada, em A

t = tempo de aplicação da corrente, em h

V = volume de efluente tratado, em m³

Custo de operação:

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

Segundo estudos realizados por Donini *et al.* (1994), os custos de energia e do material do eletrodo representam cerca de 80% dos custos de operação. Portanto, considerando apenas estes dois fatores conforme Kobya *et al.* (2006):

$$C_{\text{operação}} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{eletrodo}} \quad (5.10)$$

Sendo:

$C_{\text{operação}}$ = Custo de operação, R\$/m³_{efluente}

a = custo de energia, R\$/kWh

C_{energia} = consumo de energia, kW.h/ m³_{efluente}

b = custo mássico da placa, R\$/kg_{eletrodo}

C_{eletrodo} = consumo do eletrodo, kg/m³_{efluente}

5.3

Teoria da eletrólise e leis de Faraday

Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores elétricos) imersos em um eletrólito que transporta íons, conforme esquematizado na **Figura 5.1**:

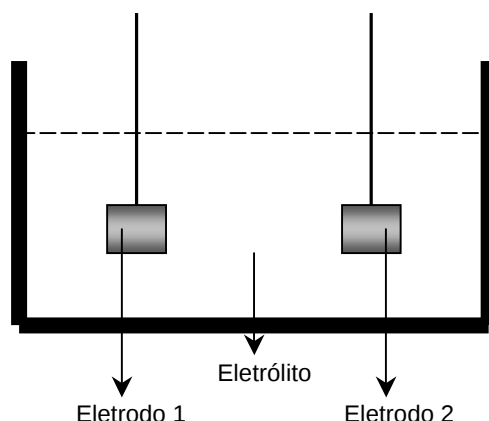


Figura 5.1 – Esquema da configuração mínima de um sistema eletroquímico (Ticianelli, 2005).

Os fenômenos da eletrólise podem ser resumidos em duas leis de Faraday, surgidas em 1835 (Ticianelli, 2005), para a eletrólise (Denaro, 1974):

1. A quantidade de produto primário formado num eletrodo pela eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela solução.
2. As quantidades de diferentes produtos primários formados num eletrodo pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais às suas massas moleculares relativas, ou massas atômicas relativas, divididas pela variação de seu número de oxidação durante o processo eletrolítico.

A forma genérica do enunciado da lei de Faraday pode ser resumida da seguinte forma: “A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica” (Ticianelli, 2005).

Em uma experiência de EC o eletrodo ou o conjunto de eletrodos são conectados geralmente a uma fonte externa de C.C. A quantidade de metal dissolvida ou depositada é dependente da quantidade da eletricidade que passa através da solução eletrolítica (Mollah, 2004).

Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica

quanto na solução eletrolítica e é determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa” (Ticianelli, 2005).

A lei de Faraday pode ser usada para relacionar a massa (m) de alumínio gerada eletroliticamente que entra em solução, para uma corrente de operação (i) e um tempo de funcionamento (t). Nesta relação, M é a massa atômica do alumínio, z é o número de elétrons transferidos na dissolução anódica (para o Al, $z = 3$), enquanto F é constante de Faraday (Holt *et al.*, 2005), que corresponde matematicamente a (Ticianelli, 2005; Rajeshwar e Ibanez, 1997):

$$F = N_A e_0 \quad (5.11)$$

Onde:

N_A = número de Avogadro = $6,22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

e_0 = carga do elétron = $1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

Substituindo-se os valores de N_A e e_0 , obtém-se $F = 96486 \text{ C.mol}^{-1}$.

Então, a massa de material envolvida pode ser calculada pela relação:

$$m = \frac{i t M}{z F} \quad (5.12)$$

Onde:

m = quantidade do material do eletrodo dissolvida (g)

i = corrente (A)

t = tempo (s)

M = massa molar relativa do eletrodo em questão (para Al: $M = 27 \text{ g.mol}^{-1}$)

z = número de elétrons na reação de oxidação/redução

F = constante de Faraday = 96486 C.mol^{-1}

Usando esta equação, a quantidade de coagulante entregue à solução pode ser calculada (Holt *et al.*, 2005).

Porém, segundo Donini *et al.* (1994), o alumínio total é a soma do alumínio dissolvido eletricamente (Faraday) e quimicamente. Picard *et al.* (2000), provou que também há dissolução do catodo devido ao ataque químico pelos íons hidroxila gerados durante a redução da água.

5.4

Tipos de reatores e eletrodos

Um reator de EC simples é composto de um anodo e de um catodo. As placas ou as hastes consumíveis do metal usadas na fabricação dos eletrodos de EC são conhecidas geralmente como “eletrodos de sacrifício” (Mollah, 2004), que produzem o coagulante *in situ*. A essência de um reator de EC é uma pilha eletroquímica na qual um anodo de sacrifício de metal é usado para adicionar à água poluída um agente coagulante (Vik *et al.*, 1984; Matteson *et al.*, 1995; Mameri *et al.*, 1998; Holt, 2003; Holt *et al.*, 2005). O material do eletrodo usado determina o tipo do coagulante (Holt, 2002). O eletrodo de sacrifício e o catodo podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais (Mollah, 2004). Em geral, os materiais utilizados para a eletrocoagulação são o alumínio e o ferro, em forma de chapas ou em forma de empacotados de sucata (Can *et al.*, 2005). Além destes, existem relatos de uso de vários materiais como eletrodos, incluindo aço inoxidável e platina (Holt, 2002), mas alguns deles apresentaram rápida perda de atividade devido à obstrução da superfície (carbono vítreo), outros liberavam íons tóxicos (PbO_2) e outros mostraram ter vida útil limitada (SnO_2) (Panizza *et al.*, 2001).

Os eletrodos podem ser arranjos de modo monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. Em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. A mesma corrente, entretanto, correria através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais (Mollah, 2001). Um esquema simples de uma célula de eletrocoagulação com um par de anodos e um par de catodos arranjos em paralelo e em série podem ser visualizados na **Figura 5.2**. Em um arranjo monopolar, cada par de “eletrodos de sacrifício” é conectado internamente um ao outro, e não há nenhuma interconexão com os eletrodos externos. Este arranjo de eletrodos monopolares com pilhas em série é eletricamente similar a uma única pilha com muitos eletrodos e interconexões. A instalação experimental requer também uma caixa de resistência para regular o fluxo de corrente e um multímetro para ler os valores da corrente. O “anodo de sacrifício” abaixa o potencial de dissolução do anodo e minimiza a redução ou a deposição redutiva de metais elementares no catodo (Mollah, 2004).

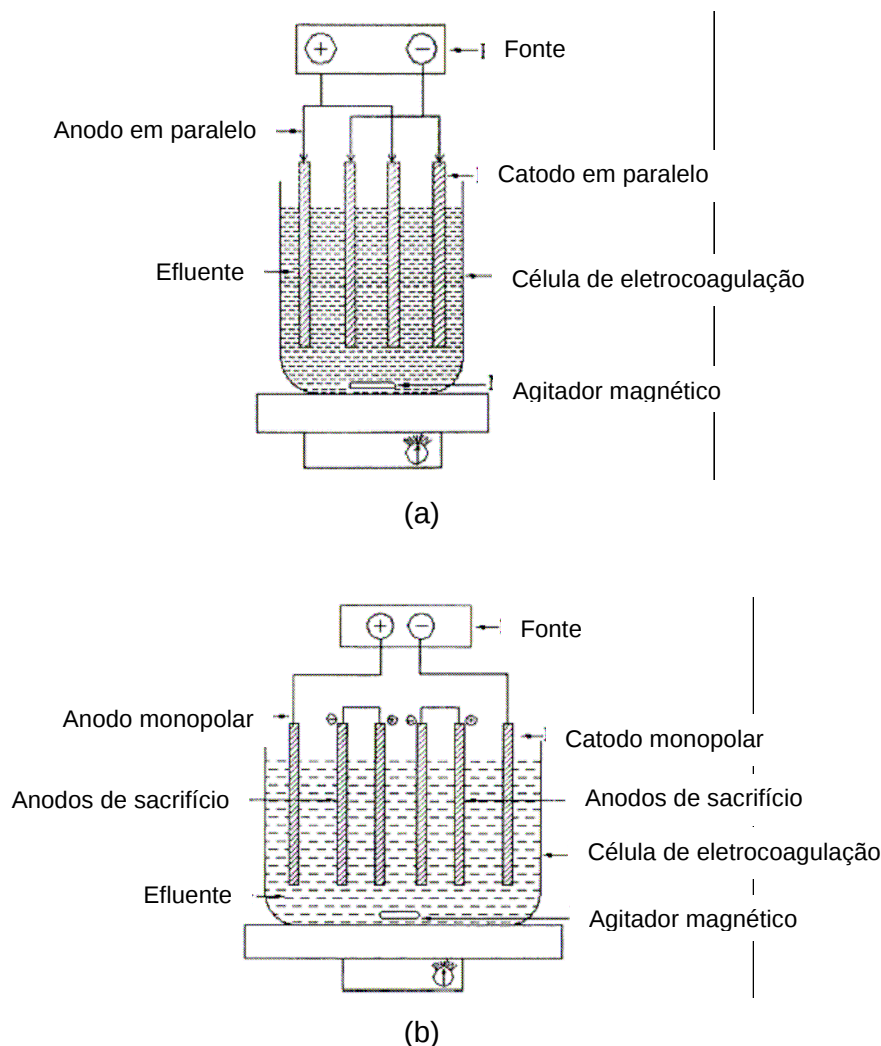


Figura 5.2 – Reator de EC em escala de bancada com eletrodos monopolares em: (a) paralelo e, (b) série (Mollah, 2001).

Alguns autores, entretanto, usaram eletrodos bipolares em paralelo. Neste caso, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos paralelos sem nenhuma conexão elétrica como mostrado na **Figura 5.3**. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte elétrica com nenhuma interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Este arranjo fornece uma instalação simples, que facilita a manutenção durante o uso. Quando uma corrente elétrica é passada através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora são transformados em lados carregados, que têm carga oposta à carga do lado paralelo ao lado dela. Os eletrodos de sacrifício neste caso são conhecidos também como os eletrodos bipolares.

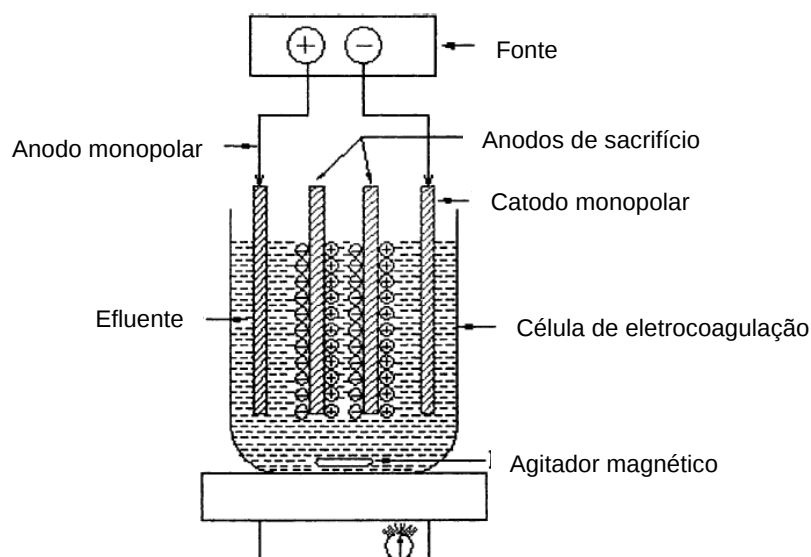


Figura 5.3 – Reator de EC em escala de bancada com eletrodos bipolares em paralelo (Mollah, 2001).

Assim, durante a eletrólise, o lado positivo submete-se a reações anódicas, enquanto que no lado negativo, ocorre reação catódica. Os íons liberados neutralizam as cargas das partículas e desse modo inicia a coagulação. Os íons liberados podem remover os contaminantes indesejáveis pela reação química e pela precipitação, ou fazendo com que materiais coloidais coalesçam e sejam removidos por flotação eletrolítica (Mollah, 2001).

Existe uma variedade de reatores citados na literatura. As variações do projeto incluem um reator leito-fluidizado que emprega pelotas do alumínio, eletrodos bipolares de alumínio (Mameri *et al.*, 1998), eletrodos em malha (Matteson *et al.*, 1995), assim como eletrodos de placas simples (Vik *et al.*, 1984). Não há certamente nenhum “reator dominante” da EC em uso. As condições de operação relatadas e o desempenho, espelhados em uma larga variação de projeto, fazem com que os reatores sejam “ajustados” para servir a uma aplicação específica (Holt *et al.*, 2002). A chave para o desenvolvimento de toda a aplicação particular desta tecnologia foi em geral a remoção de um poluente específico. Estudos do tal “poluente central” caracterizaram quase toda a pesquisa publicada em EC (Holt *et al.*, 2005).

A eletrocoagulação é um tratamento autônomo, portátil com a habilidade de remover uma larga escala de poluentes. Uma diversidade de opiniões existe na literatura para explicar os mecanismos chaves e as melhores configurações de reator (Holt, 2002). Dado o tempo que esta tecnologia tem sido utilizada, a

literatura disponível não revela nenhuma aproximação sistemática do projeto à operação do reator de EC. A razão para esta falha conduz para alguma concordância de que a melhor solução poderia ser a falta de compreensão quantitativa de muitas interações que ocorrem dentro de um reator de EC, e em particular da habilidade de predizer a importância relativa destas interações para uma dada situação. Conseqüentemente, apesar de mais de um século de aplicações, muitas delas julgadas bem sucedidas, a ciência e a engenharia de projeto do reator de EC são ainda em maior parte empíricas e heurísticas. Estes estudos invariavelmente provam a viabilidade da tecnologia, mas falham essencialmente em seu potencial (Holt *et al.*, 2005). Isto é devido a uma falta de compreensão fundamental do sistema e da inability de predizer exatamente o desempenho (Holt *et al.*, 2002).

5.5

Fenômenos envolvidos no tratamento eletrolítico

O fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, que pode ser de forma simplificada caracterizado pelos seguintes fenômenos que se manifestam no interior do sistema (Ticianelli, 2005):

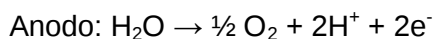
- Necessariamente ocorre um par de reações nos eletrodos (transferência de carga).
- Verifica-se a movimentação de espécies na solução eletrolítica (condução iônica).
- Surge o fenômeno de polarização eletródica (deslocamento dos potenciais dos eletrodos), que é consequência dos dois anteriores.

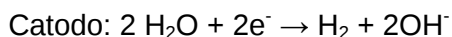
A seguir uma breve descrição dos principais fenômenos eletroquímicos associados ao processo eletrolítico:

5.5.1

Eletrólise da água

Na eletrólise da água acontecem as seguintes reações, com a formação de gases eletrolíticos:





A água é reduzida ao hidrogênio no catodo e oxidada ao oxigênio no anodo. Esses gases ajudam a flotar os poluentes presentes no meio para a superfície.

5.5.2 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação envolve a geração de íons metálicos no anodo enquanto que gás hidrogênio é liberado no catodo (Chen, 2004). Dependendo das condições de operação do reator e do poluente, estas bolhas podem flotar alguma parcela do poluente coagulado à superfície (Holt *et al.*, 2005), sendo este processo algumas vezes chamado de eletrofloculação (Chen, 2004).

Neste processo, um potencial é aplicado aos anodos do metal, fabricados tipicamente de ferro ou de alumínio, que causam duas reações separadas (Mollah, 2004):

- Fe/Al é dissolvido do anodo gerando íons correspondentes do metal, que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio. Estes hidróxidos poliméricos são agentes coagulantes excelentes. Os anodos consumíveis (sacrifício) do metal são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do anodo. A coagulação ocorre quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético. Os contaminantes presentes na corrente de água residuária são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela erosão do eletrodo. Eles são então removidos por eletroflotação, ou sedimentação e filtração. Assim, ao invés da adição de produtos químicos coagulantes como no processo convencional de coagulação, estes agentes coagulantes são gerados *in situ*.
- A água também é eletrolisada em uma reação paralela.

5.5.3 Eletroflotação

A eletroflotação é um processo simples que flota os poluentes para a superfície da água por bolhas minúsculas de hidrogênio e oxigênio geradas pela eletrólise da água (Chen, 2004).

A diferença principal entre a remoção do poluente por sedimentação ou flotação parece ser a densidade de corrente empregada no reator. Uma corrente baixa produz uma densidade baixa de bolhas, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo – o que favorece a sedimentação sobre a flotação (Holt *et al.*, 2002). Assim que a corrente é aumentada, a densidade de bolhas aumenta resultando um fluxo ascendente maior e assim uma remoção mais provável por flotação (Holt *et al.*, 2005).

5.5.4 Eletrooxidação

No processo eletroquímico, os poluentes são destruídos tanto por processo de oxidação direto ou indireto. Segundo Cenkin (1985), citado por Will (1999), através da oxidação eletroquímica as moléculas de vários materiais orgânicos se decompõem em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. Em alguns casos a oxidação anódica de compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, e oxidáveis biologicamente.

No processo de oxidação anódica direto, os poluentes são primeiramente adsorvidos na superfície do anodo e então destruídos pela reação de transferência de elétron anódica (Rajkumar e Palanivelu, 2004). Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos sólidos fornecem superfícies ativas para a adsorção da espécie poluente (Mollah, 2004).

No processo de oxidação indireto, oxidantes fortes tais como hipoclorito/cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente. Os poluentes são então destruídos em solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados *in situ* e utilizados imediatamente. A geração eletroquímica de hipoclorito/cloro em uma solução que contém íons cloreto pode ser dada pela seguinte reação (Rajkumar e Palanivelu, 2004):





Assim como nos processos anteriores, a combinação dos processos físico-químicos que ocorrem dentro de um reator de eletrocoagulação muda o mecanismo dominante da separação. Há duas forças principais que removem o poluente: gravidade e empuxo. Estes resultam em sedimentação e flotação como trajetos principais de remoção do poluente (Holt *et al.*, 2005).

5.6

Mecanismos dos processos eletrolíticos

A eletrocoagulação (EC) é um processo complexo, com mecanismos que operam sinergicamente para remover poluentes (Holt *et al.*, 2002) e envolve muitos fenômenos químicos e físicos (Mollah, 2005). Para liberar o coagulante, uma diferença potencial aplicada através dos eletrodos é requerida. Os potenciais para os eletrodos podem ser deduzidos das reações eletroquímicas de meia-célula que ocorrem em cada eletrodo, e variam de acordo com o pH operacional e as espécies presentes no sistema. À medida que o anodo de sacrifício se corrói, cátion ativo é liberado para a solução. A distribuição e a natureza do coagulante influenciam os processos de coagulação e separação por sua especiação, trajeto de remoção e subprodutos associados, gases eletrolíticos. O cátion de alumínio tem uma variedade de trajetos disponíveis (dependendo das propriedades do poluente, do pH da solução e da concentração) – ele poderia interagir diretamente com o poluente, poderia hidrolisar para formar um complexo hidro-alumínio, ou poderia precipitar. Assim, a especiação do cátion é vital para compreender um processo de eletrocoagulação (Holt, 2002).

A **Figura 5.6** mostra a natureza complexa, interdependente do processo de eletrocoagulação. Um anodo metálico de sacrifício é usado para dosar na água poluída o agente coagulante. Simultaneamente, os gases eletrolíticos (principalmente hidrogênio no catodo) são gerados (Holt *et al.*, 2002).

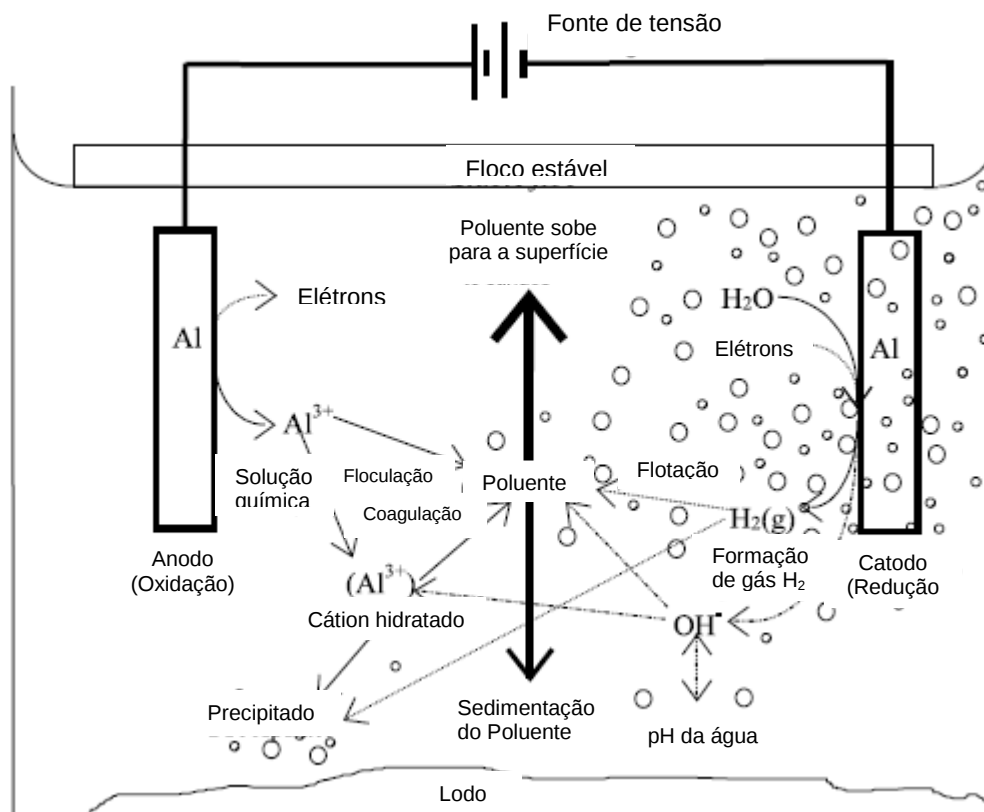


Figura 5.4 – Interações que ocorrem dentro de um reator de eletrocoagulação (Holt *et al.*, 2002).

A EC envolve estágios sucessivos (Mollah, 2004; Can *et al.*, 2005):

- (i) formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do “eletrodo de sacrifício”,
- (ii) desestabilização dos contaminantes, da suspensão particulada e de quebra das emulsões e
- (iii) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos.
- (iv) remoção por sedimentação ou flotação.

O mecanismo de desestabilização dos contaminantes, das partículas em suspensão e de quebra das emulsões, foi descrito em etapas principais e pode ser resumido como segue (Mollah, 2001):

1. A compressão da dupla-camada difusa em torno da espécie carregada, que é conseguida pelas interações de íons gerados pela dissolução do eletrodo de sacrifício, devido à passagem da corrente através da solução.
2. Neutralização da carga das espécies iônicas presentes no efluente, que é causada por íons de carga contrária, produzida pela dissolução

eletroquímica do eletrodo de sacrifício. Estes íons de carga contrária reduzem a repulsão eletrostática entre partículas suficientemente, de modo que a atração de Van der Waals predomine, causando assim a coagulação. Uma carga líquida zero resulta no processo.

3. A formação do floco; o floco formado em consequência da coagulação, cria um lodo que captura e estende-se sobre as partículas coloidais que não foram complexadas ainda restantes no meio aquoso.

É possível identificar três categorias separadas de processos de mecanismo – eletroquímico, coagulação e hidrodinâmico – que formam a base da eletrocoagulação. O fato destes processos serem difíceis de investigar separadamente em um reator operacional, explica a falta de uma literatura técnica detalhada na eletrocoagulação (Holt *et al*, 2002).

O mecanismo da EC é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características tais como pH, tamanho de partícula, e concentrações do constituinte químico influenciarão também o processo de EC.

Para otimizar as eficiências da remoção, as características da água tais como pH, potencial de oxi-redução e condutividade podem ser ajustados para contaminantes específicos (Mollah, 2001).

5.7

Principais reações químicas

Quando um potencial é aplicado de uma fonte externa, o material do anodo é oxidado, enquanto o catodo é sujeito à redução ou à deposição redutiva de metais elementares. As reações eletroquímicas, com metal M como anodo, podem ser resumidas da seguinte forma (Mollah, 2004):

- No anodo:



- No catodo:





Se eletrodos de ferro ou de alumínio forem usados, os íons $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ ou $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ gerados submeter-se-ão imediatamente a reações espontâneas adicionais para produzir hidróxidos e/ou poli-hidróxidos correspondentes. Por exemplo, os íons de Al^{3+} na hidrólise podem gerar $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$ e os produtos da hidrólise podem dar forma a muitas espécies monoméricas e poliméricas como, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ em uma larga escala de pH. Similarmente, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica do eletrodo de ferro podem dar forma a íons monoméricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e complexos hidroxi-poliméricos, a saber: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Estes compostos de hidróxidos/poli-hidróxidos/poli-hidroximetálicos têm forte afinidade por partículas dispersas assim como íons de carga oposta para causar coagulação. Os gases evoluídos nos eletrodos podem encontrar e causar flotação dos materiais coagulados (Mollah, 2004).

As reações químicas que acontecem nos eletrodos são:

- **Alumínio**

O diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, assumindo apenas espécies monoméricas, pode ser observado na **Figura 5.4**.

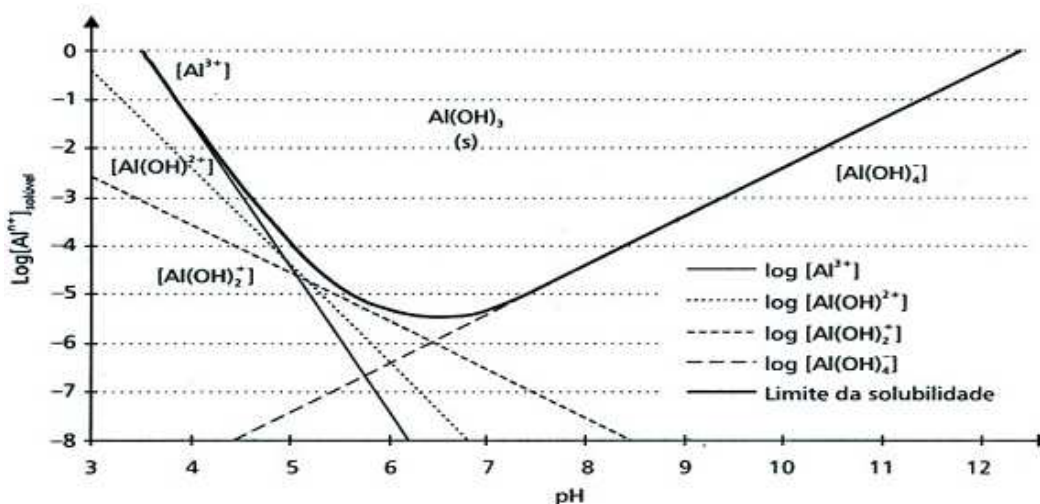


Figura 5.5 – Hidrólise do Al em função do pH (Crespilho e Rezende, 2004).

Anodo:

A dissolução eletrolítica no anodo de alumínio produz as espécies catiônicas monoméricas tais como Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ em pH baixos, os quais em valores apropriados de pH são transformados inicialmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e finalmente polimerizados para $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ como é mostrado nas reações a seguir:



A evolução do oxigênio é também possível no anodo (**Equação 5.23**) (Mameri *et al.*, 1998), embora isto não tenha sido detectado por Przhgorlinskii *et al* (1987) (Holt, 2002).

**Catodo:**

Simultaneamente à reação anódica, ocorre uma reação catódica associada, geralmente evolução de hidrogênio. A reação que ocorre no catodo é dependente do pH. No pH neutro ou alcalino, o hidrogênio é produzido através da **Equação 5.24** (Holt, 2002):



Enquanto sob circunstâncias ácidas, a **Equação 5.25** descreve melhor a evolução do hidrogênio no catodo (Holt, 2002):

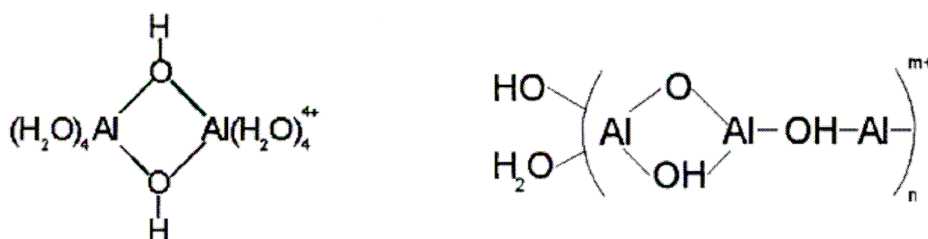


Dois mecanismos principais de interação estão sendo considerados em anos recentes: precipitação e adsorção, cada um sendo proposto para uma escala separada de pH. Floculação na escala baixa de pH é explicada como precipitação, enquanto que na escala mais elevada de pH (> 6,5) como adsorção (Gurses *et al.*, 2002; Can *et al.*, 2003; Kobya. *et al.*, 2003). Em valores de pH elevados, acima de 9, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ também está presente no sistema. Flocos de

$\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfos recentemente formados têm grandes áreas superficiais, que são benéficas para uma rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e a captura de partículas coloidais. Estes flocos polimerizam como na **Equação 5.22** acima e são removidos facilmente do meio aquoso por sedimentação e por flotação por H_2 . As reações anódicas secundárias ocorrem também durante a EC, por exemplo, em soluções neutras e ácidas de cloreto, cloro nativo e livre e hipoclorito são formados os quais são fortes oxidantes (Chen *et al.*, 2000; Can *et al.* 2005).

Entretanto, dependendo do pH do meio aquoso, outras espécies iônicas tais como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ podem também estar presentes no sistema. Estes hidro-complexos catiônicos gelatinosos podem remover poluentes por absorção produzindo uma neutralização de cargas e posterior precipitação.

A análise do diagrama de equilíbrio pE-pH revela que sob circunstâncias apropriadas várias formas de espécies poliméricas carregadas de hidroxil Al^{3+} podem ser formadas. Por exemplo, as estruturas de hidroxi-complexos dimérica e polimérica de Al^{3+} são mostradas abaixo:



Estes gelatinosos complexos hidroxil-catiônicos carregados podem eficazmente remover poluentes por adsorção por produzir neutralização da carga, e por formar uma rede em um precipitado (Mollah, 2001).

- **Ferro**

Os diagramas de solubilidade do Fe (II) e do Fe (III) podem ser observados na **Figura 5.5**.

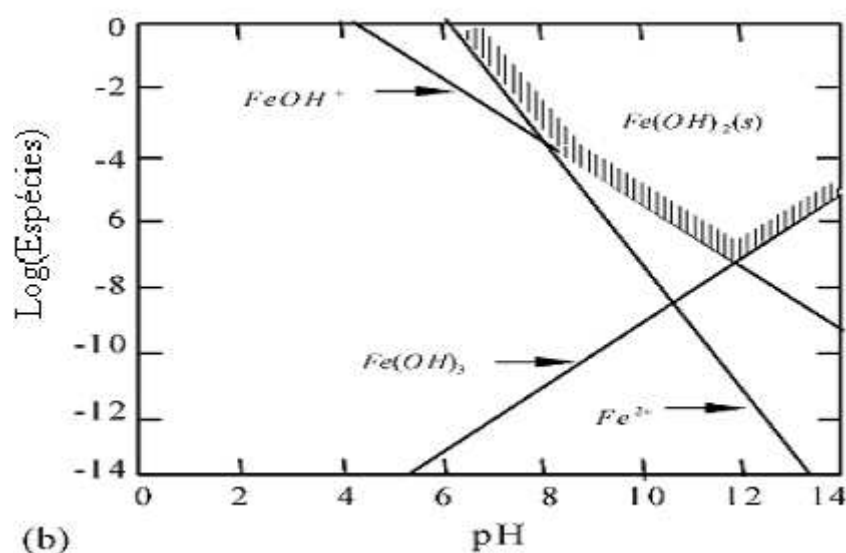
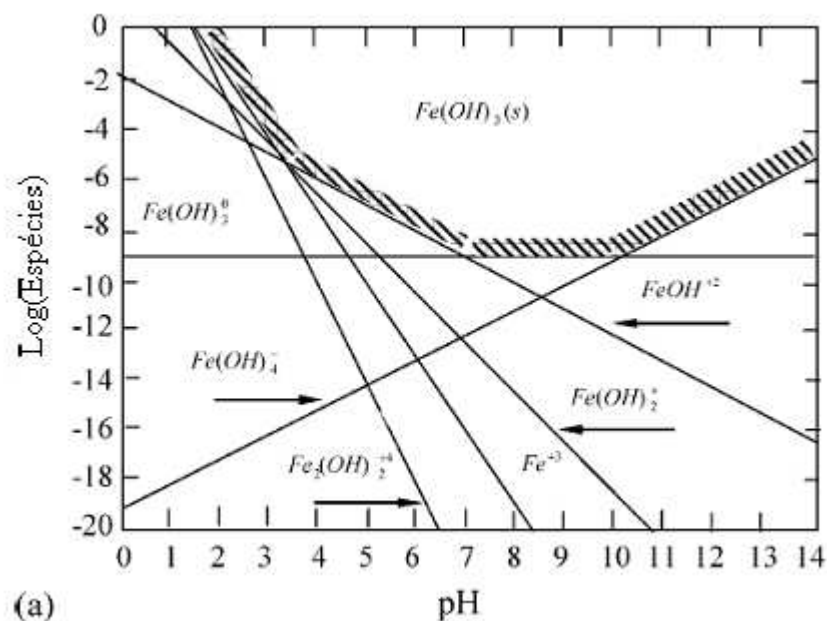
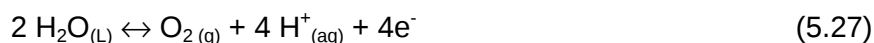


Figura 5.6 – Diagrama de atividade do Fe(III), (a), e Fe(II), (b), de acordo com o pH (Irdemez *et al.*, 2006).

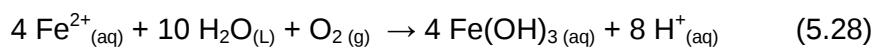
A oxidação do ferro em um sistema eletrolítico produz hidróxido de ferro, Fe(OH)_n , onde $n = 2$ ou 3 . Por isso, dois mecanismos foram propostos para a produção de Fe(OH)_n (Mollah, 2001):

Mecanismo 1

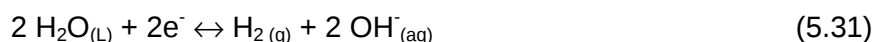
Anodo:



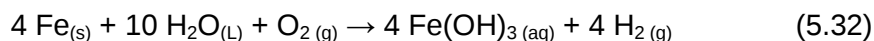
A espécie gerada e o oxigênio dissolvido na solução reagem para formar Fe(OH)_3 (Ferreira, 2006).



Catodo:

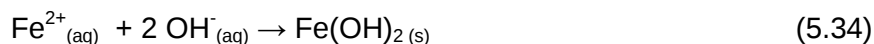


Total:

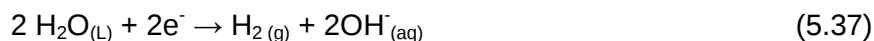


Mecanismo 2

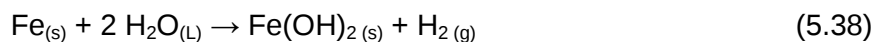
Anodo:



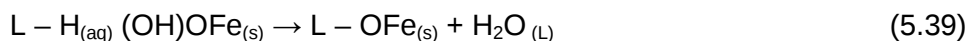
Catodo:



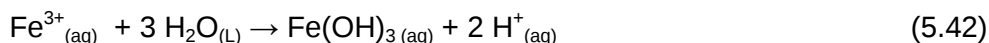
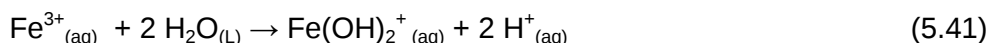
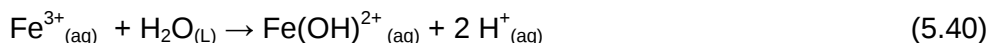
Total:



O $\text{Fe(OH)}_{n(\text{s})}$ formado fica no meio aquoso como uma suspensão gelatinosa, que pode remover poluentes do efluente por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. Na superfície de complexação, o poluente age como um ligante (L) para ligar quimicamente os hidróxidos de ferro:



O H_2 produzido como resultado da reação redox pode remover orgânicos dissolvidos ou qualquer material em suspensão por flotação. Entretanto, os íons de Fe^{3+} podem submeter-se a hidratação e dependendo do pH da solução as espécies $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)_3$ podem estar presentes sob condições ácidas. As reações envolvidas são (Mollah, 2001):



Sob condições alcalinas, íons $Fe(OH)_6^-$ e $Fe(OH)_4^-$ podem também estar presentes (Mollah, 2001).

5.8 Termodinâmica e cinética eletroquímica

5.8.1 Conceitos

O potencial total para um reator é calculado como a soma do potencial anódico (E_a), catódico (E_c), da solução ($E_{solução}$) e dos potenciais de perda (E_{perda}) (**Equação 5.43**). O potencial da solução ($E_{solução}$) é uma função da sua condutividade (k), da distância entre os eletrodos (D), e da densidade de corrente (j_c) (**Equação 5.44**). E_{perda} é incluído geralmente para esclarecer perdas potenciais tais como a energia requerida para superar a camada de passivação. Estes últimos dois termos deixa claro que (além à exigência de potencial anódica e catódica), o potencial de um reator é ditado pelas características da solução, pela geometria do eletrodo e pela maneira em que o reator é operado.

$$E_{célula} = E_c - E_a - E_{solução} - E_{perda} \quad (5.43)$$

$$E_{solução} = \frac{D \cdot j_c}{k} \quad (5.44)$$

Como notado, a termodinâmica define o relacionamento entre a eletroquímica e a especiação, como mostrado pela equação de Nernst. Os diagramas de Eh-pH traçam as regiões de espécies termodinamicamente estáveis nos eixos potencial *versus* pH, descrevendo desse modo a estabilidade dos metais em diferentes meios aquosos (Holt, 2002 *apud* Pourbaix, 1974).

Eletrocoagulação requer corrosão do alumínio. O equilíbrio eletroquímico para o sistema alumínio-água é apresentado na **Figura 5.7**, onde as regiões de imunidade, de passivação (isto é, formação de uma camada do óxido) e de corrosão são identificadas. Assim, as condições ótimas de corrosão para o alumínio (isto é, o pH e as condições potenciais sob as quais o alumínio entra em solução) são visíveis no diagrama (Holt, 2002).

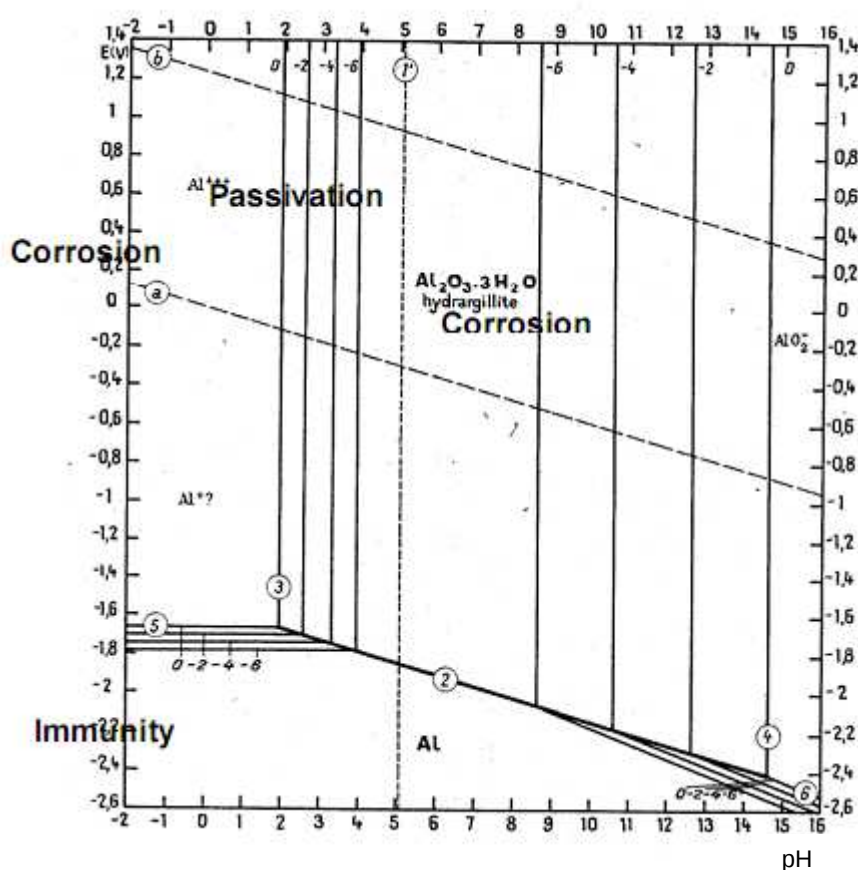


Figura 5.7 – Diagrama de equilíbrio Eh-pH para o sistema alumínio-água a 25°C (Holt, 2002 *apud* Pourbaix, 1974).

O modelamento Eh-pH fornece uma introspecção útil para espécies termodinamicamente estáveis. Sua utilidade é limitada pela exatidão dos dados termodinâmicos disponíveis e de sua inability de esclarecer toda a cinética, assim não deve ser usado isoladamente.

Neste contexto, a passivação reduz o desempenho da eletrocoagulação por inibição da corrosão (Holt, 2002 *apud* Novikova *et al.*, 1982; Osipenko e Pogorelyi, 1977). Esta formação de uma camada inibidora, geralmente um óxido, na superfície do eletrodo, impede a dissolução do metal e a transferência de elétron, limitando desse modo a adição do coagulante à solução. Com o tempo, a camada de passivação tipicamente aumenta, reduzindo a eficácia do processo do eletrocoagulação (Holt, 2002).

Novikova *et al.* (1982), citado por Holt (2002), investigaram vários métodos de impedir e/ou de controlar a passivação – incluindo a mudança da polaridade dos eletrodos, introduzindo agentes inibidores e a limpeza hidro-mecânica dos eletrodos. Concluiu-se que o método mais eficiente e o de maior confiança para a manutenção do eletrodo era limpar periodicamente os eletrodos por meios mecânicos.

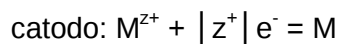
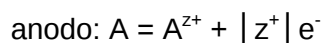
A presença do íon cloreto em solução diminui a camada de passivação e desse modo aumenta a eficiência da eletrocoagulação de remoção do poluente (Donini *et al.*, 1994; Jiaqian, 1988; Ogutveren *et al.*, 1992; Novikova *et al.*, 1982; Velikaya e Baturin, 1983; Sleptsov *et al.*, 1987; Weintraub *et al.*, 1983). Todos os autores atribuíram o aumento da eficiência de remoção à ação corrosiva da "escavação" do íon cloreto na superfície do metal. Alternativamente, Mameri *et al.* (1998) postularam um mecanismo para o íon cloreto que reduz a passivação da camada de óxido formada no alumínio, como mostrado nas **Equações 5.45 e 5.46**. O mecanismo preciso pelo qual o cloreto age aqui não é compreendido completamente (Holt, 2002 *apud* Szklarska-Smialowska, 1999; Pyun *et al.*, 1999; Lee e Pyun, 1999).



5.8.2 Cinética dos processos eletródicos

Considerando um sistema eletroquímico formado por dois eletrodos reversíveis, que em seu estado de equilíbrio ($I = 0$) tem o comportamento plenamente governado pelas leis da termodinâmica eletroquímica e especificamente no caso da variação do potencial do eletrodo em função da

atividade dos reagentes e produtos, pela equação de Nernst, as seguintes reações ocorrem (Ticianelli, 2005):



De acordo com a equação de Nernst, a diferença de potencial (E) entre os dois eletrodos pode ser expressa em termos de atividade dos reagentes e dos produtos da reação eletroquímica global que para o caso considerado nas equações químicas abaixo, tem a forma (Ticianelli, 2005):

$$E (\text{equilíbrio}) = E_e = E_0 - \frac{RT}{|z^+|F} \ln \left(\frac{a_{A^{z+}} a_M}{a_A a_{M^{z+}}} \right) \quad (5.47)$$

Onde E_0 é a diferença de potencial padrão, ou seja, o valor observado quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias.

Nos sistemas eletroquímicos fora do seu estado de equilíbrio ($I \neq 0$), os potenciais dos eletrodos (E) são diferentes dos valores de equilíbrio, ou seja (Ticianelli, 2005):

$$E (I \neq 0) \neq E_e \quad (5.48)$$

Observando-se também que as diferenças são tanto maiores quanto maiores forem as correntes que atravessam as interfaces eletrodo/solução ou, genericamente (Ticianelli, 2005):

$$E = f(I) \quad (5.49)$$

Isto significa que o potencial do eletrodo é dependente da corrente que atravessa o sistema, sendo os desvios em relação ao valor de equilíbrio denominados de polarização eletródica (Ticianelli, 2005). A polarização é uma inevitável consequência do fluxo de corrente na interface eletrodo/eletrólito (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica de uma interface eletrodo/solução sempre leva a uma reação eletroquímica através da

qual os reagentes transformam-se em produtos. Para que esta reação ocorra, várias etapas básicas devem acontecer, conforme ilustra o diagrama da **Figura 5.8** (Ticianelli, 2005):

- A espécie reagente deve aproximar-se da interface eletrodo/solução, onde efetivamente ocorre a reação.
- Uma vez na superfície, a espécie reagente envolve-se na reação de transferência de carga, transformando-se em produto.
- Simultaneamente, a carga elétrica envolvida no processo deve ser transportada em direção ao outro eletrodo, garantindo assim a eletroneutralidade da solução eletrolítica. Neste processo há uma corrente eletrônica através do circuito externo e uma corrente iônica através da solução.

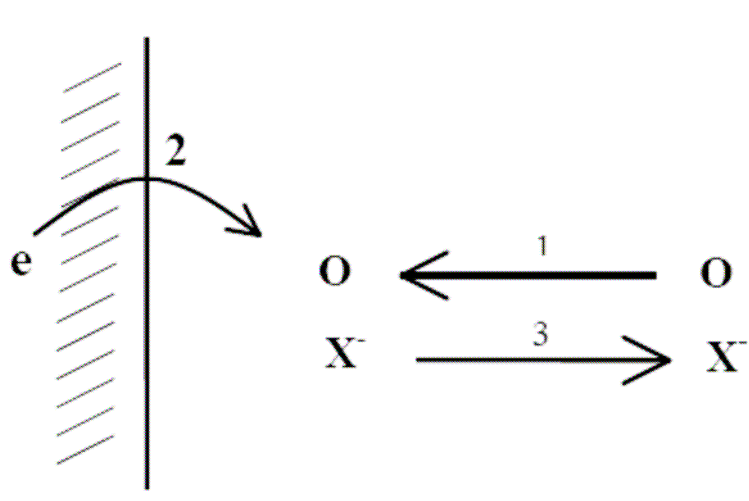


Figura 5.8 – Etapas de um processo eletroquímico envolvendo uma reação catódica: (1) aproximação do reagente à superfície do eletrodo; (2) reação de transferência de elétron; (3) processo migratório para compensação da carga injetada na solução (Ticianelli, 2005).

Qualquer uma dessas etapas pode tornar-se a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico. Em termos gerais, o seguinte quadro pode ser estabelecido (Ticianelli, 2005):

- Se a concentração do reagente for pequena e/ou a corrente, elevada, o fluxo de corrente poderá levar a um esgotamento de espécie reagente na superfície do eletrodo e, assim, a velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície. Como consequência, o potencial do eletrodo desviar-se-á de

seu valor de equilíbrio. Este desvio é denominado de polarização por transporte de massa.

- b. Se a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente, baixa, a reação de transferência de elétron do eletrodo para a espécie ou vice-versa, que analogamente aos processos químicos convencionais, é limitada por uma barreira de energia de ativação, poderá tornar-se a etapa determinante da velocidade, resultando no aparecimento do fenômeno de polarização por ativação.
- c. Se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena ou, equivalentemente, a condutividade do eletrólito for baixa, ou ainda se a corrente for muito elevada, poderá haver dificuldades na manutenção da eletroneutralidade da solução e, conseqüentemente, um retardamento do processo eletroquímico global. Este fenômeno é governado pelas leis da condutância eletrolítica (lei de Ohm) e resulta também em um afastamento do potencial medido do eletrodo de seu valor de equilíbrio. Este desvio é chamado de polarização por queda ôhmica.

Em um sistema eletroquímico convencional normalmente utilizam-se concentrações elevadas ou relativamente elevadas das espécies eletroativas e simultaneamente altas concentrações de um eletrólito suporte para garantir a condutividade eletrolítica elevada. Assim, observa-se que, para correntes elétricas pequenas, as polarizações por transporte de massa e por queda ôhmica não se manifestam significativamente, sendo o comportamento do sistema governado unicamente pelas leis da polarização por ativação. Na medida em que se aumenta a corrente, usualmente a polarização ôhmica aparece como um segundo efeito sobreposto ao primeiro. Finalmente, nas maiores correntes os três efeitos sobrepõem-se simultaneamente (Ticianelli, 2005).

O sobrepotencial necessário para o desempenho da eletrocoagulação, η_{AP} , é o resultado de três componentes (Vik *et al.*; Mollah, 2001 e 2004):

$$\eta_{AP} = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (5.50)$$

Onde:

η_k = sobrepotencial cinético que pode ter diversas contribuições (por exemplo, evolução de gás), em V

η_m = sobrepotencial de transferência de massa, em V

η_{IR} = parcela devido à resistência da solução e dos depósitos do eletrodo, em V

A parte da solução do η_{IR} é controlada por:

$$\eta_{IR} = \frac{I d}{A k} \quad (5.51)$$

Onde:

I = corrente (A)

d = distância entre os eletrodos (cm)

A = área ativa de superfície do eletrodo (m²)

k = condutividade específica (mS.m⁻¹)

A parcela devido à resistência pode facilmente ser minimizada diminuindo a distância entre os eletrodos e aumentando a área da seção transversal dos eletrodos e a condutividade específica da solução.

O sobrepotencial de concentração (η_M), conhecido também como transferência de massa ou sobrepotencial de difusão, é causado pela mudança na concentração do analito que ocorre na proximidade da superfície do eletrodo devido à reação do eletrodo. Este sobrepotencial é causado pelas diferenças na concentração eletroativa da espécie entre a solução e a superfície do eletrodo. Esta circunstância ocorre quando a reação eletroquímica é suficientemente rápida para abaixar a concentração da superfície da espécie eletroativa abaixo daquela da solução. O sobrepotencial de concentração é insignificante pequeno quando a constante de taxa de reação é muito menor do que o coeficiente de transferência de massa. O sobrepotencial de transporte de massa pode ser reduzido aumentando as massas dos íons do metal transportados da superfície do anodo ao volume da solução e pode ser conseguido realçando a turbulência da solução. Pode também ser superada passando-se a solução do eletrólito do anodo para o catodo a uma velocidade maior usando-se alguns meios mecânicos.

O sobrepotencial cinético (chamado também potencial de ativação) tem sua origem na barreira de energia de ativação para reações de transferência de elétron. O sobrepotencial de ativação é particularmente elevado para a evolução de gases em determinados eletrodos. Ambos os sobrepotenciais cinético e de concentração aumentam quando a corrente aumenta. Entretanto, os efeitos destas mudanças necessitam serem investigados para tipos específicos de espécies físicas e químicas na solução aquosa. Os efeitos detalhados do gradiente do campo elétrico na superfície relevante e da solução devem também claramente ser delineados. Um exame da literatura indica que pouco trabalho foi feito para caracterizar os depósitos nos eletrodos. O efeito do pH e dos potenciais eletroquímicos na fase da solução assim como as reações interfaciais deve também claramente ser compreendidos para a otimização do desempenho de técnicas de EC (Mollah, 2004).

5.9

Parâmetros de controle dos processos eletrolíticos

5.9.1

Temperatura

Este efeito não foi muito investigado pela literatura. O aumento da eficiência de corrente com a temperatura foi atribuído ao incremento da atividade de destruição do filme de óxido na superfície do eletrodo. Quando a temperatura é muito alta, há uma contração dos grandes poros do gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultando em flocos mais compactos que são mais facilmente depositados na superfície do eletrodo (Chen, 2004).

A taxa de reação eletroquímica, como a maioria das taxas de reação química, aumenta quando a temperatura da solução aumenta. A razão pode ser que com o aumento da temperatura a mobilidade e a colisão dos íons com os polímeros hidroxila aumentem. Enquanto isso, a geração de radicais hidroxila na solução é facilitada pelo aumento da temperatura devido à maior transferência de massa das diferentes espécies a temperaturas maiores, e isso leva a um realce da taxa de reação dos radicais com o poluente (Song *et al.*, 2007).

Segundo Santos *et al.* (2006), há três explicações possíveis para a maior eficiência de remoção de DQO em temperaturas mais elevadas:

- (i) as reações que envolvem a evolução de produtos gasosos podem ser favorecidas, produzindo assim um aumento eficaz na eletroflotação;
- (ii) a taxa de oxidação de compostos orgânicos no eletrodo pode ser aumentada em virtude do caráter cinético da reação;
- (iii) os agregados da amostra em suspensão podem ser quebrados mais prontamente, aumentando assim a solubilidade do material e sua oxidação direta no eletrodo.

Alta temperatura aumenta a atividade das moléculas na solução. Conseqüentemente, a condutividade elétrica e a corrente eletrolítica serão aumentadas com o aumento da temperatura da solução (Shen *et al.*, 2006). Shen *et al.* (2006) estudaram o efeito da variação da temperatura na remoção de cor. Os resultados eletrolíticos em várias temperaturas são mostrados na **Figura 5.9**. A remoção de cor e a corrente elétrica são aproximadamente proporcionais à temperatura, quando a temperatura sobe, a corrente elétrica se eleva. A proporção de corrente elétrica para a degradação de corante para reações laterais mantêm-se constante. Isto é, a degradação do corante e a evolução de oxigênio são aceleradas com aumento da temperatura (**Figura 5.10**).

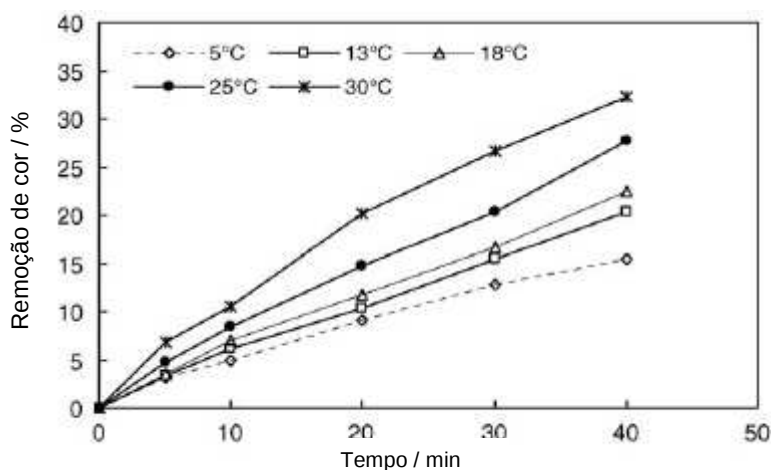


Figura 5.9 – Resultados da eletrólise a várias temperaturas, com $E = 8V$, $t = 40 \text{ min}$ e $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ M}$ (Shen *et al.* 2006).

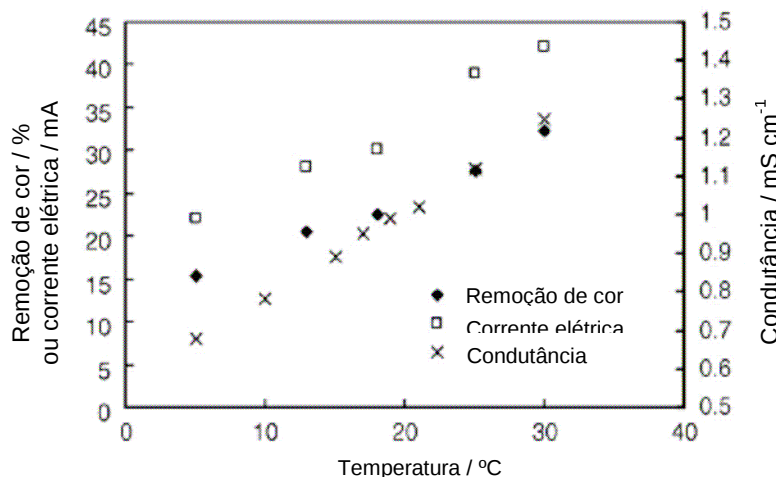


Figura 5.10 – Corrente elétrica e condutividade em várias temperaturas, com $E = 8V$, $t = 40$ min e $[Na_2SO_4] = 0,05$ M (Shen *et al.* 2006).

De acordo com Daneshvar, Sorkhabi e Kasiri (2004), o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência de remoção causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos o que facilita a colisão deles com o coagulante formado.

Entretanto, o que poucos pesquisadores abordam é o aumento da temperatura da solução no período de aplicação da eletrofloculação. De acordo com Larue *et al.* (2003), isto é ocasionado pelo efeito Joule, expresso por Q ($kWhm^{-3}$) e definido matematicamente como (Ferreira, 2006):

$$Q = C_p \Delta T \quad (5.52)$$

Onde:

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

ΔT = diferença entre as temperaturas final e inicial do efluente

Três fatores influenciam a degradação, concentração do eletrólito, temperatura e potencial, os quais foram comparados por Shen *et al.* (2006) e seus efeitos podem ser observados na **Figura 5.11**. Todos podem melhorar a corrente elétrica e o efeito da degradação. Entretanto, suas eficiências de utilização da corrente elétrica são diferentes. A taxa de inclinação da temperatura é a maior entre as três curvas. Conseqüentemente, o aumento da corrente elétrica provocado pela elevação da temperatura pode conduzir a uma

maior eficiência de energia do que com o aumento do potencial e da concentração de sal.

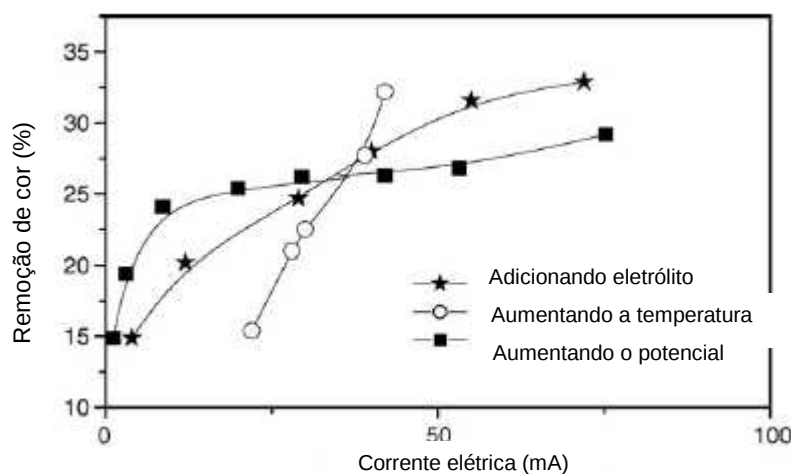


Figura 5.11 – Comparação de três tipos de fatores que influenciam a degradação, com tempo de 40 min (Shen *et al.* 2006).

5.9.2 pH

O desempenho do processo de eletrocoagulação é dependente do pH da solução (Avsar, Kurt e Gonullu, 2007). O pH afeta tanto a eficiência de corrente como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Geralmente é observado que a eficiência de corrente do alumínio é maior em condições ácidas e alcalinas que em condições neutras. O desempenho do tratamento depende do tipo de poluente, com melhores remoções próximas ao pH 7. O consumo de energia, no entanto, é alto no pH neutro devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (Chen, 2004).

O alumínio eletrogerado pode formar hidroxí-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH (Gürses *et al.*, 2002). Geralmente, o pH do meio tende a aumentar durante o processo (Avsar, Kurt e Gonullu, 2007) devido à evolução de hidrogênio no catodo (Kobyas *et al.*, 2006).

Devido ao anfoterismo, o hidróxido de alumínio dissolve-se em pH elevado e baixo (Yang e McGarrah, 2005). Entre o pH 4,5 e 5,0, há uma forte competição entre as espécies complexantes e os produtos da hidrólise do Al, tendo por resultado uma diminuição dos complexos de Al e um aumento do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Na escala de pH de 5,0 a 7,0, o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ é predominante (Lu, Chen e Yang, 1999). Quando o pH alcança 6, a maioria do hidróxido de alumínio

precipita como Al-coagulante (Yang e McGarrahan, 2005). Acima de pH 7,0, o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ diminui e a espécie Al(OH)_4^- domina acima de pH 9,0 (Lu, Chen e Yang, 1999). Segundo Yang e McGarrahan (2005), quando o pH alcança 9, Al-coagulante se dissolverá e restaurará uma parcela adsorvida na solução.

No caso de anodos de Al, o mecanismo principal de coagulação em pH 2-3 é a compressão da dupla-camada. Quando o pH inicial é 4-9, a coagulação é realizada pela adsorção, neutralização de cargas ou o emaranhamento/captura. As espécies químicas dominantes são também diferentes de acordo com o pH inicial; Al^{3+} e Al(OH)_2^+ é dominante na faixa de pH 2-3 e quando o pH é de 4 a 9 espécies poliméricas, tal como $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, são formadas e precipitadas como $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. Quando o valor do pH é maior que 10, o ânion monomérico, Al(OH)_4^- , aumenta e $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ diminui (Kim *et al.*, 2002).

O pH do efluente após a eletrocoagulação pode aumentar para efluentes ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. O aumento do pH em condições ácidas foi atribuído segundo Vik *et al.* (1984) à evolução de hidrogênio no catodo, conforme a **Equação 5.19**. Além disso, a formação de Al(OH)_3 próximo ao anodo pode liberar íons H^+ , levando à diminuição do pH. Em adição, há também evolução de oxigênio no catodo levando a uma diminuição do pH.

Portanto, o incremento do pH devido à evolução de hidrogênio é mais ou menos compensado pela liberação de íons H^+ . Para um aumento do pH em um efluente ácido, o incremento do pH acredita-se ser devido à liberação de CO_2 pelo borbulhamento de hidrogênio, devido à formação de precipitados de outros ânions com Al^{3+} , e devido à mudança do equilíbrio para a esquerda da reação que produz H^+ . A diminuição do pH em condições alcalinas, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxidos com outros cátions (Chen, 2004).

Essadki *et al.* estudaram o efeito do pH inicial na remoção de DQO e turbidez de um efluente de indústria têxtil. Os testes mostraram que o pH inicial ótimo foi entre 7,0 e 8,0, como pode ser observado na **Figura 5.12**:

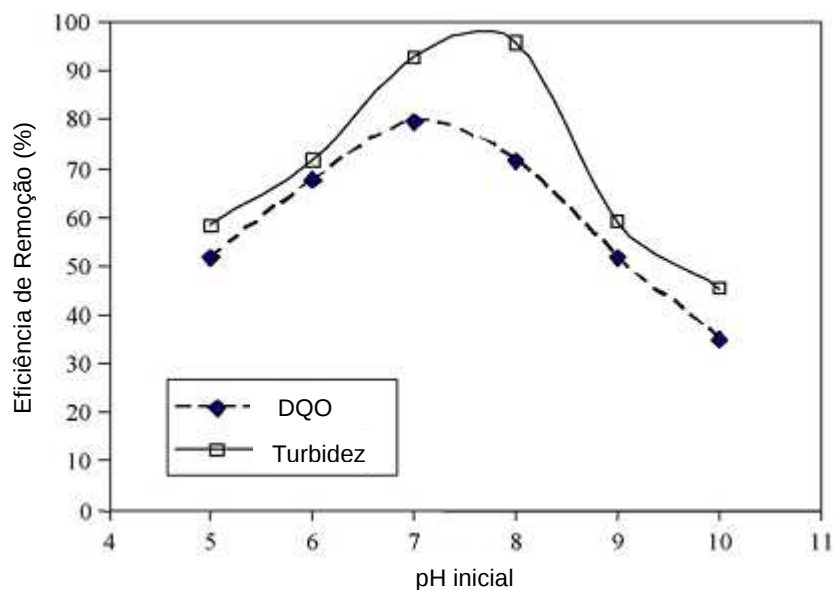


Figura 5.12 – Influência do pH inicial na remoção de DQO e turbidez após 8 minutos de operação, com densidade de corrente constante de $28,5 \text{ mA/cm}^2$ e condutividade inicial de $2,4 \text{ mS/cm}$ (Essadki *et al.*, 2007).

5.9.3 Potencial

A **Figura 5.13** indica que o aumento no potencial elétrico pode melhorar a eficiência da remoção de cor. Nota-se da curva de potencial que em baixas voltagens o aumento da mesma realça extremamente o efeito de remoção de cor. Depois que o potencial alcança em torno de 3V, sua melhoria na remoção da cor declina rapidamente. Em altos potenciais a maior parte da corrente é consumida pela evolução do oxigênio (reações laterais) (Shen *et al.*, 2006).

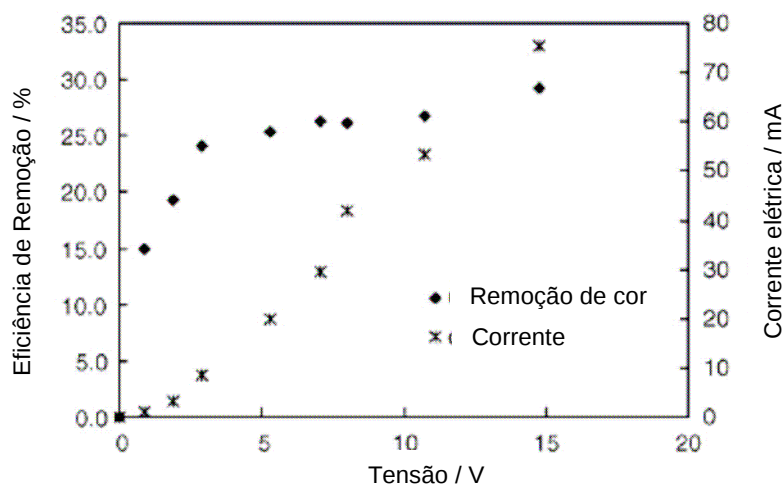


Figura 5.13 – Corrente elétrica e condutividade em várias voltagens, a $T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 40$ minutos e $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ (Shen *et al.*, 2006).

Gotsi *et al.* (2005) também estudaram o efeito do aumento do potencial na remoção de DQO de uma água residuária de um moinho de óleo de oliva. Verificaram que o aumento do potencial levou a um aumento na remoção da mesma.

5.9.4 Tempo de eletrólise

Segundo Daneshvar *et al.* (2007), quando o tempo de eletrólise aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos aumentam. Conforme mostrado na **Figura 5.14**, um aumento no tempo de eletrólise de 2 a 6 minutos produziu uma eficiência de remoção de cor de 15,53% para 98,98%.

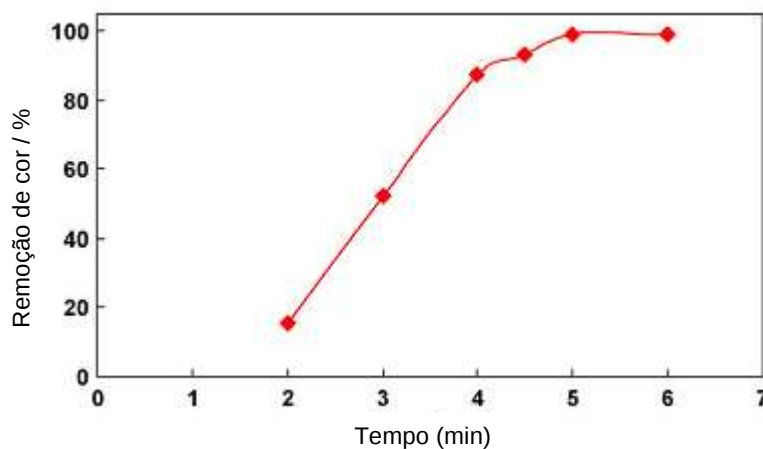


Figura 5.14 – Efeito do tempo de eletrólise na eficiência de remoção de cor (Daneshvar *et al.*, 2007).

Essadki *et al.* também estudaram o efeito do tempo de operação na remoção de DQO e turbidez. As curvas (**Figura 5.15**) mostraram o mesmo valor assintótico, em torno de 83%, independente da densidade de corrente. Em consequência, o objetivo pode ser conseguido na escala inteira de densidade de corrente, mas o tempo mínimo t_N para o qual a remoção de DQO é maior que 80% diminuiu de 36 minutos para 9 minutos quando a corrente aumentou de 1A para 6A.

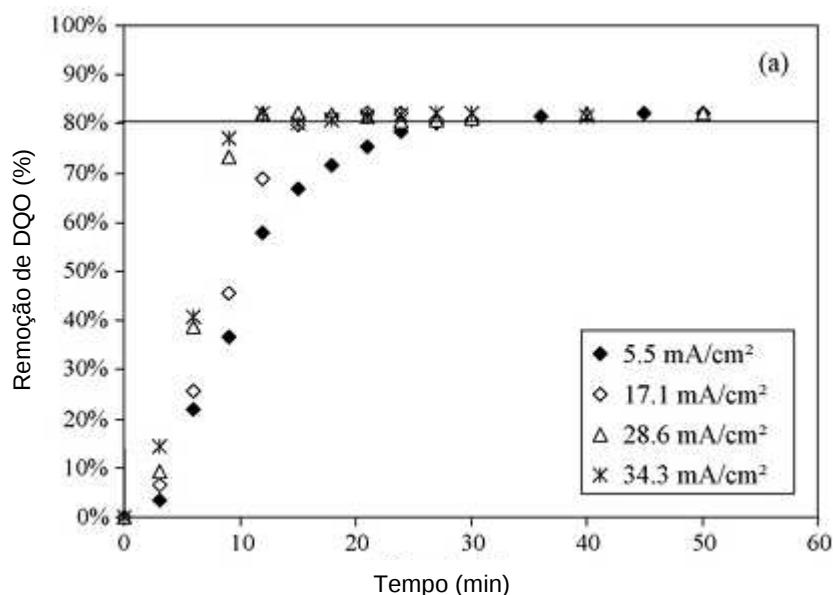


Figura 5.15 – Efeito do tempo de eletrólise na eficiência de remoção de DQO em função da densidade de corrente, com pH inicial de 8,3 e condutividade inicial de 2,4 mS/cm (Essadki *et al.*, 2007).

5.9.5 Distância ente as placas (eletrodos)

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a ddp aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. De acordo com as características do efluente, a eficiência do processo pode ser melhorada variando-se a distância dos eletrodos (Crespilho e Rezende, 2004).

É uma importante variável quando se deseja otimizar os custos de operação da unidade, por isso se recomenda, de acordo com Crespilho e Rezende (2004), que quando a condutividade do efluente for relativamente elevada, utilizar um maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor distanciamento, pois isto reduzirá

o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

Quando a distância entre eletrodos aumenta, a eficiência de remoção aumenta. Esta mudança provavelmente ocorre porque os efeitos eletrostáticos dependem da distância entre eletrodos, então, quando esta aumenta, o movimento dos íons produzidos seria mais lento e teriam maior oportunidade de produzir e agregar flocos. Além disso, estes flocos são capazes adsorver mais moléculas (Daneshvar, Sorkhabi e Kasiri, 2004).

5.9.6 Corrente elétrica

A corrente utilizada vai determinar a quantidade de metal que será oxidada no anodo. A massa equivalente obtida via eletroquímica para o alumínio é de 335,6 mg A⁻¹h⁻¹ e para o ferro de 1041 mg A⁻¹h⁻¹ (Chen, 2004).

Deve-se tomar alguns cuidados na escolha do valor da corrente elétrica a ser aplicada. Elevada corrente pode significar perda de potência, pois parte dela se dissipará como energia térmica pela solução (Crespilho e Rezende, 2004).

5.9.7 Material dos eletrodos

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Ferro e alumínio são os mais utilizados por apresentarem baixo custo e estarem facilmente disponíveis (Kumar *et al.*, 2004).

Porém, geralmente o eletrodo de ferro apresenta a desvantagem do efluente durante e após o tratamento ficar com uma cor residual verde ou amarela bastante forte. Esta coloração é proveniente dos íons Fe²⁺ (cor verde) e Fe³⁺ (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável, não apresentando coloração residual (Ferreira, 2006).

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

5.9.8 Densidade de corrente

A densidade de corrente que se opera é crítica na EC no reator em batelada, porque é o único parâmetro operacional que pode ser controlado diretamente. A densidade de corrente determina diretamente tanto as taxas de dosagem do coagulante e da geração da bolha, assim como influencia fortemente tanto a mistura da solução e a transferência de massa nos eletrodos (Holt *et al.*, 2005). A densidade de corrente também aumenta o sobrepotencial cinético (Essadki *et al.*, 2007).

Para que um sistema de eletrocoagulação possa operar um longo tempo sem manutenção, sua densidade de corrente é sugerida ser de 20-25 A/m² a menos que sejam feitas medidas para limpeza periódica da superfície dos eletrodos (Chen, 2004).

Daneshvar *et al.* (2007) estudaram o efeito da densidade de corrente na remoção de cor utilizando anodo de ferro. A eficiência de remoção de cor aumentou de 20,66%, com densidade de corrente de 25 A/m², para 98,60%, com densidade de corrente de 125 A/m². O efeito da variação da densidade de corrente pode ser observado na **Figura 5.16**:

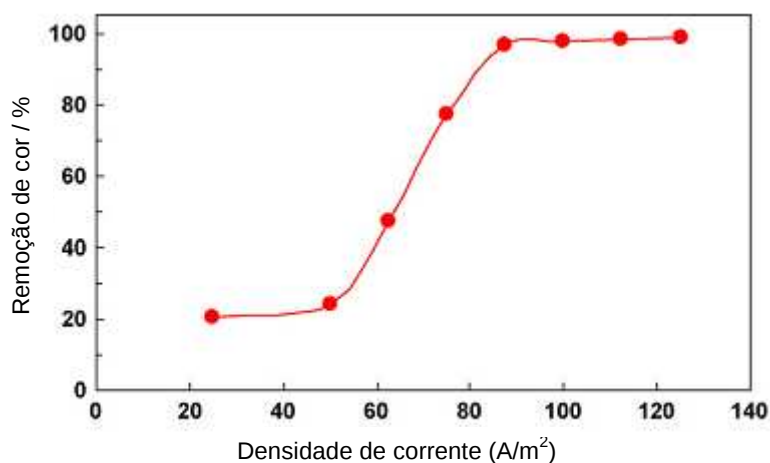


Figura 5.16 – Efeito da densidade de corrente na eficiência de remoção de cor (Daneshvar *et al.*, 2007).

A densidade de corrente de operação é o parâmetro operacional chave, afetando não somente o tempo de resposta do sistema, mas também influenciando fortemente o modo dominante de separação do poluente. Segundo Holt *et al.* (2005), colocando o reator em funcionamento na densidade de

corrente mais elevada permissível, pode não ser o modo de operação mais eficiente. Para qualquer aplicação específica, a densidade de corrente “ótima” envolverá invariavelmente uma relação entre custos operacionais e o uso eficiente do coagulante introduzido (Holt *et al.*, 2005).

De acordo com Bayramoglu, Eyvaz e Kobya (2007), o consumo do eletrodo aumenta com o aumento da densidade de corrente, sendo que o consumo do eletrodo de ferro ($0,58 \text{ kg m}^{-3}$) foi maior que o do eletrodo de alumínio ($0,32 \text{ kg m}^{-3}$), baseado no peso dos mesmos, para uma densidade de corrente de 60 A m^{-2} , 15 minutos de operação e pH 7 para o eletrodo de alumínio e pH 5 para o eletrodo de ferro. Levando-se em consideração a massa atômica do alumínio (27 g mol^{-1}) e do ferro ($56,5 \text{ g mol}^{-1}$), o consumo em base molar não foi muito diferente ($4,78 \text{ mol g}^{-3}$ para o Fe e $4,07 \text{ mol g m}^{-3}$ para o Al).

Adhoum e Monser (2004) compararam a eficiência de remoção de DQO e cor de um efluente do moinho de oliva a diferentes densidades de corrente em diferentes tempos de eletrocoagulação, **Figura 5.17**. Como esperado, para um dado tempo, a eficiência de remoção aumenta significativamente com aumento da densidade de corrente. As correntes mais elevadas ($75 \text{ e } 120 \text{ mA.cm}^{-2}$) produziram um tratamento mais rápido com redução de DQO de 80,6% e cor de 96% ocorrendo em apenas 30 minutos. Isto é atribuído ao fato de que em corrente alta, a quantidade de alumínio oxidada aumentou, tendo por resultado uma quantidade maior de precipitado para a remoção dos poluentes. Além disso, a densidade das bolhas aumenta e seu tamanho diminui com aumento da densidade de corrente, tendo por resultado um fluxo ascendente maior e uma remoção mais rápida dos poluentes e flotação do lodo. Assim que a densidade de corrente diminui, o tempo necessário para conseguir eficiências similares aumenta. Este comportamento previsto é explicado pelo fato da eficiência do tratamento estar afetada principalmente pela descarga de carga ($Q = I.t$), como relatado por Chen *et al.*

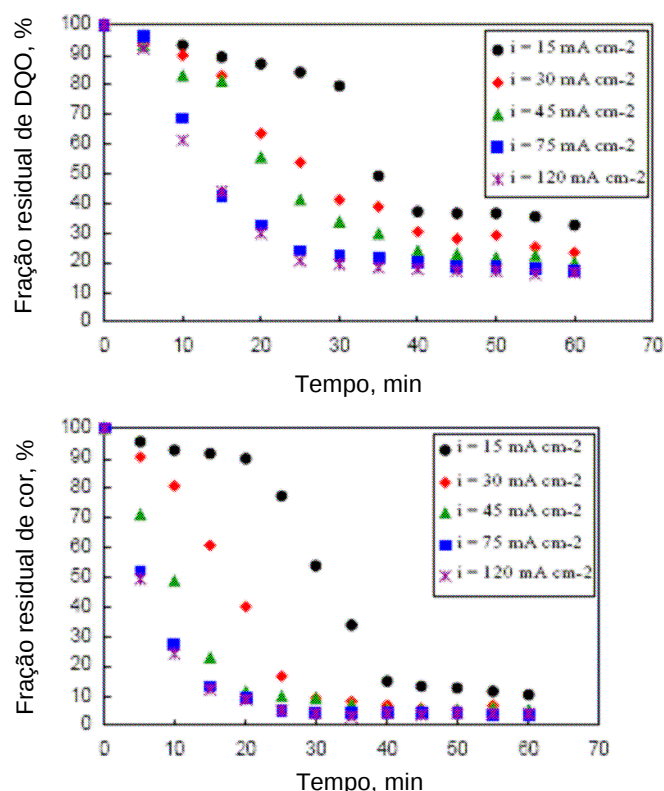


Figura 5.17 – Efeito da densidade de corrente na remoção de poluentes, com pH inicial = 4,96 (Adhoum e Monser, 2004).

5.9.9 Espuma

A espessura da camada de espuma sobrenadante aumenta progressivamente, a medida que a ela se incorpore maior quantidade de material flotado. A flutuação do material é assegurada pela presença dos gases acumulados imediatamente abaixo dele, como também por suas próprias características de formação gasosa, que lhe conferem grande porosidade e pequena densidade iniciais.

Progressivamente, a região externa da camada vai se adensando tanto pelo escape dos gases que se formaram inicialmente e transportaram as primeiras partículas, como também pela ação do seu próprio peso. Nestas condições, a mesma camada dificulta a liberação de novas quantidades de gases formados na eletrólise.

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

5.10

Fatores que afetam a EC

A passivação do eletrodo, especificamente dos eletrodos de alumínio, foi extensamente observada e reconhecida como prejudicial ao desempenho do reator (Osipenko e Pogorelyi, 1977; Novikova *et al.*, 1982 citados por Holt *et al.*, 2005). Esta formação de uma camada inibidora, geralmente um óxido, na superfície do eletrodo impede a dissolução do metal e a transferência de elétrons, limitando, desse modo, a adição do coagulante à solução. Com o tempo, a espessura desta camada aumenta (Mameri *et al.*, 1998), reduzindo a eficácia do processo de EC como um todo, pois haverá perda da eficiência devido ao aumento da resistividade do eletrodo. De acordo com Hu *et al.* (2003), uma medida direta da composição deste filme passivo é bastante difícil pois esta camada é tão fina que qualquer medida química ou eletroquímica poderia alterar suas estrutura e propriedades.

Geralmente, para retardar este efeito, faz-se a inversão periódica da polaridade (Ferreira, 2006). O uso de materiais novos, de eletrodos de tipos diferentes e arranjos (Mameri *et al.*, 1998) e estratégias operacionais mais sofisticadas (tais como a reversão de polaridade periódica dos eletrodos) conduziram certamente à reduções significativas no impacto da passivação, embora se devesse admitir que esta questão ainda é vista como uma limitação séria para aplicações onde um baixo custo e uma baixa manutenção do tratamento de água é requerida (Holt *et al.*, 2005).

5.11

Aplicações ao tratamento de efluentes industriais

Khemis *et al.* (2006) estudaram o tratamento de várias suspensões concentradas de significado industrial, como óleos solúveis, látex e sílica iônica coloidal. A eletrocoagulação (EC) com anodos de sacrifício de alumínio foi conduzida em batelada revelou que o abatimento da demanda de química de oxigênio (DQO) poderia começar somente na presença de uma quantidade suficiente de Al (III) no meio (Khemis *et al.*, 2006).

Moreno-Casillas *et al.* (2007), observaram que dependendo dos compostos orgânicos presentes na solução, antes e após o processo de eletrocoagulação, a DQO pode ser aumentada, manter o mesmo valor, ser parcialmente removida ou quase completamente removida. De acordo com eles, como a água residuária

industrial é geralmente uma mistura de compostos considerados na **Tabela 5.1**, a DQO será removida somente parcialmente.

Tabela 5.1 – Classificação dos compostos que contribuem para a DQO (Fonte: Moreno-Casillas *et al.*, 2007).

Classificação	Tipos	
Compostos orgânicos	Sólidos em suspensão & líquidos	Microorganismos Colóides Emulsões Gorduras, óleos & graxas
	Líquidos miscíveis	Álcoois, benzeno, glicerina, óleos, etc.
	Sólidos dissolvidos & líquidos	Ácidos, sais, açúcares, etc.
Compostos inorgânicos	Dissolvidos	Cátions: metais (Fe), metalóides (As) Ânions: CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-}

5.12

Vantagens e limitações

Hoje em dia, as tecnologias eletroquímicas alcançaram tal estado que são não somente comparáveis com outras tecnologias em termos de custo, mas são também mais eficientes e mais compactas. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser a etapa indispensável para tratar efluentes que contêm poluentes refratários (Chen, 2004).

De acordo com Rajeshwar *et al.* (1994), citado por Mollah *et al.* (2004), os benefícios de usar técnicas eletroquímicas incluem: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência de energia, segurança, seletividade, acessibilidade à

automatização e eficácia de custo. Além destes, as seguintes vantagens podem ser adicionadas: os sistemas baseados em eletroquímica permitem reações controladas e rápidas, os sistemas menores tornam-se viáveis e, em vez de usar produtos químicos e microorganismos, os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento de água (Mollah, 2004).

Se a oxidação eletroquímica requerer concentrações de sal mais elevadas que as permitidas pela legislação ambiental a fim de se conseguir baixa resistência elétrica entre os eletrodos e reduzir conseqüentemente custos de operação, ela não terá possibilidades sérias de sucesso. O custo dos pós-tratamentos requeridos para remover o sal introduzido será provavelmente inaceitável. Adicionalmente, é uma característica muito incomum encontrar compostos orgânicos tóxicos e concentrações elevadas de eletrólito. Algumas exceções podem ser encontradas particularmente em determinados processos químicos orgânicos industriais. Conseqüentemente, se esta tecnologia eletroquímica deve se tornar prática, as concentrações baixas de sal terão que ser consideradas e empregadas. A única exceção pode ser representada descarregando o efluente do tratamento no mar (Saracco *et al.*, 2000).

Os processos eletroquímicos apresentam vantagens interessantes e ecológicas para o tratamento de efluentes (Santos *et al.*, 2006):

- (i) economia da energia, desde que funcionem na temperatura ambiente;
- (ii) melhor desempenho, porque a geometria da pilha pode ser projetada para maximizar o rendimento do produto;
- (iii) facilidade de controle, desde que a cinética dos processos seja determinada pelo potencial de trabalho e/ou densidade de corrente que pode prontamente ser ajustada conforme necessário.

A EC tem algumas vantagens significativas (Mollah *et al.*, 2001; Can *et al.*, 2005):

- equipamento simples e operação e automatização fáceis;
- tempo de retenção mais curto;
- velocidades de sedimentação elevadas;
- baixa produção de lodo devido ao teor de água mais baixo;
- tratamento de água residuária fornece água incolor e inodora;
- flocos formados por EC são similares aos flocos químicos, exceto pelo flocos da EC tender a ser muito maior, conter menos água na fronteira;

- produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos (STD) em comparação aos tratamentos químicos;
- processo tem a vantagem de remover partículas coloidais menores, porque o campo elétrico aplicado as ajusta em um movimento mais rápido, facilitando desse modo a coagulação;
- bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem carrear o poluente ao topo da solução onde pode ser mais facilmente concentrado, coletado e removido;
- a técnica de EC pode ser convenientemente usada nas áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, desde que um painel solar unido à unidade seja suficiente para realizar o processo.

A EC também possui desvantagens (Mollah *et al.*, 2001; Avsar, Kurt e Gonullu, 2007):

- os eletrodos de sacrifício são dissolvidos na água residuária em consequência da oxidação, e necessitam serem substituídos regularmente;
- o uso da eletricidade pode ser caro em muitos lugares;
- uma película impermeável de óxido pode ser formada no catodo conduzindo à uma perda de eficiência da unidade de EC;
- é requerida condutividade elevada da suspensão de água residuária;
- o hidróxido gelatinoso pode tender a solubilizar em alguns casos.