

ELETRICOAGULAÇÃO E SEU POTENCIAL EM TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL

R.M.Rangel¹, R.J. de Carvalho², M.L. Torem³

1,2,3 - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) - PUC-RJ. Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea. CEP 22.453 -900 - Rio de Janeiro - RJ

E-mail (1) : rodolfo.rangel@ig.com.br

E-mail (2) : rjcar@demm.puc-rio.br

E-mail (3) : torem@demm.puc-rio.br

RESUMO

O tratamento de efluentes aquosos ou oleosos é uma das mais sérias questões ambientais enfrentada pelas indústrias minero-metalúrgicas. Os principais poluentes são reagentes residuais, pós, produtos químicos, íons metálicos, óleos, materiais orgânicos e alguns metais preciosos (Au, Pt, Ag).

A eletrocoagulação (EC) envolve a formação "in situ" de íons por eletrólise. Geralmente, anodos metálicos consumíveis (Al e Fe) são utilizados para produzir continuamente íons metálicos próximo à superfície anódica. Tal geração de íons é seguida pela concentração eletroforética de particulados ao redor do anodo. Os íons são atraídos pelos particulados, neutralizando suas cargas e possibilitando sua coagulação. As bolhas de hidrogênio, liberadas pelo catodo, unem-se às partículas floculadas, permitindo sua ascensão e remoção da solução.

A qualidade da água tratada depende da quantidade de íons produzidos, que por sua vez depende da densidade de corrente utilizada. Cloreto de sódio (NaCl) é comumente empregado para aumentar a condutividade elétrica da água de processo a ser tratada. O desempenho da eletrocoagulação também é afetado pelo pH e temperatura da água de processo. A densidade de corrente é crítica na eletrocoagulação, já que é o único parâmetro operacional que pode ser controlado diretamente e que determina tanto a coagulação quanto as taxas de geração de bolhas, além de influenciar fortemente a mistura da solução e a transferência de massa nos eletrodos.

As vantagens da eletrocoagulação incluem elevada eficiência de remoção de particulados, unidade de tratamento compacta, custos relativamente baixos e possibilidade de automação completa, enquanto as desvantagens são a necessidade de substituição periódica dos eletrodos consumíveis, custos da eletricidade, necessidade de elevadas condutividades para as águas de processo, dentre outras.

Os objetivos deste trabalho são apresentar os fundamentos, caracterizar os mecanismos, identificar vantagens e desvantagens, e indicar as perspectivas da eletrocoagulação como processo de tratamento de efluentes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: eletroflotação; eletrocoagulação; efluentes líquidos.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes aquosos ou oleosos é uma das mais sérias questões ambientais enfrentadas pelas indústrias químicas e minero-metalúrgicas. Os principais poluentes são reagentes residuais, pós, produtos químicos, íons metálicos, óleos, materiais orgânicos e alguns metais preciosos (Au, Pt, Ag).

Algumas vezes, devido à complexidade química ou ao elevado volume, o tratamento de efluentes não é economicamente viável, mesmo em casos em que eles contêm materiais valiosos. Além disso, muitas vezes a separação óleo/água torna-se difícil, especialmente quando o óleo está emulsificado e ainda pior quando o tamanho médio das gotículas é pequeno ou se as emulsões estão quimicamente estabilizadas.

2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

De acordo com Strokach (1975), a utilização de eletricidade para o tratamento de águas foi primeiramente proposta no Reino Unido em 1889. A aplicação da eletrólise ao beneficiamento mineral foi patenteada por Elmore em 1904. A eletrocoagulação (EC) com eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos Estados Unidos em 1909. A eletrocoagulação para o tratamento de água potável foi primeiramente aplicada em larga escala nos E.U.A. em 1946 (Stuart, 1946).

Devido aos investimentos relativamente elevados e aos altos gastos com energia elétrica, as tecnologias eletroquímicas para o tratamento de águas e efluentes não encontraram, naquele momento, grande aplicação ao redor do mundo.

Entretanto, extensas pesquisas, nos Estados Unidos e na extinta U.R.S.S., acumularam uma abundante quantidade de conhecimento ao longo da metade de século seguinte. Com o aumento das exigências para os suprimentos de água potável e com as mais rigorosas leis ambientais no que diz respeito à descarga de efluentes, as tecnologias eletroquímicas readquiriram sua importância mundial durante as últimas duas décadas.

Há empresas fornecendo equipamentos para recuperação metálica, para o tratamento de água potável ou águas de processo, para o tratamento de vários tipos de efluentes resultantes das mais diversas atividades industriais, tais como curtumes, indústrias de processamento de alimentos, indústrias têxteis, além do tratamento de emulsões óleo-água.

Atualmente, as tecnologias eletroquímicas são não apenas comparáveis a outras tecnologias em termos de custos, mas também são mais eficientes e mais compactas. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser um estágio fundamental no tratamento de efluentes contendo poluentes.

No caso das tecnologias eletroquímicas, os parâmetros fundamentais que as norteiam são: potencial (E), corrente (I), densidade de corrente (i) e eficiência de corrente (CE). A densidade de corrente (A/m^2) é a corrente por área de eletrodo e determina a velocidade de um processo. A eficiência de corrente é a razão entre a corrente consumida na produção de um determinado produto e a corrente total consumida, sendo um indicador da especificidade do processo.

3. TÉCNICAS DE FLOTAÇÃO

O uso de técnicas de flotação para o tratamento de efluentes tem mostrado grande potencial devido à elevada capacidade de processamento dos equipamentos modernos, à baixa geração de lamas e à alta eficiência dos processos de separação disponíveis (Rubio et al., 2001).

De acordo com Zabel (1992), as principais diferenças entre a flotação aplicada ao tratamento de efluentes e a flotação "convencional" de minérios são as seguintes:

- Necessidade de micro-bolhas (<100 microns) para a flotação de partículas extremamente pequenas ou mesmo coloidais;
- Impossibilidade de empregar elevadas vazões volumétricas de bolhas, devido à fragilidade dos agregados coloidais formados;
- Micro-bolhas não flutam partículas densas e grandes, especialmente em elevados teores de sólidos;
- Não é necessária a formação de uma espuma estável na aplicação ao tratamento de efluentes;

. As aplicações ao tratamento ambiental geralmente resultam em custos extras.

4. ELETROCOAGULAÇÃO

De acordo com Yousuf et al. (2000), a coagulação é um fenômeno no qual partículas carregadas em uma suspensão coloidal são neutralizadas pela colisão mútua com contra-íons e são aglomeradas, seguido pela sedimentação. O coagulante é adicionado na forma de substâncias químicas adequadas. É geralmente aceito que a coagulação acontece primariamente pela redução da carga superficial até um ponto onde as partículas coloidais, previamente estabilizadas pela repulsão eletrostática, possam aproximar-se o suficiente para que forças de Van der Waal's possam mantê-las unidas e permitir a agregação. A redução da carga superficial é consequência da diminuição do potencial repulsivo da dupla camada elétrica pela presença de um eletrólito apresentando carga oposta.

A eletrocoagulação (EC) envolve a formação "in situ" de íons por eletrólise. Geralmente, anodos metálicos consumíveis (Al e Fe) são utilizados para produzir continuamente íons metálicos próximo à superfície anódica. Tal geração de íons é seguida pela concentração eletroforética de particulados ao redor do anodo. Os íons são atraídos pelos particulados, neutralizando suas cargas e possibilitando sua coagulação. As bolhas de hidrogênio, liberadas pelo catodo, unem-se às partículas floculadas, permitindo sua ascensão e remoção da solução.

De acordo com Chen (2004), as reações químicas ocorrendo no anodo são mostradas a seguir.
Para anodo de alumínio:



em condições alcalinas



em condições ácidas



Para anodo de ferro:



em condições alcalinas



em condições ácidas



Adicionalmente, há a reação de liberação de oxigênio



A reação no cátodo é



Os íons Al^{3+} e Fe^{2+} são coagulantes muito efetivos para floculantes particulados. Os íons de alumínio hidrolizados podem formar grandes redes de AlO-Al-OH , que podem quimicamente adsorver poluentes tais como F^- . O Al é normalmente usado para o tratamento de água e o Fe para o tratamento de efluentes (em função do preço).

4.1. Fatores afetando a eletrocoagulação

O desempenho de um sistema de eletrocoagulação reflete-se pela eficiência da remoção de poluentes e pelo consumo de energia e/ou reagentes químicos.

A remoção de poluentes é fortemente dependente do tamanho das bolhas geradas, enquanto o consumo de energia está relacionado ao projeto da célula, materiais e disposição dos eletrodos e condições operacionais, tais como densidade de corrente, condutividade da solução, dentre outras. A variação do tamanho de bolhas depende do pH da solução, assim como do material dos eletrodos. As bolhas gasosas dependem também da densidade de corrente, assim como da condição superficial dos eletrodos.

Os experimentos típicos de eletrocoagulação, para o tratamento de efluentes, envolvem o levantamento de curvas relacionando a remoção percentual do poluente em função do tempo, para diversas condições de densidade de corrente elétrica (mA/cm^2), temperatura, pH e sistema elétrico (Kumar et al., 2003).

Densidade de corrente: Geralmente, a remoção percentual do poluente aumenta com a elevação da densidade de corrente, devido ao aumento no número de micro-bolhas gasosas no interior da célula, aumentando assim a quantidade de poluente carregado pelas mesmas. Entretanto, acima de determinados valores de densidade de corrente, as bolhas geradas em enorme quantidade coalescem ao invés de ligarem-se ao poluente, resultando, como consequência, numa degradação do processo de separação. O suprimento de corrente para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade de íons Al^{3+} ou Fe^{2+} liberados dos respectivos eletrodos. Uma elevada corrente significa uma pequena unidade de eletrocoagulação. Entretanto, quando uma corrente muito elevada é empregada, há uma grande possibilidade de desperdiçar energia elétrica no aquecimento da solução. Mais importante, uma densidade de corrente muito elevada resultaria em um significativo decréscimo na eficiência de corrente.

De acordo com Chen (2004), para que um sistema de eletrocoagulação opere por um longo período de tempo sem necessidade de manutenção, a densidade de corrente sugerida é de 20-25 A/m², há menos que sejam tomadas medidas para a limpeza periódica da superfície dos eletrodos.

A seleção da densidade de corrente deve ser feita com outros parâmetros operacionais, tais como pH, temperatura e vazão volumétrica, para garantir uma elevada eficiência de corrente. Há um valor crítico de densidade de corrente necessário. Uma vez que a densidade de corrente atinja o valor crítico, a qualidade do efluente não apresenta melhora significativa para posteriores aumentos de corrente.

A eficiência de corrente aumenta inicialmente com o aumento da temperatura, até atingir um valor máximo. A partir daí, qualquer aumento de temperatura diminuirá a eficiência de corrente. O aumento de temperatura proporciona um aumento da condutividade da solução, com conseqüente redução no consumo de energia.

Efeito do pH: Os efeitos do pH da água ou efluente sobre a eletrocoagulação são refletidos pela eficiência de corrente e também pela solubilidade dos hidróxidos metálicos. Quando há íons cloreto presentes, a liberação de cloro também seria afetada. Encontra-se normalmente que as eficiências de corrente do alumínio são mais elevadas em condições alcalinas ou ácidas do que em condições neutras (Chen, 2004). O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes, com a melhor remoção de poluente encontrada próxima ao pH de valor 7.

A potência consumida é, entretanto, maior em meio neutro, devido à variação de condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo. O pH do efluente, após o tratamento de EC, aumentaria para efluentes inicialmente ácidos, mas diminuiria para efluentes inicialmente alcalinos. Esta é uma das vantagens deste processo. O aumento do valor do pH em condições ácidas foi atribuído à liberação de hidrogênio nos catodos. De fato, além da liberação de hidrogênio, a formação de $Al(OH)_3$ próxima ao anodo liberaria H^+ levando a uma diminuição do valor de pH.

Adicionalmente, há também a reação de liberação de oxigênio, levando à diminuição do valor de pH. Quando há íons cloro, as seguintes reações químicas ocorrem:



Conseqüentemente, o aumento do valor do pH devido à liberação de hidrogênio é mais ou menos compensado pelas reações de liberação de H^+ acima. Determinou-se que a eficiência de remoção de poluentes é maior para meios neutros (valor de pH próximo a 7), no caso da utilização de eletrodos de Al. Já para o caso da utilização de eletrodos de Fe, a eficiência de remoção de poluentes é maior para meios alcalinos.

Presença de NaCl: Cloreto de sódio é normalmente empregado para aumentar a condutividade da água ou efluente a ser tratado. Além de sua contribuição iônica em conduzir a carga elétrica, descobriu-se que os íons cloreto podem reduzir significativamente o efeito adverso de outros ânions tais como HCO_3^- , SO_4^{2-} .

A existência dos íons carbonato ou sulfato levaria à precipitação dos íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} que formam uma camada isolante sobre a superfície dos eletrodos. Esta camada isolante aumentaria acentuadamente o potencial entre os eletrodos e resultaria em uma diminuição significativa da eficiência de corrente.

É portanto recomendando que entre os ânions presentes, deve haver 20% de Cl^- para garantir uma operação normal da eletrocoagulação no tratamento de água. A adição de NaCl levaria também a um decréscimo na potência consumida, devido ao aumento na condutividade. Além disso, descobriu-se que o cloro eletroquimicamente gerado é eficaz na desinfecção de águas.

Disposição dos eletrodos: Normalmente um anodo é instalado no fundo da célula, enquanto um catodo de tela de aço inox é fixado de 10 a 50mm acima do anodo. Tal arranjo não pode garantir rápida dispersão das bolhas de O_2 , geradas no anodo, para o seio da solução, afetando a eficiência de flotação (Chen, 2004).

Além disso, se a condutividade da solução for baixa, o consumo de energia será inaceitavelmente elevado, devido ao grande espaçamento entre eletrodos, necessário para evitar o curto-circuito entre o catodo de tela flexível superior e o anodo de fundo.

Uma nova disposição dos eletrodos, agora no mesmo plano, foi testada e mostrou-se mais eficiente devido à rápida dispersão das bolhas geradas para o seio da solução, a qual é tão importante quanto a geração de micro-bolhas, para a eficiência do processo (Chen et al., 2002).

Para um sistema convencional, apenas o catodo superior entra em contato com a solução, enquanto o anodo no fundo não interage diretamente com o fluxo. Daí, as bolhas de O_2 geradas no anodo no fundo não podem ser imediatamente dispersas para a água de processo em tratamento.

Projeto típico de célula: Em sua forma mais simples, um reator para eletrocoagulação pode ser constituído de uma célula eletrolítica com um catodo e um anodo. Quando conectado a uma fonte elétrica externa, o material do anodo irá corroer-se eletroquimicamente devido à oxidação, ao passo que o catodo será sujeito a passivação. Mas, tal arranjo não é adequado para o tratamento de águas de processo, porque para uma taxa de dissolução metálica adequada, é necessário o uso de eletrodos com grande área superficial. Isto tem sido conseguido pelo uso de células com eletrodos monopolares tanto em série quanto em paralelo (Youssuf et al., 2000). Um arranjo simples de uma célula de EC com um par de anodos e um par de catodos em paralelo é mostrado na Fig.1.

Ele consiste essencialmente de pares de placas metálicas condutoras colocadas entre dois eletrodos paralelos e uma fonte elétrica de corrente contínua. As placas metálicas condutoras são comumente conhecidas como "eletrodos de sacrifício".

Um arranjo de uma célula de EC com eletrodos monopolares em série é apresentado na Fig.2. Em tal disposição, cada par de "eletrodos de sacrifício" é conectado internamente aos outros e não tem interconexões com os eletrodos externos.

Alguns pesquisadores (Marneri et al., 1998 e Pouet et al., 1995), entretanto, utilizaram eletrodos bipolares com células em paralelo. Neste caso, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos paralelos sem qualquer conexão elétrica, conforme mostrado na Fig.3. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte elétrica sem interconexões entre os eletrodos de sacrifício.

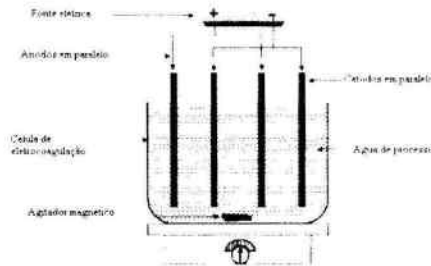


Figura 1. Reator de EC com eletrodos monopolares em paralelo

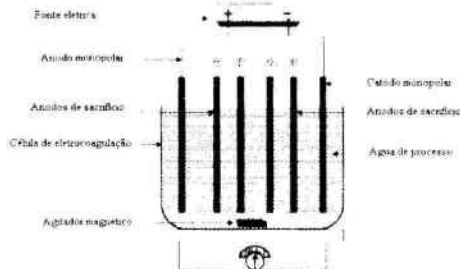


Figura 2. Reator de EC com eletrodos monopolares em série

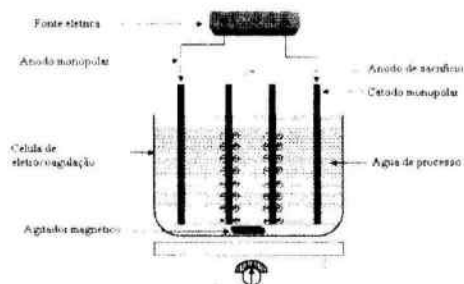


Figura 3. Reator de EC com eletrodos bipolares em paralelo

Dependendo da orientação das placas de eletrodos, as células de EC podem ser horizontais ou verticais. Por simplicidade, as placas de eletrodos são normalmente conectadas em modo bi-polar. O escoamento da solução através do espaço entre as placas pode ser via múltiplos canais ou via canal simples.

O reator para EC pode tanto operar continuamente quanto em batelada. A eletrocoagulação tem que ser seguida por um processo de remoção da lama. Pode ser tanto uma unidade de sedimentação quanto uma de flotação.

4.2. Efluentes tratados pela eletrocoagulação

A EC é eficiente na remoção de sólidos em suspensão, assim como na de óleos e graxas. Ela tem se mostrado eficiente no tratamento de águas, tais como o tratamento do suprimento de água potável de pequenas e médias comunidades, para o suprimento de água de aquecimento para processos industriais para os quais grandes estações de tratamento de água são desnecessárias ou economicamente inviáveis.

Ela é muito eficiente na coagulação de colóides encontrados em águas naturais, reduzindo suas turbidez e cor. É também empregada na remoção ou destruição de algas e microorganismos. Pode também ser usada para remover ferro, silicatos, oxigênio dissolvido, dentre outros.

A EC mostrou-se particularmente útil no tratamento de águas de processo, tendo sido utilizada no tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis, de alimentos, de petróleo, de carpetes, de fibras químicas, além de ser usada no tratamento de esgotos, de emulsões óleo-água, dentre outros.

4.3. Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

As vantagens da eletrocoagulação incluem elevada eficiência de remoção de particulados, unidade de tratamento compacta, custos relativamente baixos e possibilidade de automação completa, enquanto as desvantagens são a necessidade de substituição periódica dos eletrodos consumíveis, custos da eletricidade, necessidade de elevadas condutividades para as águas de processo, dentre outras.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, 11-41.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2002. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environmental Science & Technology* 36, 778-783

- Elmore, F.E., 1905. A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore. Br. Patent 13, 578.
- Ibrahim, M.Y., Mostafa, S.R., Fahmy, M.F.M., Hafez, A.I., 2001. Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Separation Science and Technology* 36, 3749-3762.
- Kumar, P.R., Chandari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P., 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. 2004. *Chemosphere* 55, 1245-1252.
- Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Barion, B., 1998. *Water Research* 32, 1604.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., 2004. *Journal of Hazardous Materials B114*, 199-210.
- Muruganathan, M., Bhaskar Raju, G., Prabhakar, S., 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. *Separation and Purification Technology* 40, 69-75.
- Pouet, M.F., Grasmick, A., 1995. *Water Science Technology* 31, 275.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2001. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 15, 139-155.
- Strochach, P.P., 1975. *Eletrochem. Ind. Process. Bio.* 55, 375.
- Stuart, F.E., 1946. Electronic water purification progress report on the electronic coagulator a new device which gives promise of unusually speedy and effective results, *water sewage* 84, 24-26.
- Youssuf, A.M., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. *Journal of Hazardous Materials B84*, 29-41.
- Zabel, T., 1992. Flotation in water treatment. In: Mavros, P., Matis, K.A. (Eds.), *Innovations in Flotation Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, M.A.