

## 4 ELETROCOAGUAÇÃO

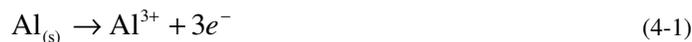
Quando a corrente direta é aplicada à água através de um par de eletrodos, a barreira de energia é superada e as moléculas da água são quebradas em gases de Hidrogênio e Oxigênio. Essa reação é observada através das bolhas de hidrogênio, que são geradas e desenvolvidas no catodo, e, através das bolhas de oxigênio, desenvolvidas no anodo. Mas quando o anodo é feito de metais que tem menor potencial de oxidação que a água, o anodo é corroído. Por exemplo: usando um anodo de alumínio formam-se íons Alumínio ao invés de gerar oxigênio. [8]

O anodo de sacrifício para um reator de eletrocoagulação, geralmente, é de alumínio. O cátion de alumínio tem vários caminhos disponíveis (dependendo das propriedades do poluente, pH da solução e concentração). Ele pode agir diretamente com o poluente, ser hidrolisado, formando complexos, ou até mesmo, precipitar-se. Assim, a especiação do cátion é importante para entender o processo de eletrocoagulação. [9]

### 4.1. Reações na célula de Eletrocoagulação

#### **Anodo:**

Dissolução do alumínio:



Evolução do Oxigênio:

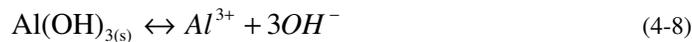
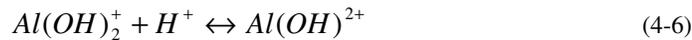
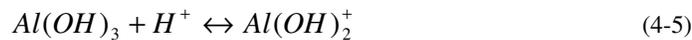
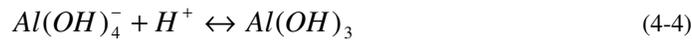


**Catodo:**

O hidrogênio é produzido via:



A termodinâmica é usada para determinar (e quantificar) as espécies aquosas estáveis, dependendo da química de soluções. Usando alumínio como exemplo, são formados complexos mononucleares a partir de sua corrosão, como é descrito pelas equações 4-4 até 4-8 [20].



Sabe-se que a química de soluções para o Alumínio é especialmente complexa, já que esta envolve espécies iônicas monoméricas e formação de precipitados, além das espécies oligoméricas e poliméricas. [20]

Normalmente, no caso de baixas dosagens de Alumínio, pode-se assumir que somente espécies monoméricas são geradas, sendo possível fazer um diagrama de distribuição das espécies presentes, calculando o alumínio total na solução ( $\alpha$ ) num determinado valor de pH. (Figura 4.1).

Esse diagrama de distribuição mostra a extensão da hidrólise, que depende da concentração total do metal e do pH. Se o pH aumentar, então a espécie

dominante se desloca, neste caso, do cátion alumínio ( $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ ) até o íon aluminate. ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-_{(\text{aq})}$ ).

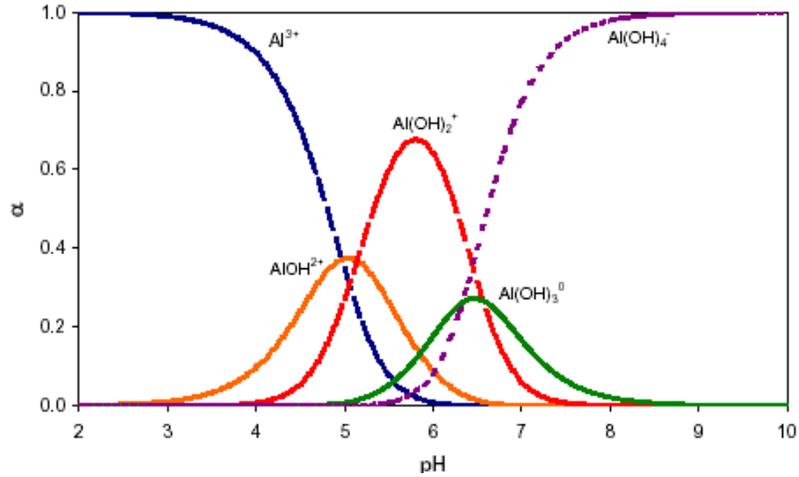


Figura 4-1 Diagrama de distribuição para Al-H<sub>2</sub>O, considerando somente espécies mononucleares [9]

A figura 4.2 é um diagrama de predominância das espécies de alumínio em solução, geradas a partir da corrosão do anodo de alumínio. As linhas de fronteira denotam o equilíbrio termodinâmico que existe entre a espécie de alumínio dominante na solução a um valor de pH dado. Fato que também pode ser observado na figura 4.3, conhecida como diagrama de Pourbaix.

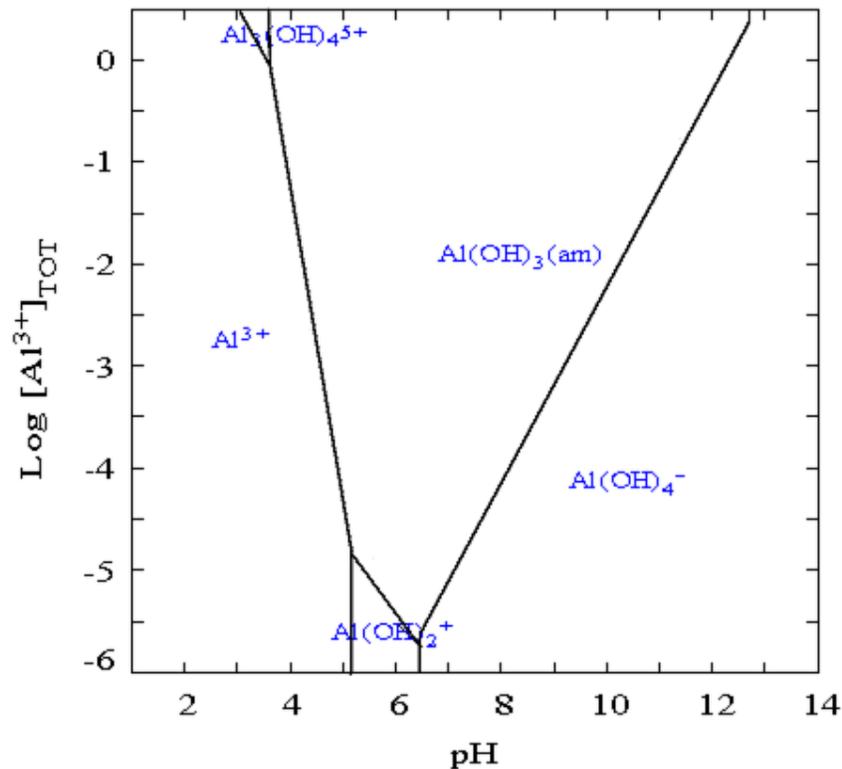


Figura 4-2 Diagrama de Predominância das espécies Alumínio em solução

Assim, o cátion do metal ativo reage com os íons hidroxila (produzido no catodo) para formar um hidróxido metálico, que logo age como coagulante. Em seguida, são formados agregados de partículas poluentes e hidróxidos metálicos, que podem ser sedimentados ou carregados até a superfície, dependendo da quantidade de bolhas de gás hidrogênio produzidas no cátodo. Qualquer poluente que precipite com o hidróxido de alumínio é um indicador de remoção do poluente por varredura. Os diagramas de predominância de espécies fornecem uma ajuda para poder determinar e entender o mecanismo de remoção.

Para um específico meio aquoso, as espécies dominantes podem ser determinadas baseando-se em cálculos termodinâmicos. Mas esses diagramas mostram espécies moleculares assumidas, enquanto que na realidade o sistema é mais complexo. Com o incremento da concentração de alumínio, são formados complexos de alumínio mononuclear e precipitados de hidróxido de alumínio, como mostra a equação 4-9. Com a adição de espécies poliméricas (com diferente protonação, carga e tamanho), o ambiente aquoso muda consideravelmente. Diferentes pacotes de modelagem matemática ajudam no cálculo do equilíbrio das

espécies, mas eles são limitados pela exatidão dos dados disponíveis. Detalhes dos sistemas de alumínio ainda não são completamente entendidos nem completamente quantificados, assim sendo, limita o uso de tais modelos de equilíbrio para a eletrocoagulação. Para um maior conhecimento na química de soluções do alumínio, deve-se ter um melhor entendimento da cinética da especiação dentro do reator. [9]

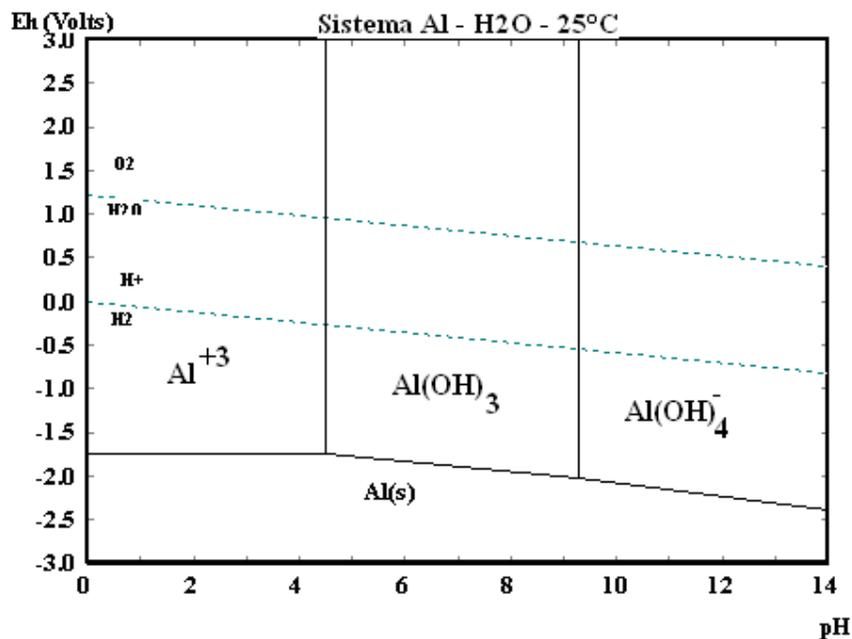
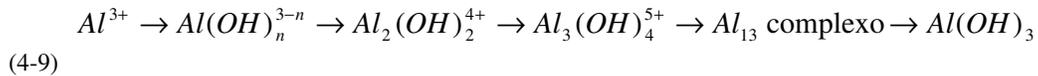


Figura 4-3 – Diagrama Eh – pH, considerando o hidróxido amorfo como a fase sólida e as espécies aquosas para uma concentração de alumínio dissolvido de  $10^{-3}$ M e 298K

Além das reações mencionadas, podem ser geradas as seguintes reações físico-químicas dentro da célula de eletrocoagulação: [21]

- Redução catódica de impurezas presentes no efluente;
- Descarga e coagulação de partículas coloidais;
- Migração eletroforética de íons dentro da solução;
- Redução de íons metálicos no catodo;
- Outros processos eletroquímicos e químicos.

#### 4.2. **Dissolução química na eletrocoagulação**

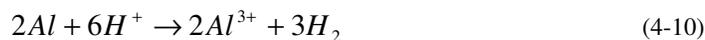
Casqueira [14] citou a Donini et al (1994) e Przhgorlinskii et al. (1987) – indicaram que a fonte da diferença entre a eficiência de corrente elétrica observada e a eficiência de corrente calculada (lei de faraday) é a dissolução química de alumínio ocorrente em ambos os eletrodos.

Essa dissolução em excesso de alumínio foi denominada como “*campo super-Faradico*”, por Jiang et al. [22], eles indicam as seguintes razões para tal dissolução:

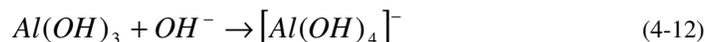
- Dissolução das camadas de óxido formado pelo ar, o que pode acontecer em tempos curtos de eletrólise, diminuindo sua significância com o incremento do tempo de eletrólise;
- As densidades de corrente aplicada, devido ao somatório dos processos de oxidação anódica e redução catódica;
- O estado de oxidação do alumínio das espécies dissolvidas for menor do que o implicado na reação (4-1).

O ataque químico em ambos os eletrodos pode ocorrer devido à alcalinidade e acidez produzida na vizinhança deles: [23]

Na vizinhança do anodo:



Na vizinhança do catodo:



Conforme a densidade da corrente diminui, aumenta a quantidade de alumínio liberado no catodo, o que pode ser explicado da seguinte forma: para atingir um valor constante de densidade de carga, o tempo de eletrolise só será

maior quando trabalharmos com menores densidades de corrente. Conseqüentemente, o tempo de contato do catodo com o meio alcalino, produzido na sua superfície durante a evolução do  $H_2$ , é maior. Assim, aumenta a quantidade de alumínio gerado quimicamente.

### 4.3. Mecanismos de Eletrocoagulação

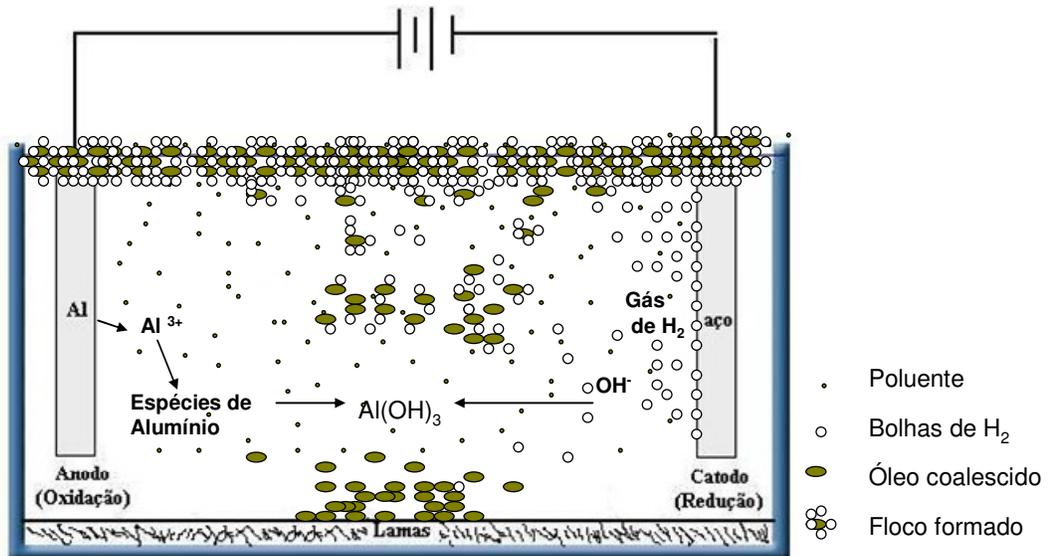


Figura 4-4 – Mecanismo de Eletrocoagulação

Os mecanismos de eletrocoagulação ainda não são claramente entendidos. Nas bibliografias, podemos encontrar diversas opiniões dos mecanismos de demulsificação, sendo a maioria deles simplificados para poder facilitar a modelagem desses.

Moreno-Casilla et al. [24], indicam que a electrocoagulação envolve vários estágios sucessivos (figura 4.4):

1. Geração de íons metálicos;
2. Hidrólise de íons metálicos, formando hidróxidos metálicos e poli-hidróxidos;
3. Produção de bolhas de oxigênio e hidrogênio, devido à eletrolise da água;
4. Desestabilização de contaminantes, partículas em suspensão, quebra de emulsões e agregação das fases desestabilizadas, formando flocos;
5. Formação de precipitados entre espécies presentes e poluentes.

Para Chen-Lu [1], as gotas de óleo são estabilizadas pelo surfatante, podendo formar micelas em solução aquosa, como é mostrado na fig. 4.5 (a). Com o passar do tempo, a força iônica aumenta e os cátions eletro-gerados com altas cargas neutralizam efetivamente as cargas da superfície das moléculas do surfatante, de acordo com a fig. 4.5(b), quebrando assim, as micelas e liberando as gotículas de óleo dentro da solução, que dá início a coalescência das gotículas coloidais de óleo, como indicado na Fig. 4.5(b). Mas adiante, as gotas de óleo desestabilizadas são adsorvidas nos colóides de hidróxido de alumínio (formado pela reação entre os íons  $Al^{3+}$  eletro-gerado e os íons hidroxila). Finalmente, os precipitados ricos em óleo são carregados pelas bolhas de hidrogênio produzidas no catodo até o topo do reator, onde são facilmente separados.

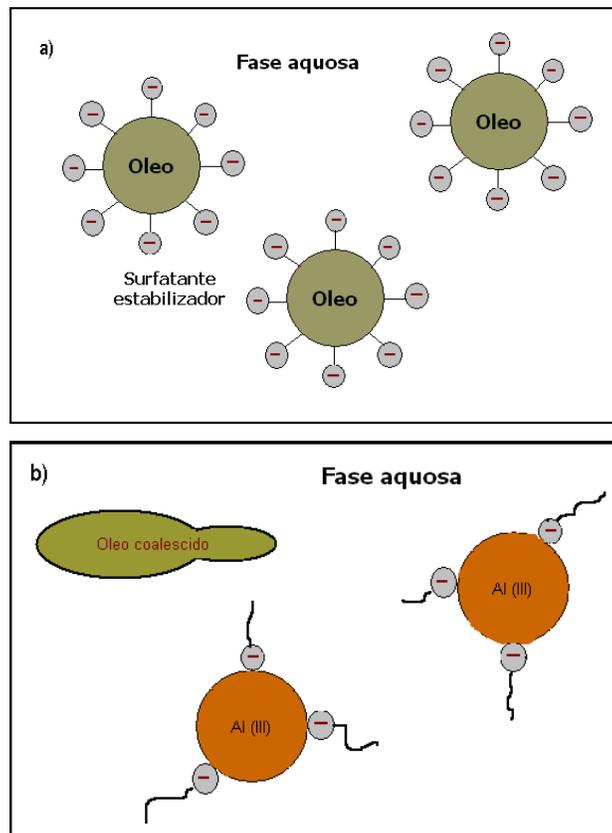


Figura 4-5 – a) Emulsão estabilizada; b) Desestabilização e coalescência da emulsão [1]

Para Asselin et al [25], a desestabilização de óleo emulsionado é causada pela neutralização da energia potencial de repulsão entre as partículas carregadas,

devido à presença dos íons  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  gerados pela dissolução anódica, ao mesmo tempo em que a matéria orgânica é removida por redução catódica. A remoção aumenta devido à co-precipitação da matéria orgânica e do óleo com hidróxidos metálicos.

Segundo o trabalho apresentado por Holt [9], os mecanismos de coagulação no processo de eletrocoagulação são diversos e variam de acordo com o estágio apresentado. Enquanto na **fase reativa** o mecanismo de coagulação foi a neutralização de carga por meio dos íons poliméricos  $Al(OH)_4^{5+}$ , na **fase estável** o mecanismo foi a coagulação por varredura.

Já para Mollah et al. [21], o mecanismo de desestabilização de poluentes, partículas suspensas e quebra de emulsões pode ser mostrado nas seguintes etapas:

- Compressão da dupla camada difusa das espécies carregadas pela interação de íons gerados, graças à oxidação dos anodos de sacrifício;
- Neutralização de carga das espécies iônicas presentes no efluente pelos contra-íons, produzidos pela dissolução eletroquímica dos anodos de sacrifício. Esses contra-íons reduzem a repulsão eletrostática até o momento em que as forças de atração de Van Der Waals predominam, causando a coagulação;
- Formação de flocos. Esses flocos são formados pelo resultado da lama gerada na coagulação, que captura e junta partículas coloidais que ainda permanecem no meio aquoso.

Cañizares et al. [3, 26] afirmam que o principal mecanismo de desestabilização da emulsão numa faixa de pH de 5 até 9 foi a ponte interparticular gerado pelo hidróxido amorfo de alumínio ou pelos cátions hidroxialumínio poliméricos, causando a coalescência das gotículas.

Amirtharajah e Mills, citados por Holt [9] propõem dois esquemas para o mecanismo de demulsificação:

- ✓ Adsorção e neutralização de carga: os íons  $Al$ , positivamente carregados, reagem com as partículas carregadas na água (coagulação);
- ✓ Varredura (Sweep Coagulation): Os complexos de hidróxido de alumínio se adsorvem na partícula coloidal (floculação).

#### 4.4. ***Tipos de Células eletroquímicas***

##### 4.4.1. **Células eletroquímicas com eletrodos monopolares**

**Conexão em paralelo:** Consiste, basicamente, em um par de placas metálicas condutíveis (eletrodos de sacrifício) colocadas entre dois eletrodos paralelos e uma fonte de tensão. A corrente é dividida entre todos os eletrodos de acordo com a resistência oferecida por cada célula. Portanto, é requerida uma menor diferença de potencial na conexão em paralelo, se comparada com a conexão em série.

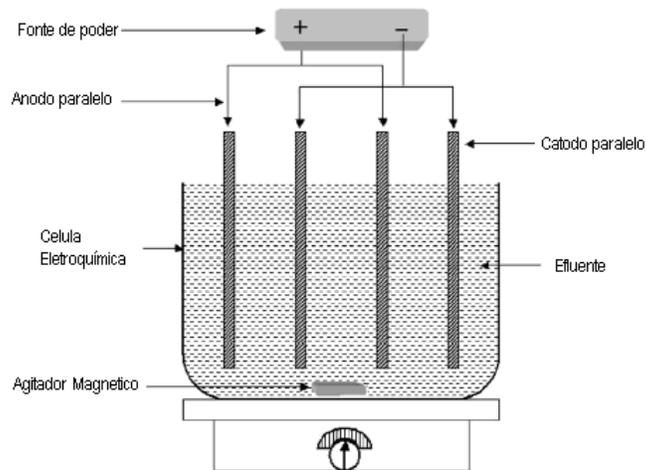


Figura 4-6 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos monopolares em paralelo. [21]

**Conexão em Série:** Num arranjo monopolar, cada par de eletrodos de sacrifício são conectados internamente com o outro, não tendo contato com os eletrodos exteriores. Uma maior diferença de potencial é requerida para uma dada corrente, devido ao somatório das tensões das células.

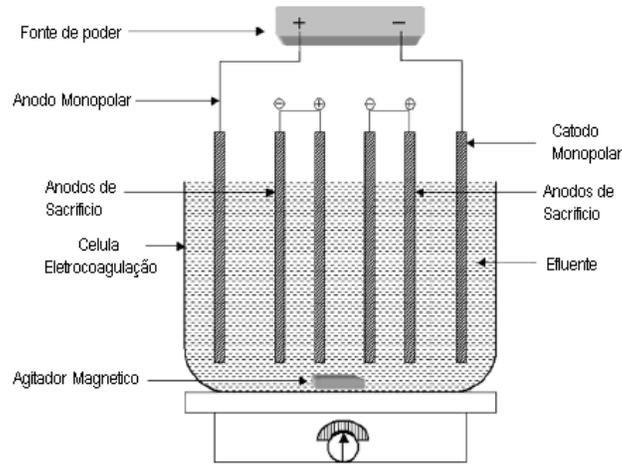


Figura 4-7 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos monopolares em serie. [21]

#### 4.4.2. Células eletroquímicas com eletrodos bipolares

Neste caso, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos paralelos sem conexão elétrica nenhuma. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de tensão.

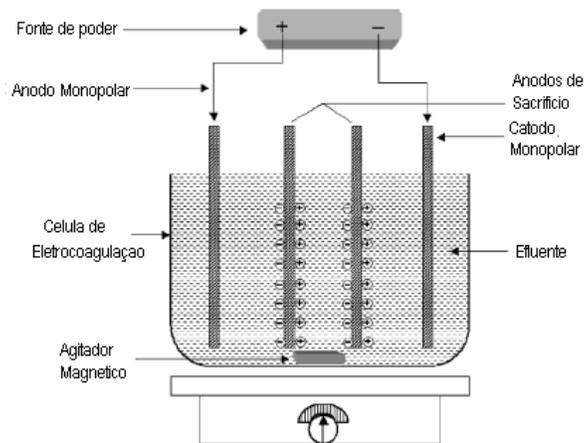


Figura 4-8 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos bipolares em paralelo. [21]

### 4.4.3 Eletrodos Horizontais

Geralmente usados na eletroflotação, o anodo é instalado na base do reator, enquanto o catodo é fixado de 10 mm até 50 mm do anodo. As bolhas de hidrogênio recorrem toda a altura do reator, permitindo remover uma maior quantidade de poluente. (figura. 4.9).

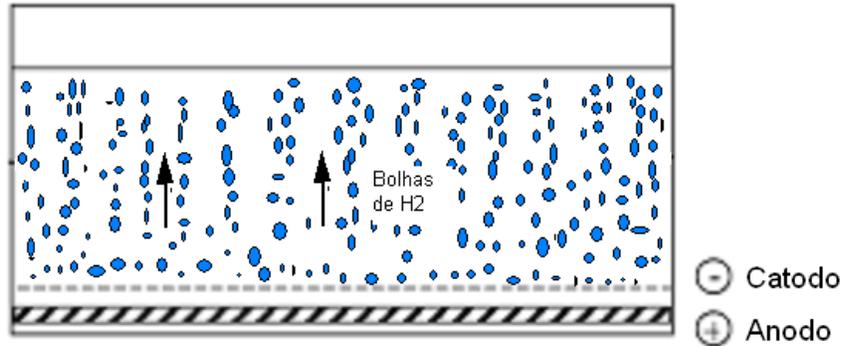


Figura 4-9 Diagrama convencional de eletroflotação com eletrodos horizontais. [27]

Segundo Chen et al. [28], o arranjo convencional não pode assegurar uma boa dispersão das bolhas de oxigênio geradas no anodo, afetando a eficiência da eletroflotação. Além disso, se a condutividade do efluente for baixa, o consumo de energia será inaceitavelmente elevado, graças à uma maior separação dos eletrodos (para prevenir o curto circuito). O autor propôs, um desenho de célula com anodos horizontais num mesmo nível (Figura 4.10).

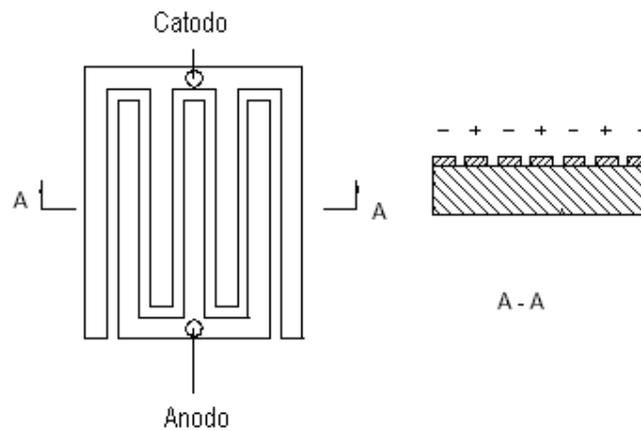


Figura 4-10 Eletrodos nivelados em um processo de eletroflotação [28]

#### 4.5. Projeto de Reator

O projeto do reator de eletrocoagulação é importante, já que ajuda alcançar a eficiência máxima do processo.

Segundo Holt [9], a base inicial para o projeto de reator se baseia em três principais decisões:

- ✓ Operação do reator: batelada ou contínuo;
- ✓ Reatores de coagulação ou coagulação mais flotação;
- ✓ Tipo de processo de separação associado.

Outros parâmetros de projeto são:

- ✓ Mistura dentro do reator;
- ✓ Raio da área superficial do eletrodo sobre o volume do reator (SA/V);
- ✓ Densidade de corrente.

O parâmetro SA/V – razão da área superficial dos eletrodos (SA em m<sup>2</sup>) dividido pelo volume do reator (V em m<sup>3</sup>) – é usado, geralmente, no escalamento do reator.

A chave geral para o entendimento do desenho do reator são as interações entre as espécies presentes, sendo requerido um contato entre elas para uma efetiva agregação. O contato depende da difusão da massa, mecanismos de transporte e regime do fluido dentro do reator. Dessa forma, a mistura influencia fortemente o desempenho e efetividade dos reatores de eletrocoagulação. [9]

Segundo Mollah et al. [21], também podem ser tomados em consideração os seguintes fatores que devem ser minimizados:

- ✓ A queda por resistência entre os eletrodos;
- ✓ A acumulação de bolhas de gases de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na superfície dos eletrodos;
- ✓ O impedimento à transferência de massa através do espaçamento entre os eletrodos.

A queda de resistência depende da: [21]

- ✓ Condutividade da solução;
- ✓ Distância entre os eletrodos;

- ✓ Geometria dos eletrodos.

Então, nosso processo será realizado sob condições de agitação dentro do reator, aumentando o nível de turbulência. Tal fato ocasiona: [21]

- Aumento na transferência de massa;
- Redução da camada de passivação dos eletrodos;
- Aumento da liberação de bolhas geradas (hidrogênio, oxigênio), minimizando a redução da acumulação delas na superfície dos eletrodos.

Um sistema contínuo opera sob condições fixas, especificamente uma carga fixa de poluente e fluxo. Em contraste, a natureza dinâmica de um reator batelada permite examinar uma maior faixa de condições durante o decorrer de um experimento e, portanto, obter maiores dados na faixa operacional estudada.

Sendo a flotação uma das ciências chaves da eletrofotação, deve-se considerar seu efeito no projeto do reator.

Dentro da célula são considerados os efeitos de eletrocoagulação e eletroflotação. A eletrocoagulação ocorre devido às reações das espécies formadas na oxidação dos anodos com o poluente, enquanto a eletroflotação, devido às reações das bolhas de gases de hidrogênio formadas no catodo.

#### **4.5.1. Desenho de eletrodos**

O desenho dos eletrodos determina a liberação do coagulante e o tipo das bolhas. Portanto, influencia na flotação, na mistura, na transferência de massa e na remoção do poluente. As bibliografias mostram que em tratamentos químicos e eletroquímicos de efluentes, de emulsões e outros, é mais eficiente o uso de floculantes de alumínio e espécies derivadas [8, 29, 30].

Para poder considerar o efeito da flotação é preciso que bolhas eletrolíticas de hidrogênio sejam geradas no catodo, tendo uma maior geração delas em superfícies de eletrodos inertes ou de difícil corrosão, sendo o aço inox o material com maior aplicação neste tipo de pesquisas.

Para poder prever as taxas de geração de espécies de alumínio e de gás de hidrogênio se usa a lei de Faraday, determinando assim as taxas e a densidade

de corrente, a densidade de corrente que é determinada pela corrente de operação e a área superficial do eletrodo.

Para assegurar uma densidade de corrente constante é preciso conhecer a área superficial do eletrodo e o espaçamento entre os eletrodos. Na literatura encontram-se diferentes valores para tal parâmetro (desde 0,5 cm até 5 cm).

Na literatura, encontramos uma ampla faixa de valores para o parâmetro SA/V, sendo desde 6,9 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> até 43 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e com densidades de corrente desde 5 Am<sup>-2</sup> até 300 Am<sup>-2</sup>. Como mostrado na tabela 4-1.

Tabela 4-1 Raio: Área superficial de eletrodo/volume do reator (SA/V) e densidade de corrente (Am<sup>-2</sup>) [9]

Referência	SA/V (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Densidade de Corrente (A m <sup>-2</sup> )
Mameri et al. (1998)	6.9 – 34.6	5 – 300
Holt et al. (2001)	10.5	3.4 – 27
Osipenko and Pogorelyi (1977)	18.8	8.3
Amosov et al. (1976)	30.8	80 – 130
Novikova et al. (1982)	42.5	100

Com as dimensões da célula e dos eletrodos temos um valor de SA/V igual a 17,99 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Da mesma forma, a corrente usada no trabalho fica na faixa de 0,5 A – 8 A, obtendo densidades de corrente de 1,1 mA.cm<sup>-2</sup>– 17,79 mA.cm<sup>-2</sup>. Ambos os valores ficam dentro da faixa mostrada na tabela 4-1.

#### 4.5.2 Arranjo de eletrodos

Nos trabalhos dos autores Modisshahla et al [31], Golder et al. [32] são avaliadas as concessões dos eletrodos comparando os arranjos monoplares e bipolares. O primeiro grupo de autores (Modisshahla et al [31]) chegou à conclusão que o arranjo paralelo em série foi o mais efetivo. Já o segundo grupo (Golder et al. [32]) determinou que o uso de eletrodos bipolares seria mais efetivo. Em ambos os trabalhos, a eficiência de corrente elétrica foi menor quando comparada com um arranjo monopolar paralelo, além de ter um maior custo de operação.

## **4.6. PARÂMETROS QUE AFETAM A ELETROCOAGULAÇÃO**

### **4.6.1. Material dos eletrodos**

O tipo do material dos eletrodos é um parâmetro fundamental nos tratamentos de eletrocoagulação, não devendo usar materiais tóxicos para a saúde humana nem para o meio ambiente. Geralmente, é recomendado usar *Fe* para o tratamento de efluentes e *Al* para o tratamento de água.

Para o caso do anodo, o material determina os íons e as espécies liberadas na solução, algumas delas agindo como coagulantes e outras como floculantes. Por isso, o *Al* e *Fe* são os materiais mais utilizados, pois apresentam baixo custo e são facilmente disponíveis. O material usado para o catodo pode ser o mesmo que o usado para o anodo, mas podendo ser afetado pela oxidação química, que causa um excesso na liberação dos íons na solução. Por tal motivo é que geralmente se usa um catodo inerte como aço inox, também recomendado quando a solução tem alto conteúdo de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . [33]

Geralmente, o eletrodo de ferro apresenta uma desvantagem: o efluente, durante e após o tratamento, fica com uma cor residual verde ou amarela bastante forte. Esta coloração é proveniente dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  (cor verde) e  $\text{Fe}^{3+}$  (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável, não apresentando coloração residual. [33]

Os eletrodos utilizados para a geração das micro-bolhas podem ser solúveis ou insolúveis. O trabalho de Muruganathan et al. [34] mostrou que os eletrodos solúveis, tais como *Al* e *Fe*, revelaram-se muito eficientes em comparação aos eletrodos insolúveis.

No caso específico da remoção de óleos, o uso de eletrodos de titânio, revestidos com óxidos ( $\text{IrOx-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ), foi estudado por Chen et al. [28], tendo apresentado diversas vantagens, tais como: elevada estabilidade dimensional, alta vida útil, facilidade de fabricação e custos aceitáveis. Além disso, ele apresentou uma configuração de eletrodos, deixando-os nivelados. Isso permitiu a redução da distância entre eletrodos, e, conseqüentemente, uma grande diminuição no consumo de energia nas células de Eletroflotação.

No trabalho apresentado por Kobya et al. [29], quando testados sob as mesmas condições, os resultados da remoção de 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.[28].

Dimoglo et al. [8], avaliou a remoção de DQO, turbidez, fenóis, hidrocarbonetos e graxas de um efluente petroquímico, usando anodos de Al e Fé. Os resultados mostraram um melhor desempenho quando usados anodos de alumínio na remoção de DQO, turbidez e fenóis.

#### 4.6.2. Densidade de Corrente

O subministro de corrente nos sistemas de eletrocoagulação determina a taxa de íons e gases liberados na solução dependendo do material do eletrodo utilizado. Quando altas correntes são usadas, existe uma alta chance de desperdício de energia elétrica no aquecimento de água. Uma questão interessante é que altas densidades de corrente resultam numa significativa diminuição da eficiência de corrente. A seleção da densidade de corrente será feita junto com outros parâmetros de operação, tais como: o pH, a temperatura, e até mesmo, o fluxo de entrada, para assim poder assegurar uma alta eficiência de corrente. [27]

Tabela 4-2 Tamanho de bolhas a diferentes densidades de corrente e materiais de eletrodos, pH 9.[27]

Eletrodo	Densidade de Corrente (A/m <sup>2</sup> )				
	125	200	250	300	375
Diâmetro das bolhas de hidrogênio (µm).					
Chapa SS	34	32	29	26	22
Malha 200	39	35	32	31	28
Malha 100	45	40	38	30	32
Malha 60	49	45	42	40	37
Diâmetro das bolhas de oxigênio (µm).					
Chapa Pt	48		46		42
Malha 200	50		45		38

A Densidade de corrente pode ser calculada pela equação:

$$\delta = \frac{i}{A_{\text{anodo}}} \quad (4-13)$$

Sendo:

$\delta$  = densidade de corrente.  $\text{Am}^{-2}$ .

$i$  = corrente elétrica, A.

$A_{\text{anodo}}$  = Área total dos anodos,  $\text{m}^2$ .

Um aumento na densidade de corrente promove uma maior oxidação dos eletrodos formando, dessa maneira, uma maior quantidade de agente coagulante, e, concomitantemente, uma maior geração de gases hidrogênio e oxigênio, que acarreta um transporte maior do material coagulado. Também há um aumento mais acentuado no valor do pH, conforme exemplificado na reação (4-3). [33]

O tamanho das bolhas depende das condições da superfície, assim como da densidade de corrente, sendo que com maiores densidades de corrente o tamanho das bolhas diminui, como apresentado na tabela 4-1. No trabalho de Chen [27], ele cita Burns et al. – que descobriram que essa diminuição de tamanho era mantida até um valor de  $200 \text{ A.m}^{-2}$ . Além desse valor não se encontrava nenhuma tendência. Pode-se esperar também, ao trabalhar com maiores valores de densidade de corrente, um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando um maior custo de operação. Entretanto, valores muito altos (acima do valor ótimo) não são produtivos para o sistema, pois, o excesso na quantidade de bolhas geradas na célula eletrolítica conduz à coalescência entre elas, e não à agregação com os contaminantes reduzindo, assim, a eficiência de remoção. [35]

O fenômeno da coalescência (aumento do tamanho das bolhas por incorporação das menores) geralmente ocorre quando duas bolhas colidem, tornando-se uma só. Esse fenômeno é favorecido por:

- Presença de bolhas com diferentes diâmetros. As maiores se incorporam às menores pela maior velocidade de ascensão das primeiras;
- Agitação muito violenta;
- Presença de grandes superfícies em contato com as fases líquido/gás, pois é nelas que se depositam as microbolhas que coalescem mais facilmente.

Alguns pesquisadores relatam que a densidade de corrente pode influenciar a eficiência do tratamento, enquanto outros relatam que não há nenhum efeito sobre a remoção dos poluentes. [36]

Nos trabalhos apresentados por Chen et al.[30], Kumar et al. [36] e Mouedhen et al. [21], eles indicam que a variação da densidade de corrente não teve nenhuma influência na remoção do poluente, embora eles afirmem que ela tenha sido mais rápida para um maior valor de densidade de corrente. No entanto, diferentes poluentes são usados em seus trabalhos. Chen et al. avaliaram a remoção da DQO, de óleos e graxas, ao ponto que Kumar et al. trabalharam na remoção do arsênio. Já Mouedhen et al. utilizaram  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Tal conclusão foi atribuída ao fato de que não é a densidade de corrente, mas sim, a densidade de carga que afeta a eficiência do tratamento, o que foi comprovado quando houve uma variação na densidade de carga verificando-se, dessa forma, uma modificação nos valores da remoção.

Bensadok et al. [37] indicaram que um aumento da remoção da DQO e da turbidez é produzido por um aumento na densidade de corrente, já que esse aumento na densidade de corrente causa uma maior liberação de íons e espécies  $\text{Al}^{3+}$  na solução (causado pela dissolução do anodo), de acordo com a lei de Faraday. Além disso, um aumento da densidade incrementa a taxa de produção de bolhas de hidrogênio, o que favorece a flotação do material floculado. [38].

No trabalho de Dimoglo et al. [8], a remoção de COD, fenóis, hidrocarbonetos e graxas aumentou com o incremento da densidade de corrente, exceto para a turbidez, na qual a remoção máxima não teve quase nenhuma variação com as densidades.

Xu e Zhu [39], tratando efluentes oleosos, indicaram que aumentando a densidade de corrente, desde  $5 \text{ A.m}^{-2}$  até  $18,5 \text{ A.m}^{-2}$ , a eficiência de remoção melhorava de 60 até 99%.

Nos trabalhos de Ibrahim et al. [40], Mostefa e Tir [41] e de Mansour e Chalbi [35], observou-se que quando a densidade da corrente aumenta, a porcentagem de remoção de óleo incrementa. Porém, encontrou-se um valor limite de densidade igual a  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  no trabalho de Ibrahim et al., enquanto que no trabalho de Mostefa e Tir esse valor foi igual a  $11,15 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Já para Chalbi o valor encontrado foi de  $120 \text{ A.m}^{-2}$ . Valores de densidade acima desses valores causavam uma diminuição na remoção. Fenômeno esse, que pode ser

explicado da seguinte forma: um primeiro incremento da densidade de corrente aumenta a geração de gases de hidrogênio e oxigênio nas superfícies dos eletrodos. Conseqüentemente, a etapa de atado entre as bolhas e as gotas de óleo incrementa, e, portanto, mais gotas de óleo são carregadas pelas bolhas. Entretanto, um incremento da densidade de corrente, além do valor ótimo, fornece um excesso de bolhas geradas, favorecendo a possibilidade da coalescência das bolhas em vez da ligação com as gotas de óleo.

Outra explicação para essa diminuição da eficiência de remoção do processo pode ser atribuída à competição entre a dissolução do alumínio e a evolução do oxigênio. Com baixos valores de densidade de corrente somente existe a dissolução do alumínio, enquanto que com valores altos ambos os processos competem, e, como conseqüência, a eficiência de geração do alumínio diminui, de acordo a figura abaixo: [42].

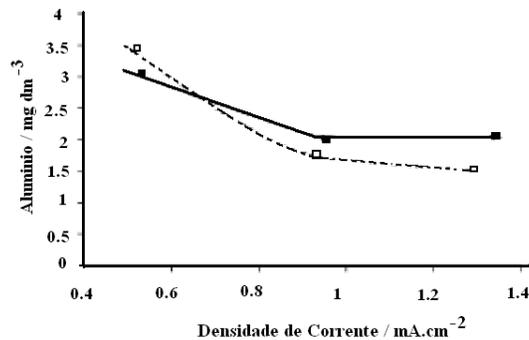


Figura 4-11 – Influência da densidade de corrente na quantidade de alumínio eletrodissolvido para uma mesma densidade de carga elétrica [42].

### 4.6.3. Densidade de carga

Segundo Kumar et al. [36] a densidade de carga é um parâmetro apropriado para se comparar diferentes resultados experimentais, podendo ser utilizada como parâmetro de projeto na eletrofloculação, sendo determinada pela seguinte equação:

$$C_F = \frac{it}{FV} \quad (4-14)$$

Sendo:

$C_F$  = Densidade de carga, F/m<sup>3</sup>.

$i$ = Corrente aplicada, A.

$t$ = Tempo de aplicação da corrente, s.

$F$ = Constante de Faraday, 96500 C/mol.

$V$ = Volume de efluente tratado, m<sup>3</sup>.

Para Cañizares et al. [43], a quebra da emulsão inicia-se quando o valor de carga elétrica de 0,1 A.h.dm<sup>-3</sup> é superado até um valor máximo de 0,14 A.h.dm<sup>-3</sup>, o que é mostrado com a variação drástica no valor da remoção DQO em função da carga elétrica passada. Com valores superiores a este, da-se início a uma queda na remoção, devido ao excesso do coagulante presente na solução.

No trabalho de Bensadok et al. [37] pode ser visto que a carga elétrica requerida para o tratamento da emulsão estudada é proporcional à concentração de óleo na emulsão, dando um valor de 70 As/g de óleo para completar o tratamento.

#### **4.6.4. Efeito do pH inicial**

Segundo Chen [27], o efeito do pH da água ou efluente na electrocoagulação é refletido pela densidade de corrente, assim como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Geralmente, as eficiências de corrente de alumínio são maiores em condições ácidas ou alcalinas do que em condições neutras. O desempenho do tratamento depende da natureza do poluente, sendo que a melhor remoção é encontrada nos valores próximos de pH=7. Sem embargo, o consumo de energia é maior em meios neutros devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo.

No caso da eletroflotação, observa-se que o tamanho das bolhas depende do pH do efluente, assim como do material do eletrodo. As bolhas de hidrogênio são menores em valores de pH neutros e o tamanho das bolhas de oxigênio incrementa com o pH.

A especiação do alumínio em solução aquosa também depende do pH, além da concentração total de alumínio [43]. A taxa de dissolução química do alumínio tem um valor mínimo quando o pH da solução é neutro. Já com valores básicos, essa taxa aumenta em várias magnitudes. Quando a dissolução

eletroquímica é maior que a teórica (lei de faraday), observa-se que essa diferença incrementa com a alcalinidade do meio, como é mostrado na figura 4-12. [42].

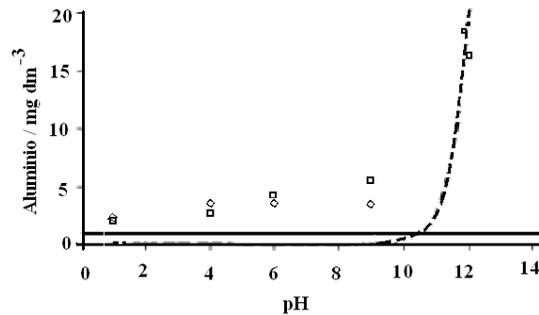
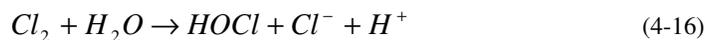


Figura 4-12 Influência do pH na concentração de alumínio gerado no processo eletroquímico: -- lei de faraday; ----- alumínio dissolvido quimicamente [42].

### Variação do pH com o tempo de eletrocoagulação.

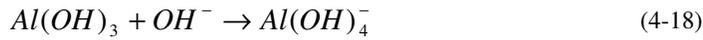
O pH do efluente depois do tratamento de EC incrementará quando o pH inicial tiver valores ácidos, mas diminuirá quando o pH inicial for alcalino – uma vantagem do processo. O incremento do pH foi atribuído à geração de íons hidroxila (Eq. 4-3) no catodo, como consequência do processo de geração de gases de hidrogênio (Chen [27]; Cañizares et al. [42]; Alaton et al, [44]). Além da geração do hidrogênio, a formação de  $Al(OH)_3$ , próximo do anódo, liberaria íons  $H^+$  permitindo uma diminuição do pH. Também existe a reação de geração de gases do oxigênio que permite uma diminuição do pH. Se íons  $Cl^-$  estivessem presentes, haveria as seguintes reações químicas: (Chen [27])



Portanto, o incremento do pH devido à geração de hidrogênio é mais ou menos compensada pelos íons  $H^+$  liberados nas reações anteriores.

Para Mouedhen et al. [23] o incremento do pH num efluente ácido ocorre por causa da liberação do  $CO_2$  do borbulho de hidrogênio, da formação de

precipitados de outros ânions com  $Al^{3+}$  e da mudança do equilíbrio à esquerda das reações que liberam  $H^+$ . Com a diminuição do pH em condições alcalinas, pode-se ter como resultado a formação de precipitados hidróxidos com outros cátions e a formação de  $Al(OH)_4^-$ , que são consumidores de alcalinidade (equação 4-18).



Conforme explicado por Chen et al. [30] e por Daneshvar et al. [45], quando a solução tem valores iniciais ácidos (até 7) ocorre um aumento do pH, entretanto, quando ele tiver valores alcalinos (superior a 9) a tendência é de haver uma diminuição durante o tratamento. Já para Mouedhen et al. [23], essa faixa fica nos valores de pH entre 3 e 11, como mostrado na figura 4-13.

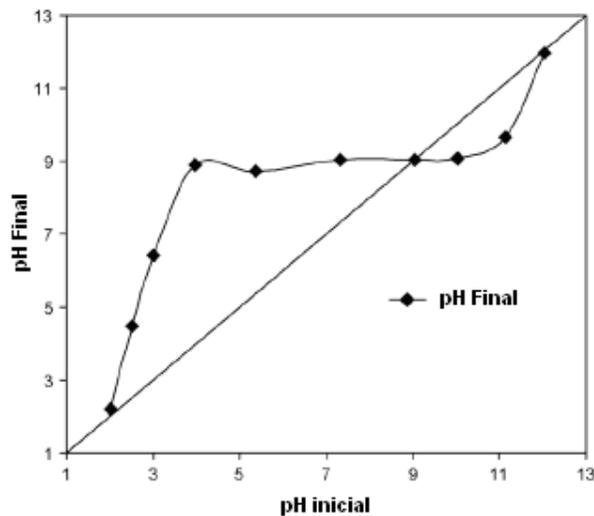


Figura 4-13 Variação do pH final em função do pH inicial [23].

Conforme explicado por Kobya et al. [29], a mudança dos valores de pH durante o processo de tratamento depende do pH inicial da solução e do tipo de material do eletrodo. No caso do eletrodo de alumínio, o trabalho deles mostrou que quando o pH inicial for inferior a 8, o pH fica maior que o inicial, e acima deste ponto, o pH final fica menor, como explicado anteriormente. Para eletrodos de ferro, o pH final é sempre maior que o inicial, porém, a diferença entre eles diminui quando o pH inicial for superior a 8.

Conforme Asselin et al. [25], o pH da solução incrementa com o tempo. Usando eletrodos de ferro o pH aumenta de 7,1 à 12,0. Já com eletrodos de alumínio, o pH aumenta de 7,1 para 10,2.

Segundo Cañizares et al. [43] os valores de pH do efluente incrementam com o tempo nos experimentos eletroquímicos, desde que o sistema permita a formação do hidróxido de alumínio como produto neto final. Contrariamente, os valores diminuem nos experimentos químicos, como consequência das propriedades ácidas das soluções de alumínio adicionadas.

Para Cañizares et al. [43] e Guohua Chen [27], o pH incrementa com o tempo até alcançar um valor máximo, depois diminui até alcançar um valor constante (um pouco maior do que o valor inicial), como mostrado na figura 4-14. Para poder explicar essa estranha mudança do pH, considera-se que dentro da célula ocorrem alguns processos eletroquímicos e químicos simultaneamente. Assim, a redução catódica da água faz o pH incrementar, enquanto a formação das diferentes espécies de alumínio permite uma diminuição do pH [26]. Além disso, o equilíbrio ácido-base de outras espécies presentes no efluente – tal como carbonatos (eq. 4-19 – 4-20) – e a autoprotólisis da água (eq. 4-21) podem influenciar o pH do seio da solução.

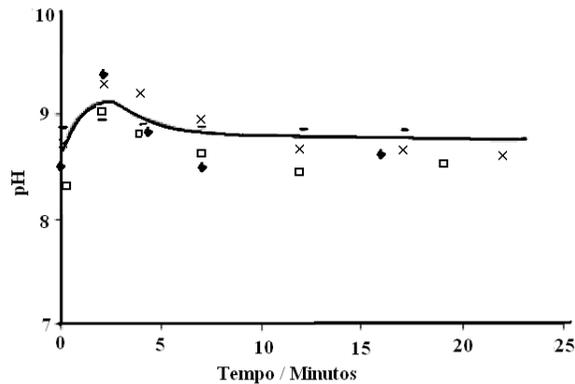
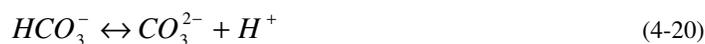
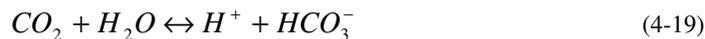


Figura 4-14 Resposta dinâmica do pH em função do tempo [26]



### **Efeito do pH na remoção do poluente.**

A máxima eficiência de remoção de poluentes foi encontrada com valores de pH próximos ao neutro, usando eletrodos de alumínio. Já com eletrodos de ferro (têxteis, argilas, etc), encontraram-se melhores remoções de cor e DQO em valores alcalinos do efluente. [27].

Bande et al [2] descobriram que a maior remoção do óleo obteve-se na faixa de pH de 4,72 – 6,65, dando a supor que nessa faixa são formados a maioria dos complexos coagulantes, sendo esses, os valores ótimos de pH para o processo de eletrocoagulação. [45]

Xu e Zhu [39] trataram efluentes oleosos usando eletrodos de ferro. Eles descobriram que a remoção máxima de DQO, óleo e graxas foram alcançadas num pH próximo de 7, não sendo significativo na faixa de 3 – 10. Mas já com valores acima de pH 10 a eficiência de remoção da DQO caiu rapidamente, enquanto que óleo e graxas permaneceram com altas remoções.

Já no trabalho dos autores Bensadok et al. [37] as máximas eficiências de remoção de DQO e Turbidez foram observadas com valores neutros de pH 6 – 7, conforme indicaram outros pesquisadores.

Enquanto, a remoção da DQO diminui com valores básicos de pH, a remoção para a turbidez diminui com valores ácidos e básicos fora da faixa mencionada, o que está em concordância com o caráter anfótero do hidróxido de alumínio (figura 4-2), sendo que a solubilidade dele aumenta quando a solução fica mais ácida ou mais alcalina.

No trabalho de Ibrahim et al. [40] observou-se que a maior eficiência de remoção foi atingida quando se trabalhou com valores de pH entre 6 e 8 – faixa na quais o tamanho das bolhas é de 15  $\mu\text{m}$  – 20  $\mu\text{m}$  (hidrogênio) e 30  $\mu\text{m}$  – 55  $\mu\text{m}$  (oxigênio), causando assim um incremento na área superficial de contato entre as gotas de óleo e as bolhas incrementando, assim, o porcentagem de remoção do óleo.

#### 4.6.5. Temperatura

Como indicado no trabalho de Chen [27], o efeito da temperatura ainda não é muito investigado. Para o tratamento de água, a eficiência de corrente (CE) do alumínio incrementa inicialmente com a temperatura até um valor próximo de 60°C, onde o máximo de CE foi encontrado. Com incrementos da temperatura, além desse, o valor diminui a CE. O incremento do CE com a temperatura foi atribuído ao incremento da atividade de destruição da camada de óxido de alumínio na superfície do eletrodo. Quando a temperatura é alta demais, há uma rachadura de largos poros de gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  resultando em flocos mais compactos, que podem ser depositados mais facilmente na superfície do eletrodo.

De acordo com Daneshvar et al. [45], Ibrahim et al. [40] o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência de remoção causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos, facilitando a colisão deles com o coagulante formado. Porém, quando aquele valor for superior a 300K, a eficiência de remoção diminui devido à formação de flocos indesejados e ao aumento da solubilidade dos precipitados.

De acordo com Larue et al. (2003) citada por Ferreira [33], o incremento da temperatura da solução é ocasionado pelo efeito Joule, expresso por  $Q$  ( $\text{kW.h.m}^{-3}$ ) e definido matematicamente como:

$$Q = C_p \Delta T \quad (4-22)$$

Onde:

$C_p$  = Capacidade calorífica da solução. Supõe-se que seja igual à da água  $4,18 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ ;

$\Delta T$  = diferença entre as temperaturas final e inicial do efluente.

Segundo Ibrahim et al. [40], de acordo as reações eletroquímicas, quanto maior a temperatura da emulsão maior a condutividade elétrica. Portanto, a resistividade da emulsão diminui, assim como a tensão do circuito, logrando um menor consumo de energia.

De acordo com o trabalho de Rodriguez et al. [46], com o aumento da condutividade a temperatura dentro da solução incrementa sob condições galvanostáticas. Um incremento na resistência da solução permite uma maior tensão, e assim, um maior consumo de energia. Enquanto a corrente é mantida constante, a tensão incrementa, ao mesmo ponto que a resistência cai, forçando o sistema a deparar energia extra no mesmo espaço, geralmente como calor, causando assim, um aumento na temperatura. Além desse aumento na temperatura, foi observado que parte dos precipitados de hidróxido de alumínio são re-dissolvidos – razão pela qual os processos de eletrocoagulação não deveriam ser feitos até a saturação.

#### 4.6.6. Energia Fornecida

Segundo Gohua Chen [27], quando corrente passa através de um reator eletroquímico, deve-se superar a diferença de potencial de equilíbrio, sobrepotencial anódico, sobrepotencial catódico e queda de potencial ôhmico da solução. Enquanto o sobrepotencial anódico considera o sobrepotencial de ativação, o sobrepotencial de concentração e o possível sobrepotencial de passivação – resultado da camada passivante na superfície anódica –, o sobrepotencial catódico considera principalmente do sobrepotencial de ativação, e do sobrepotencial de concentração. Portanto:

$$U_0 = E_{eq} + \eta_{a,a} + \eta_{a,c} + \eta_{a,p} + |\eta_{c,a}| + |\eta_{c,c}| + \frac{d}{\kappa} i. \quad (4-23)$$

Pode ser notado que o sobrepotencial de passivação depende do estado da superfície do eletrodo. Para eletrodos novos não passivados, esse sobrepotencial de passivação pode ser desprezado, ficando a equação anterior da seguinte forma:

$$U_0 = E + \frac{d}{\kappa} i + K_1 \ln i. \quad (4-24)$$

Já no caso de eletrodos passivados, a equação seria:

$$U_0 = E + \frac{d}{\kappa} i + K_1 \ln i + \frac{K_2 i^n}{k^m}. \quad (4-25)$$

Na equação acima, quando “K<sub>1</sub>” e “K<sub>2</sub>” são constantes, o “E” é relacionado ao número de transporte do Al<sup>3+</sup> e OH<sup>-</sup> – que se aproxima a um valor constante quando “k” tem valores altos, para o caso da eletrocoagulação. Essas equações indicam que “U<sub>0</sub>” é independente do pH e não muda significativamente com o fluxo.

Com o valor de “U<sub>0</sub>” é fácil calcular a tensão da eletrolise “U” para um processo de eletrocoagulação. Para eletrodos em modo monopolar, a tensão total requerida é a mesma que a tensão entre os eletrodos, ou seja:

$$U = U_0 \quad (4-26)$$

Para modo bipolar, a tensão total requerida é:

$$U = (N - 1)U_0 \quad (4-27)$$

Onde:

N = numero total de eletrodos

Para calcular o valor necessário de tensão para que uma determinada corrente elétrica passe pela solução pode ser feita pela equação 4-28: [33]

$$U = \frac{\delta d}{\kappa} \quad (4-28)$$

Sendo:

U= Tensão aplicada, V.

∂ = Densidade de corrente, A.m<sup>-2</sup>

d= Distância entre os eletrodos, m.

k= Condutividade do eletrólito, S.m<sup>-1</sup>.

Sendo assim, a tensão dependente da densidade de corrente, da condutividade do efluente, do espaçamento entre os eletrodos e do estado das superfícies deles [30].

Ao aumentar a tensão da célula, aumenta a geração de gases na superfície dos eletrodos e o número de bolhas dentro da célula, o que causa um aumento nas interações entre bolhas e gotas, obtendo-se uma maior remoção. Um incremento da tensão acima do valor ótimo aumenta em demasia o número de bolhas geradas.

No trabalho de Casqueira [14], observou-se que valores superiores a 10 V eram necessário para iniciar a desestabilização das partículas em suspensão, promovendo um aglomerado denso e homogêneo de bolhas, sugerindo que sob estas condições haveria uma quantidade suficiente de gases disponíveis para o arraste eficiente dos contaminantes, fato que não se verificou com o valor de 5 V, pois, neste ponto, a eficiência de remoção do zinco foi apenas de 30%.

Segundo Bande et al. [2], o incremento da tensão ocasiona um incremento na remoção do óleo, obtendo valores de remoção acima de 90% trabalhando com 5 V., já trabalhando com valores de tensão acima de 5 V. não se encontrou variação na eficiência de remoção.

O consumo elétrico incrementa com a corrente, que é um parâmetro chave no controle do desempenho da eletroflotação. Sabendo disso, é desejável diminuir a tensão da célula, em vez de diminuir a corrente para poder minimizar o consumo.

### **Varição do potencial com o tempo.**

Mouedhen et al. [23], encontraram que durante o período inicial da eletrolise, a tensão incrementa rapidamente até um valor máximo, depois disso, a tensão diminui até alcançar um valor pseudo – estacionário. O máximo valor da tensão e o tempo requerido para alcançar esse plateau de estado estacionário são maiores com menores concentrações de NaCl (condutividade).

Essa diminuição de potencial pode ser relacionada com a queda de potencial ôhmico da solução e/ou a diminuição do sobrepotencial anódico. Neste caso, tem que se observar que o sobrepotencial catódico não será considerado quando nenhum precipitado for formado na superfície do catodo. O pequeno

incremento da condutividade do eletrólito devido ao NaCl não pode explicar a significância diminuição do tensão de eletrólise.

Já no trabalho de Chen-Lu [1], encontrou-se que a tensão aplicada diminui com o tempo de operação até um valor estacionário de 4,6 V.

#### **4.6.7. Consumo de energia**

Segundo Kobya et al. [29], o consumo de energia em um reator de batelada é expresso por:

$$C_{energia} = \frac{U i t}{V} \quad (4-29)$$

Onde:

$C_{energia}$  = Consumo elétrico, em kW.h.m<sup>-3</sup>.

U = Tensão elétrica aplicada no sistema, em V.

i = Corrente elétrica aplicada, em A.

t = tempo de aplicação de corrente, em h.

V = Volume da solução tratada, em m<sup>3</sup>.

#### **4.6.8. Efeito da distância entre eletrodos**

Dentre os mecanismos de transporte de massa, a difusão e a migração são especialmente afetados quando alteramos a distância entre os eletrodos. [14]

Segundo Crespilho & Rezende (2004) citados por Ferreira [33] a distância é uma variável importante na otimização dos custos de operação da unidade. Esses autores afirmam que quando a condutividade do efluente for relativamente alta, poderia se utilizar um maior distanciamento entre os eletrodos. Já em situações com um valor moderado de condutividade, eles recomendam usar um menor distanciamento. Assim, reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

De acordo com Den & Huang (2005), citados por Ferreira [33] ao testar um sistema de tratamento sob a mesma corrente elétrica, não houve diferença de

eficiência de remoção para diferentes espaçamentos entre os eletrodos. Por isso, a distância entre eles é considerada apenas como um fator de otimização de custos.

No trabalho de Xu & Zhu [39], observou-se uma diminuição da remoção da DQO e do óleo quando a distância entre os eletrodos era incrementada, encontrando um valor adequado de 10 mm. quando considerado o custo do tratamento e a eficiência do processo. Os autores Modirshahla et al. [31] afirmaram que com o aumento da distância entre os eletrodos, poderiam ocorrer menos interações dos íons da solução com o coagulante formado. Por isso, quando a distância passou de 0,5 cm para 3 cm, a eficiência de remoção da tartrazina (tipo de corante sintético) diminuiu cerca de 26,64%.

Um efeito contrario foi encontrado no trabalho dos autores Daneshvar et al. [45], onde foi avaliado o efeito do espaçamento entre eletrodos numa faixa de 0,5 cm até 3,0 cm. concluindo que quando a distancia entre os eletrodos incrementa, a eficiência de remoção de cor incrementa ligeiramente. Os resultados também mostraram um incremento no consumo de energia (figura 4-15). A razão de tal fenômeno pode ser explicada da seguinte forma: quando aumenta a distância entre os eletrodos, os íons produzidos se moverão mais lentamente, causando um incremento na queda IR. Devido a isso, o consumo de corrente e a tensão para obter a ótima densidade de corrente incrementa.

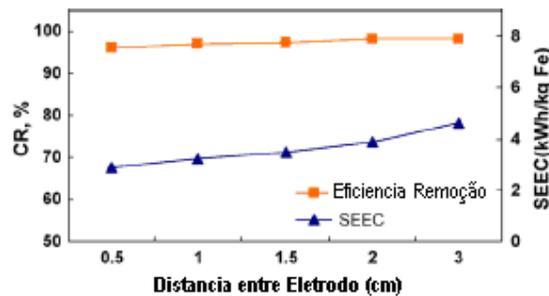


Figura 4-15 Efeito da distancia entre eletrodos na eficiência de remoção de cor e SEEC. [45]

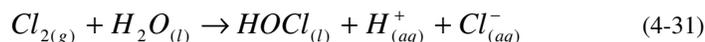
Para que não exista diferença na eficiência de remoção com a alteração do espaçamento entre os eletrodos, a solução a ser tratada deve ter um valor mínimo de condutividade elétrica. [33]

#### 4.6.9. Condutividade elétrica do efluente

É uma variável que afeta a eficiência de corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica, já que a tensão da célula diminui com o incremento da condutividade, causando uma diminuição da queda ôhmica. Assim, é necessária uma menor tensão para alcançar a densidade de corrente desejada. A condutividade também é importante na otimização de parâmetros do sistema, pois um alto valor de condutividade, associado ao pequeno distanciamento entre os eletrodos, minimiza o consumo de energia [26]. Porém, não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes (Daneshvar et al. [45]; Xu & Zhu. [39]).

Quando a condutividade elétrica de um efluente for muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém, isto conduz à oxidação de íons cloreto em: gás cloro e em íons  $OCl^-$  (considerados como fortes oxidantes capazes de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente), agindo assim, como desinfetantes. [27]

As reações são: [27]



Além da contribuição iônica no transporte da carga, foi encontrado que os íons cloreto podem reduzir significativamente o efeito adverso de outros íons, tais como o  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . A presença de íons sulfato ou carbonato permitiriam a precipitação de dos íons  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  – que formam camadas passivadoras na superfície do eletrodo. Essa camada poderia incrementar agudamente o potencial entre os eletrodos e resultar em uma significativa diminuição da eficiência de corrente. Portanto, é recomendado certa quantidade de ânions presentes, sendo desejado um valor de 20% Cl<sup>-</sup> para assegurar uma normal operação de EC no tratamento de água.

Para Ibrahim et al. [40]. A adição de NaCl, causa dois efeitos:

- Diminui o diâmetro das bolhas de gás, conseqüentemente aumenta a união entre as bolhas e gotas;

- Redução no consumo de energia, devido ao incremento da condutividade causado pelos íons NaCl presentes.

Para Mouedhen et al. [23], com o incremento da concentração do NaCl a tensão da célula diminui, encontrando um valor limite de 100 ppm. Acima desse valor, não é apresentada nenhuma diminuição na tensão. Já GAO et al. (2005), citado por Ferreira [33], registraram um valor de  $1,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

### **Efeito da condutividade na remoção**

Pablo Cañizares et al.[3], indicou que com menor concentração do sal maior é a remoção de DQO. e com valores acima de  $3 \text{ g.L}^{-1}$ , obtém-se a mesma remoção. Compararam também, o uso de diferentes eletrólitos (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) encontrando que melhor remoção é obtida quando o NaCl está presente na solução. Além disso, foi indicado que a presença desses íons influi na formação das espécies de alumínio. Para o caso do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , os 70% do alumínio presente está na forma do precipitado de hidróxido de alumínio. Já no caso do NaCl, encontra-se 40%, segundo literatura, a diferença deve estar na forma de hidroxidões poliméricos, o que significa que os sítios ativos que promovem a coalescência são maiores na solução com presença de NaCl.

Hosny [47], Mansour & Chalbi [35], indicaram que a presença do NaCl (3.5 % wt.) causa um ligeiro incremento da remoção do óleo, a condutividade da solução afeta a tensão da célula, causando diminuição dela em presença de NaCl, e conseqüentemente, no consumo de energia. Estudos prévios mostram que a presença do sal diminui o tamanho das bolhas de gás, especificamente das bolhas de hidrogênio (Mansour & Chalbi [35]; Hosny [47]; Bande et al. [2]). Sabendo-se que a flotabilidade das bolhas menores é mais lenta que das bolhas maiores, elas sobem lentamente até a superfície, tendo maior oportunidade para a colisão com gotas de óleo, permitindo assim, uma melhora na remoção (Mansour & Chalbi [35]; Hosny [47]; Bande et al. [2]).

Bande et al. [2] observaram que a adição de NaCl incrementava significativamente a remoção de óleo, mas, com uma presença em excesso ( $> 8 \text{ mg.L}^{-1}$ ), causava uma diminuição da remoção.

#### **4.6.10. Potencial Zeta das partículas coloidais**

O potencial zeta fornece uma informação importante para a estabilidade das partículas coloidais e depende, principalmente, do pH (valores de pH abaixo 8 permite obter valores de potencial zeta positivos, enquanto com maiores valores de pH causa potenciais negativos). Esse comportamento pode ser explicado em termos da formação das partículas de precipitado do hidróxido de alumínio – que são positivamente carregadas, devido à adsorção de cátions da solução – sob valores de pH menores que 8. Maiores valores de pH produz a reversão da carga, permitindo precipitados negativamente carregados (devido ao ânions da solução) que causam potenciais zeta negativos. [43]

Cañizares et al. [26] observaram valores iniciais negativos próximos de -60 mV. A adição do alumínio com o tempo permite o incremento deste parâmetro, obtendo valores próximos de zero.

#### **4.6.11. Concentração inicial de óleo na emulsão**

O efeito da concentração inicial do óleo presente na emulsão é um tema que precisa de mais estudo. Podemos encontrar vários trabalhos relacionados ao tema. Alguns deles indicam que a remoção do óleo aumenta com o incremento da concentração de óleo inicial na emulsão, enquanto outros autores falam o contrário.

No trabalho de Cañizares et al. [3], foi observada uma menor remoção da DQO quando se trabalhou com maiores concentrações de óleo. Tal fato mostra que a quantidade de alumínio necessária para produzir a quebra da emulsão é proporcional à concentração de óleo emulsionado. Outro ponto importante a ser considerado é que para uma dada dose de alumínio existe uma concentração limite de óleo que se permite ser tratado. Para maiores concentrações de óleo na emulsão não se obtinha a quebra para as condições de operação estabelecidas por eles.

No trabalho subsequente Cañizares et al. [26] fizeram uma comparação da eficiência do processo químico com o eletroquímico, encontrando os mesmos resultados que no trabalho anterior: “menores remoções da DQO quando se trabalha com maiores concentrações de óleo”, sendo o efeito mais marcado no

processo de eletrocoagulação. O fato que a eficiência do processo diminuía com o conteúdo do óleo é consistente com a influencia da concentração do alumínio, o que é indicativo de um raio estequiométrico entre a remoção do óleo e o alumínio adicionado.

Bensadok et al. [2], observaram que a eficiência de remoção da DQO e turbidez eram menores quando trabalharam com maiores concentrações de óleo, o que pode ser explicado pelo seguinte fato: maiores quantidades de íons alumínio são requeridos para o tratamento de emulsões mais concentradas. Eles encontraram um tempo adequado para o tratamento igual a 35 minutos para emulsões com 2 % de concentração e trabalhando com  $100 \text{ A.m}^{-2}$ . Para concentrações maiores o tempo do tratamento era maior a uma hora.

No trabalho de Ibrahim et al. [40], observou-se que com a diminuição da concentração inicial do óleo na emulsão, a chance das bolhas capturarem as gotas de óleo incrementa e, portanto, aumenta a separação do poluente. Isso coincide com os resultados do tratamento de emulsões óleo/água por eletroflotação do trabalho de Mostefa & Tir [41], quem mostraram que o conteúdo do óleo possui um papel muito importante, observando que a eficiência de remoção diminui com o incremento da concentração do óleo. Neste caso, parecia que o processo somente é efetivo ao tratar soluções diluídas, alcançando uma eficiência de remoção de 99 %. Já para maiores concentrações de óleo, o processo torna-se ineficiente.

Nos trabalhos de Hosny [47]; Bande et al [2]; Mansour & Chalbi [35], observou-se que com o incremento da concentração inicial do óleo (faixa:  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  –  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a porcentagem de remoção do óleo aumenta. Esse incremento pode ocorrer devido ao aumento da oportunidade que as bolhas de gás têm para entrar em contato com as gotas de óleo, e assim, flota-las até a superfície. Mansour & Chalbi [35] citam a Markhasin et al. – que falam que partículas de petróleo menores que  $2,5 \mu\text{m}$  não podem ser removidas por eletroflotação.

No trabalho de Xu & Zhu [39], a remoção do óleo incrementou ligeiramente (valores acima de 90 %) quando a concentração inicial de óleo aumentou de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $450 \text{ mg.L}^{-1}$ .

#### **4.7.**

### ***Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação***

#### ***A. Vantagens da eletrocoagulação [21]***

1. Os equipamentos utilizados na eletrocoagulação são simples e fáceis de manejar;
2. Baixo custo de instalação e manutenção;
3. Efluentes tratados por eletrocoagulação obtêm águas claras, sem cor nem odor e com menor conteúdo de sólidos totais dissolvidos (TDS);
4. Facilidade de automação quando comparada com outros tratamentos;
5. A eletrocoagulação tem uma baixa produção de lamas, comparada com o tratamento químico convencional. Essas lamas podem ser facilmente separadas (sedimentação ou Flotação) pelos óxidos/hidróxidos metálicos formados;
6. Os flocos formados na eletrocoagulação são similares com os formados quimicamente, exceto que os flocos de eletrocoagulação são mais largos, tendo menos conteúdo de água, mais estáveis em meio ácido, e, portanto podem ser separados mais rapidamente por filtração.
7. Remoção de menores partículas coloidais;
8. Evita uso de químicos, evitando problemas de poluição secundária causada por substâncias químicas;
9. As bolhas de gás produzidas durante a eletrolise podem carregar o poluente até o topo da solução onde é concentrado, coletado e removido;
10. Variando a densidade de corrente é possível controlar a concentração e tamanho de bolhas geradas e assim incrementar a probabilidade de colisão das espécies presentes e a área superficial por unidade de volume de gás (bolhas, poluente, coagulante);
11. A técnica de eletrocoagulação pode ser convenientemente usada em zonas rurais onde a eletricidade não é disponível, podendo ser usado um painel solar, para fornecer a energia requerida pelo processo.

### ***B. Desvantagens da eletrocoagulação [21]***

1. Troca regular dos anodos;
2. Alto consumo de energia elétrica;
3. Passivação da superfície dos eletrodos, o que causa a perda de eficiência da unidade de eletrocoagulação;
4. Alta condutividade da solução é requerida;
5. Formação de lamas.