



## TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS: ANÁLISE DO DESEMPENHO DO PROCESSO

FIUZA, L. P.<sup>1</sup>, SILVA, G. C.<sup>1</sup>, FRANÇA NETA, L.S.<sup>2</sup>, FERREIRA, A.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais. E-mail: lpfuza@gmail.com

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais –Departamento de Química

### RESUMO

Os efluentes contaminados com íons metálicos ganham cada vez mais destaque no âmbito do tratamento de efluentes, devido à sua elevada toxicidade, aliada à crescente preocupação com o meio-ambiente. Dentre os vários métodos possíveis de tratamento, a eletrocoagulação mostra-se uma técnica versátil e geradora de menores volumes de resíduos, se comparada a outras técnicas. No presente trabalho, foi avaliada a eficiência do tratamento de efluentes através da eletrocoagulação, sendo obtidos percentuais de remoção de 99% para o zinco, 95% para o cobre e 81% para o níquel, utilizando-se uma unidade piloto com circulação. Em relação aos parâmetros operacionais, vários testes foram feitos para investigar sua influência. Foi observado que a utilização de 4 eletrodos (2 pares), cloreto de sódio como eletrólito a concentrações de 2000mg.L<sup>-1</sup> produzem resultados mais eficientes no que diz respeito a velocidade de floculação do efluente e consumo de eletrodos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrocoagulação, tratamento de efluentes, íons metálicos

### ABSTRACT

The effluents contaminated with metal ions are increasingly highlighted in the context of waste treatment due to their high toxicity, coupled with the increasing concern for the environment. Among the several possible treatment methods, electrocoagulation is a versatile technique that generates lower waste volumes compared to other techniques. In the present work, the efficiency of effluent treatment through electrocoagulation was evaluated, with removal percentages of 99% for zinc, 95% for copper and 81% for nickel using a circulating pilot unit. Regarding the operational parameters, several tests were made to investigate their influence. It was observed that the use of 4 electrodes (2 pairs), sodium chloride as electrolyte at concentrations of 2000mg.L<sup>-1</sup> produce more efficient results with regard to effluent flocculation velocity and electrode consumption.

**KEYWORDS:** Electrocoagulation, wastewater treatment, metal ions

### 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes vem se tornando um assunto cada vez mais pesquisado, devido a vários fatores como por exemplo a crescente preocupação ambiental e a crise hídrica vivida em nosso país no início da década. Dentre os vários tipos de efluentes existentes, os que contêm metais pesados merecem atenção especial devido principalmente a sua toxicidade. Existem várias técnicas de tratamento existentes, as mais convencionais utilizam uma combinação de processos físicos e químicos (CAVALCANTI, 2009). A eletrocoagulação é uma técnica eletroquímica que consiste basicamente em reações de oxidação e redução

utilizando um anodo de sacrifício, gerando espécies *in-situ* que promovem a remoção dos poluentes seja por adsorção, seja por co-precipitação. As principais vantagens deste método são a reduzida ou até mesmo a não necessidade de utilização de reagentes, além da obtenção de um volume reduzido de rejeito (SILVA et al., 2012; FERREIRA; MARSHIELLO; THIVEL, 2013).

As várias variáveis do processo são importantes e influenciam no resultado final obtido, dentre elas a corrente elétrica aplicada (consequentemente a densidade de corrente), quantidade e geometria de eletrodos (consequentemente a relação área-volume), espaçamento entre eletrodos, vazão de circulação, tipo de eletrólito utilizado e condutividade do meio. Tais variáveis são determinantes para a eficiência do mesmo, e também são diretamente responsáveis pelo tempo de tratamento e pelo consumo de eletrólito e eletrodos.

O tratamento por eletrocoagulação deve ser promovido em uma unidade de tratamento, neste contexto a fabricação de uma unidade piloto com características específicas que a façam atender os parâmetros adequados determinados em testes preliminares costuma ser a estratégia mais adotada pelos pesquisadores.

Dado o prospecto da utilização da eletrocoagulação para tratamento de efluentes e os procedimentos adotados, este trabalho teve como objetivo realizar o tratamento em efluentes sintéticos contendo metais pesados através da eletrocoagulação, por meio da análise de percentual de remoção de íons de metais pesados.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

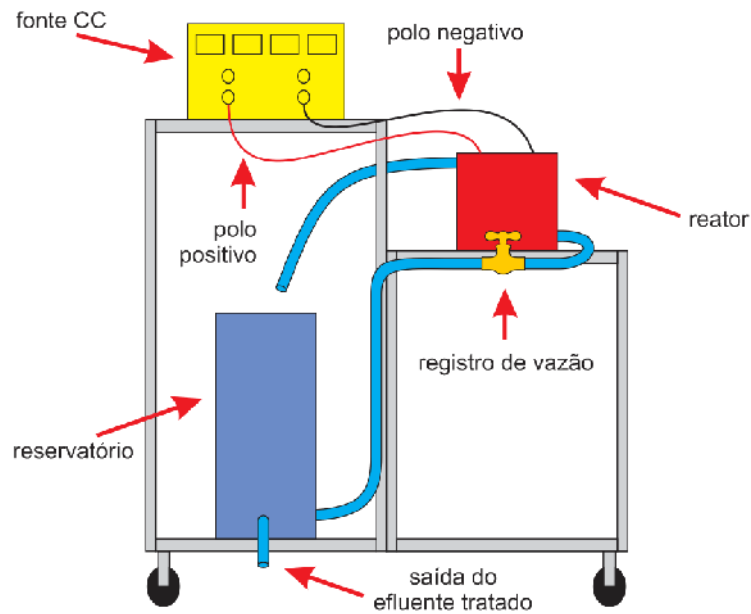
### **2.1. UNIDADE PILOTO**

A unidade piloto foi desenvolvida baseada em características de plantas construídas por outros autores em suas pesquisas científicas, com destaque para Souza (2012) e Ferreira, Marchesiello e Thivel (2011). O esquema da unidade desenvolvida é apresentado na Figura 1. A unidade piloto é equipada com uma bomba de vazão controlada para promover a circulação do efluente entre o reator e o reservatório, otimizando assim a hidrodinâmica do sistema e a transferência de massa. O reator é um recipiente que abriga o conjunto de eletrodos e o local onde as reações químicas do tratamento ocorrem. O volume útil do reator utilizado nesta unidade piloto é de 1230cm<sup>3</sup> (1,23L) e o volume total do reservatório é 20 litros.

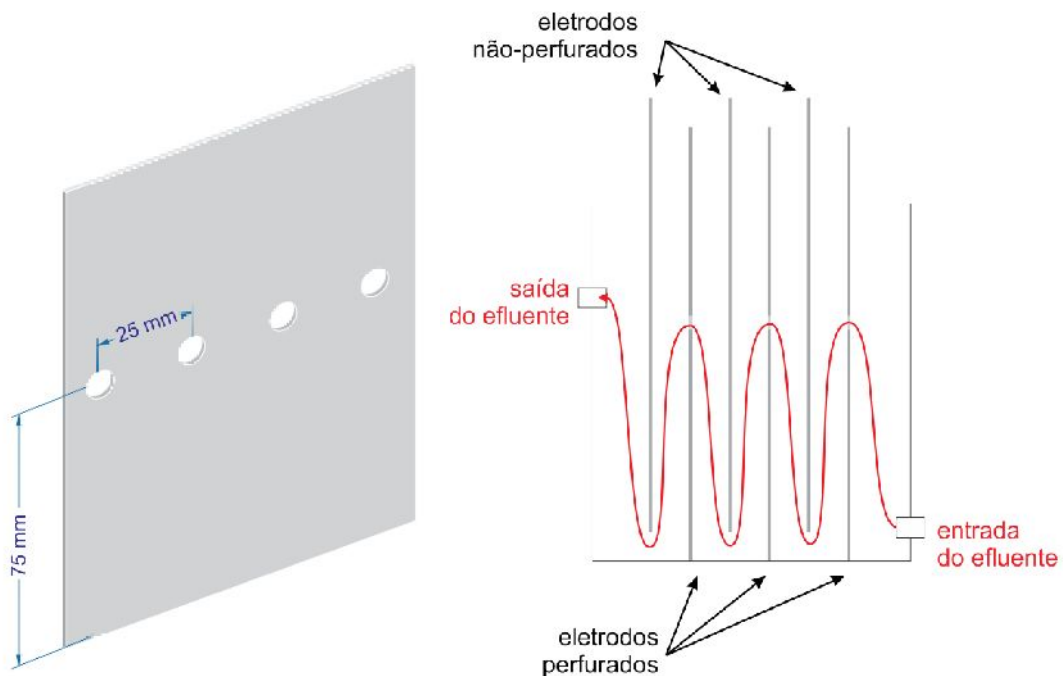
O reator de acrílico construído, conforme esquema apresentado na Figura 2, possui entrada de efluente pela parte inferior e saída pela parte superior. Esta configuração, juntamente com a colocação da entrada e saída em lados opostos proporcionou uma melhor circulação do efluente dentro do reator com eliminação de pontos de estagnação, consequentemente, favoreceu a transferência de massa no sistema.

Foram utilizados eletrodos de ferro nas dimensões 150mm x 115mm x 1mm, dispostos em paralelo em pares, intercalando anodos e catodos (configuração bipolar), com distância de 10mm entre eles. Para promover uma melhor circulação do efluente no reator, alguns eletrodos foram perfurados com quatro furos igualmente espaçados na parte superior dos mesmos, como mostra a Figura 2. Os eletrodos perfurados foram intercalados com eletrodos não-perfurados, sendo que os perfurados foram posicionados junto à base do reator e os não-

perfurados foram posicionados um pouco acima da base do reator, forçando a passagem do efluente de forma alternada pelos furos e por baixo dos eletrodos.



**Figura 1 – Unidade piloto de tratamento de efluentes desenvolvida. Figura elaborada pelo próprio autor.**



**Figura 2 – Esquema de reator em acrílico construído. Figura elaborada pelo próprio autor.**

## 2.2. SOLUÇÕES SINTÉTICAS DOS ÍONS METÁLICOS

O efluente sintético contendo aproximadamente  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  foi preparado utilizando os reagentes Cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) hexahidratado PA Vetec 97%, Sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) heptahidratado PA Proquímios 99%, Sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) pentahidratado PA Cromoline 98%. Estes valores de concentração foram escolhidos com base em um estudo anterior do grupo de pesquisa, FERREIRA et al., 2013, em que a eletrocoagulação foi realizada para tratar água de elevada dureza contendo íons metálicos e para fins de comparação, decidiu-se utilizar no presente estudo, valores de concentração do íon metálico o mais próximo possível deste estudo de referência.

## 2.3. PARÂMETROS OPERACIONAIS DA UNIDADE PILOTO

Inicialmente, foram feitos testes sem adição de metais pesados, a fim de comparar diferentes configurações do sistema e determinar quais seriam as melhores condições para o tratamento. Foram estudados os efeitos de diferentes tipos de eletrólitos (cloreto de sódio e sulfato de sódio), concentrações diferentes de eletrólito ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), quantidades de eletrodos (dois pares e três pares) ligados de forma bipolar (alternando positivos e negativos), vazões de circulação ( $35 \text{ L.h}^{-1}$  e  $60 \text{ L.h}^{-1}$ ) e correntes elétricas (3A e 5A). Além disso, foi observado também a evolução de pH e consumo de eletrodos em cada um destes ensaios.

## 2.4. ENSAIOS PARA REMOÇÃO DE METAIS

Foi realizado um experimento para remoção dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , com concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  para cada um dos metais individualmente. Os parâmetros escolhidos foram: quantidade de eletrodos (4), distância entre eletrodos (10mm), área anódica superficial total ( $216,91 \text{ cm}^2$ ), volume total do efluente (12L), concentração de eletrólito ( $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tensão elétrica (15V), vazão de circulação ( $15 \text{ L.h}^{-1}$ ).

Para a remoção dos íons de  $\text{Zn}^{+2}$ , foram realizados vários ensaios mantendo os parâmetros de operação listados anteriormente, exceto a tensão elétrica que foi mantida livre (fixando a corrente elétrica em 3A e 5A), volume total do efluente (6L), e vazão de circulação ( $35 \text{ L.h}^{-1}$  e  $60 \text{ L.h}^{-1}$ ). Os eletrodos foram lixados e decapados com ácido clorídrico 1:2 antes de cada ensaio, além de serem pesados antes e depois de cada ensaio para determinar o consumo (em massa) a cada experimento. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de corrente contínua e cada tratamento teve duração total de 120 minutos, e ao fim de cada ensaio o efluente tratado foi submetido a decantação e filtração à vácuo.

A concentração residual dos íons metálicos foi determinada através do espectrômetro de absorção atômica em chama SpectrAA da *Varian*.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi avaliado o efeito do tipo do eletrólito no processo. Foram realizados dois experimentos para comparar o efeito do tipo de eletrólito (sais cloreto de sódio e sulfato de sódio) no processo. Os resultados mostraram que o pH final medido no ensaio com cloreto

de sódio foi superior ao outro, devido ao fato da presença de cloreto de sódio propiciar a evolução de gás hidrogênio no processo, diminuindo a concentração de íons  $H^+$  no meio, e consequentemente aumentando o pH da solução. Já quando é utilizado sulfato de sódio, nem o íon  $Na^+$  nem o íon  $SO_4^{2-}$  participam das reações nos eletrodos. Isto acontece porque a água oxida mais facilmente que o  $SO_4^{2-}$  e ao mesmo tempo reduz mais facilmente que o  $Na^+$ . Assim sendo, o sulfato de sódio atua apenas no aumento da condutividade do sistema. O fato do maior pH alcançado, aliado ao menor consumo de eletrodos, e considerando ainda o fato do cloreto de sódio ser um reagente mais fácil de ser obtido, a escolha deste eletrólito pareceu ser a mais adequada. Além disso, a utilização de NaCl em meio aquoso em processos de eletrólise induz a geração do íon hipoclorito ( $OCl^-$ ), forte agente oxidante que contribuirá para a oxidação de matéria orgânica presente no efluente a ser tratado, abrindo a possibilidade de estudos de tratamento de efluentes com carga orgânica (MERMA, 2008).

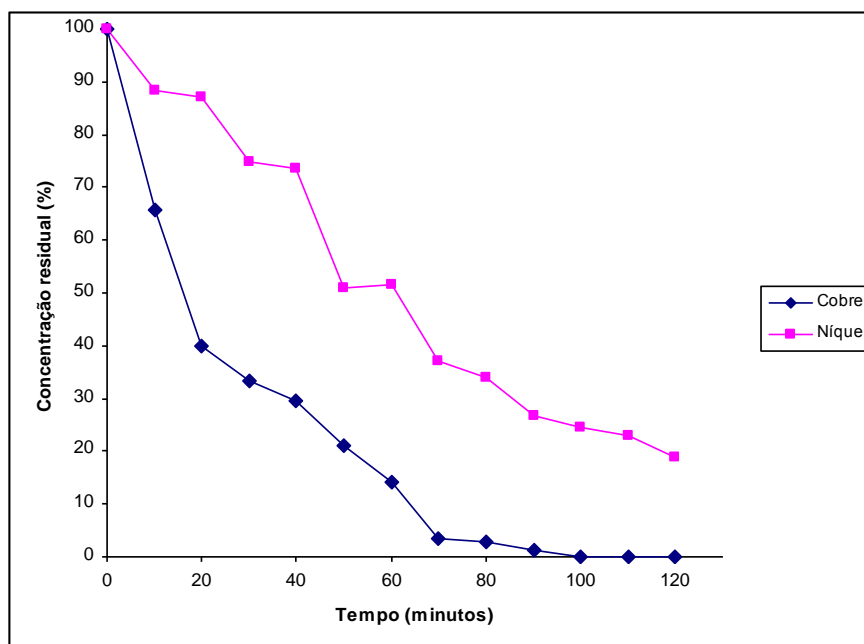
Outros dois ensaios foram realizados com o intuito de comparar os resultados obtidos com a utilização de 4 eletrodos (2 pares) e 6 eletrodos (3 pares), respectivamente, no processo. Verificou-se que o consumo de eletrodos foi menor no ensaio com 4 eletrodos, como era de se esperar, uma vez que foram utilizados menos eletrodos. O pH final do primeiro ensaio foi maior, em razão de uma maior densidade de corrente aplicada (a mesma corrente elétrica foi utilizada nos dois ensaios), resultando em uma maior formação de íons hidroxila, e consequentemente elevando o pH a valores mais altos no fim do tratamento. Durante a eletrocoagulação, a produção de íons hidroxila eleva temporariamente o pH antes de ser consumido pelos íons de  $Fe^{+2}$ . Isso faz com que a taxa de oxidação de  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  também aumente. Em seguida, o pH diminui conforme o  $OH^-$  vai sendo consumido. Quando o pH se torna alcalino, é completada a oxidação do ferro e os compostos precipitam (MOUSSA et al., 2016).

O fato do pH final ter sido maior no ensaio com 4 eletrodos, aliado ao fato do consumo de eletrodos ter sido menor, torna-se preferencial a adoção deste modelo que favoreceu o crescimento dos flocos e consequentemente sua decantação, e o menor consumo de eletrodos torna este processo mais barato.

Por fim, dois experimentos foram realizados para comparar os resultados obtidos com a utilização de diferentes concentrações de eletrólito. Verificou-se que a tensão elétrica aplicada no ensaio com  $500mg.L^{-1}$  de NaCl é muito maior que no ensaio com  $2000mg.L^{-1}$ . Quando é utilizada uma concentração menor de eletrólito, há uma menor condutividade no meio, resultando em uma necessidade de maior tensão aplicada para uma mesma corrente elétrica. Segundo Souza (2012), uma maior condutividade melhora o fluxo de cargas elétricas no efluente reduzindo o consumo de energia. Os resultados mostraram que o consumo de eletrodos no ensaio que utilizou  $500mg.L^{-1}$  também foi cerca de duas vezes maior que o ensaio com  $2000mg.L^{-1}$ , também devido à menor condutividade do meio. Por estes motivos, a utilização de uma maior quantidade de eletrólito pareceu ser vantajosa.

Com base nestes resultados preliminares da análise dos parâmetros de operação, optou-se por conduzir os ensaios de remoção de íons metálicos utilizando-se os seguintes parâmetros: eletrólito de NaCl com concentração de  $2000mg.L^{-1}$  e 2 pares de eletrodos de ferro.

Em seguida foram feitos ensaios de remoção de metais. A Figura 3 apresentada a seguir mostra as curvas de decaimento de concentração para os íons de cobre e níquel por tempo de tratamento em minutos. Este ensaio foi realizado com efluente sintético que continha simultaneamente os íons dos dois metais.

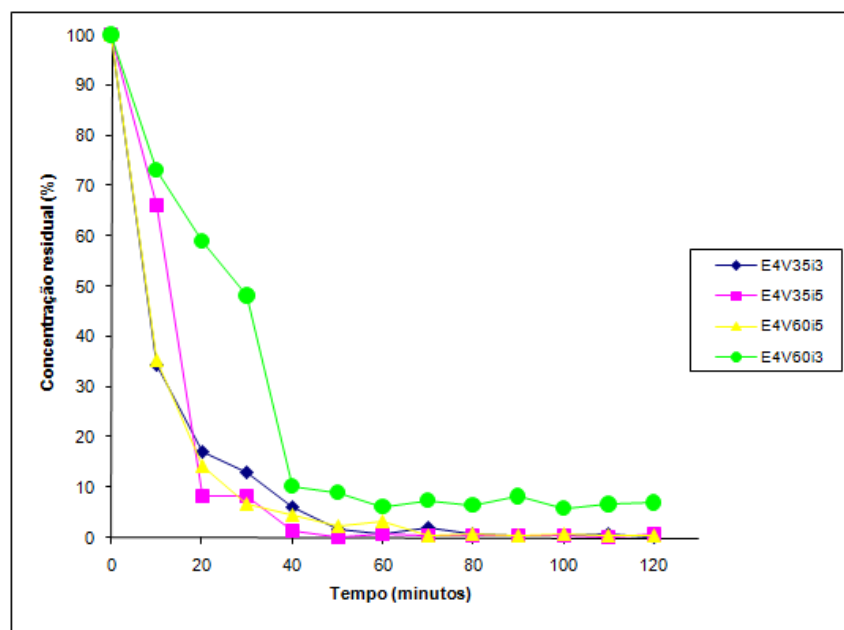


**Figura 3 – Curvas de concentração residual de cobre e níquel (em porcentagem) por tempo de tratamento (em minutos). Parâmetros de processo: Corrente 2,1A; Tensão 15V; Vazão 15L.h-1; pHinicial 5,8; Tinicial = 23 °C; Concentração NaCl = 2000mg.L-1; 2 pares de eletrodos.**

Foi possível verificar neste experimento que o decaimento da concentração de cobre é muito mais rápido que a do níquel, o que já era esperado pelo fato do potencial de redução deste elemento ser superior ao potencial de redução de níquel. Além disso, pode-se verificar que nos primeiros 70 minutos de tratamento a taxa de decaimento é alta para ambos os metais, diminuindo depois deste intervalo. A análise da concentração residual da solução após 70 minutos de experimento mostrou que houve remoção de mais de 95% de cobre, o que foi suficiente para reduzir a concentração deste contaminante a níveis inferiores a  $1\text{mg.L}^{-1}$ , valor máximo permitido pela legislação ambiental (COPAM-CERH, 2008), podendo, portanto, o resultado ser considerado satisfatório. A remoção de níquel atingiu 81,12% ao fim do tratamento, após 120 minutos, resultado próximo para se alcançar concentrações abaixo do limite permitido pela legislação ambiental de  $2\text{mg.L}^{-1}$  (COPAM-CERH, 2008). Os resultados obtidos por Ferreira, Marchesiello e Thivel (2013), que realizaram a remoção de cobre e níquel em condições idênticas, apresentaram remoção significativas em 40 minutos de processo. Segundo estes autores, a remoção dos íons se deu através de mecanismos combinados de coagulação e coprecipitação dos íons metálicos com os sais de dureza presentes na água. Conclui-se portanto, que a porcentagem de remoção dos metais pode ser influenciada, além dos parâmetros do processo, pelos demais íons que podem estar presentes no sistema.

A fim de se verificar a influência da vazão de recirculação e valores de corrente foi realizada uma série de experimentos utilizando-se os íons zinco. O íon zinco foi escolhido para este estudo devido à facilidade da sua quantificação por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A Figura 4 apresentada a seguir mostra as curvas de decaimento de concentração para o íon  $\text{Zn}^{+2}$  por tempo de tratamento. Os quatro ensaios realizados foram E4V35i3 (4 eletrodos, vazão 35L.h-1, corrente 3A), E4V35i5 (4 eletrodos, vazão 35L.h-1, corrente 5A),

E4V60i5 (4 eletrodos, vazão 60L.h-1, corrente 5A), E4V60i3 (4 eletrodos, vazão 60L.h-1, corrente 3A).



**Figura 4 – Curvas de concentração % residual de zinco por tempo de tratamento em minutos.**

Os resultados da Figura 4 mostram que todos os ensaios promoveram a remoção os íons de  $Zn^{+2}$  até atingir concentrações menores que o limite máximo permitido pela legislação ambiental de  $2,0mg.L^{-1}$  (COPAM-CERH, 2008). As concentrações finais de zinco foram de  $0,052mg.L^{-1}$  no ensaio E4V35i3 (remoção de 99,77%),  $0,091mg.L^{-1}$  no ensaio E4V35i5 (99,13% de remoção),  $0,035mg.L^{-1}$  no ensaio E4V60i5 (99,68% de remoção) e  $1,243mg.L^{-1}$  no ensaio E4V60i3 (93,08% de remoção). Foi observado que os ensaios realizados com corrente de 3A apresentaram concentrações residuais menores que  $2,0mg.L^{-1}$  com 40 minutos de tratamento, e os ensaios que utilizaram corrente de 5 A apresentaram resultados semelhantes na metade do tempo. Comparando os resultados obtidos nos quatro ensaios, percebe-se que a combinação de maior vazão e menor corrente utilizada no ensaio E4V60i3 (93,08% de remoção) foi a menos eficiente de todas, ainda que o ensaio em questão também tenha favorecido concentrações residuais abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental.

O consumo de eletrodos (em massa) foi de 6,204g, 10,411g, 10,527g e 6,239g para os ensaios E4V35i3, E4V35i5, E4V60i5 e E4V60i3, respectivamente, indicando que o parâmetro corrente elétrica influencia diretamente no consumo de eletrodos, sendo maior o consumo para maiores correntes aplicadas.

#### 4. CONCLUSÕES

A unidade piloto de tratamento de efluentes foi construída de forma bem-sucedida apresentando o funcionamento esperado com boa circulação do efluente, sem áreas de estagnação e possibilitou bom controle da corrente elétrica (e conseqüentemente a densidade de corrente) e vazão de circulação.

Os diferentes valores dos parâmetros analisados (quantidade de eletrodos, corrente elétrica, vazão de circulação, concentração e tipo de eletrólito) influenciam no consumo de eletrodos e custo operacional elétrico do tratamento de efluentes. Os ensaios de remoção dos íons metálicos presentes nos efluentes sintéticos estudados apresentaram bons resultados, uma vez que se obteve percentuais de remoção superiores a 99% para o zinco, 95% para o cobre e 81% para o níquel. Foi verificado que a combinação de baixa corrente elétrica e alta vazão de circulação, apesar de também apresentar resultados satisfatórios, foi a que ofereceu menor eficiência na remoção dos metais avaliados, dentre todas as configurações estudadas.

A utilização de 2 pares de eletrodos e alta condutividade ( $2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaCl) foram as condições operacionais que propiciaram menor custo de operação e boas condições para a floculação e decantação do sólido gerado.

## 6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. Manual de tratamentos de efluentes industriais. Ed. Engenho Editora Técnica, São Paulo/SP, 2009 454 p.

FERREIRA, A. M.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions by electrocoagulation. Separation and Purification Technology. n. 107 p. 109-117, 2013.

MERMA, A. G. Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo. 2008. 128f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. Journal of Environmental Management. n. 186 p. 24-41, 2017.

SALVIANO, L. B. Avaliação microestrutural de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obtidas por co-precipitação em diferentes condições de síntese. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2014.

SILVA, G. C. Development of nano-sized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  magnetic composites: application in wastewater treatment. 2013. 116 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, H. A. N.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. Caracterização do resíduo obtido no processo de eletrocoagulação de metais pesados por DRX e FRX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville-SC. Anais... Joinville: UFSC, 2012. p. 6915-6922.

SOUZA, K. R. Estudo da remoção de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo. 2012. 145f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

WENG, Y. C.; RUSAKOVA, I. A.; BAIKALOV, A.; CHEN, J. W.; WU, N. L. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. Journal of Materials and Environmental Science, v. 20, n. 1, p.75-80, 2005.