

## ESTUDO SOBRE OS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA GALVÂNICA

*Tais Sabedot Pertile<sup>1\*</sup>; Juciana Carlesso<sup>2</sup>; Lademir Luiz Beal<sup>3</sup>; Eliena Jonko Birriel<sup>4</sup>*

**Resumo** – A crescente necessidade de preservação e/ou manutenção da água disponível para o consumo humano gera uma incessante busca por alternativas e métodos eficientes para o tratamento dos efluentes oriundos da indústria. Neste trabalho, o método de eletrocoagulação foi investigado para o tratamento de efluentes oriundos de etapas de lavagem da indústria galvânica. Os experimentos foram conduzidos com o intuito de obter as melhores condições de operação através da avaliação das seguintes variáveis de processo: tempo de eletrólise, distância entre eletrodos, quantidade de eletrólito suporte, densidade de corrente e área superficial de eletrodos. Utilizou-se um reator de eletrocoagulação construído com acrílico transparente, sendo utilizados eletrodos de alumínio ligados a fonte de corrente contínua para a geração do agente coagulante. Cloreto de sódio foi adicionado aos experimentos como eletrólito suporte do sistema. Obteve-se 31,89% de remoção para o níquel, 89,0% para o cobre e 99,25% para o zinco. As melhores remoções foram obtidas com o tempo de 30 minutos, 1 cm de distância entre eletrodos, densidade de corrente de 8 mA/cm<sup>2</sup> e com área de eletrodos e quantidade de eletrólito suporte variadas. Desta forma, o método de eletrocoagulação mostrou-se eficiente para o tratamento de efluentes galvânicos.

**Palavras-Chave** – eletrocoagulação, eletrólise, efluente galvânico.

## STUDY ON THE PARAMETERS OF OPERATION OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS TO WASTEWATER TREATMENT OF GALVANIC INDUSTRY

**Abstract** – The growing need for preservation and/or maintenance of water available for human consumption generates an incessant search for alternative and efficient methods for the treatment of effluents from industry. In this study, the electrocoagulation method has been investigated for the treatment of effluent coming from the washing stages of the galvanic industry. The experiments were conducted in order to obtain the best operating conditions by evaluating the following process variables: electrolysis time, distance between electrodes, amount of supporting electrolyte, current density and surface area of electrodes. We used an electrocoagulation reactor built with transparent acrylic and aluminum electrodes connected to current source for the generation of coagulant. Sodium chloride was added to the experiments as supporting electrolyte. 31.89% was obtained for the removal of nickel, 89.0% and 99.25% for copper and zinc, respectively. The best removal was observed with time of 30 minutes, 1 cm distance between electrodes, current density of 8 mA/cm<sup>2</sup>, being that area of electrodes and amount of supporting electrolyte were varied. Thus, the electrocoagulation method proved to be efficient for the treatment of galvanic waste.

<sup>1</sup> Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul (UCS) – Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Caxias do Sul – RS – e-mail: [tspertil@ucs.br](mailto:tspertil@ucs.br).

<sup>2</sup> Bolsista de iniciação científica PROBITI-UCS/FAPERGS, graduanda em Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul (UCS) - Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Caxias do Sul – RS – e-mail: [jucicarlesso@hotmail.com](mailto:jucicarlesso@hotmail.com).

<sup>3</sup> Prof. Dr. do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul (UCS) – Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Caxias do Sul – RS – e-mail: [lbeal@ucs.br](mailto:lbeal@ucs.br).

<sup>4</sup> Profª. Dra. do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul (UCS) – Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Caxias do Sul – RS – e-mail: [ejbirriel@ucs.br](mailto:ejbirriel@ucs.br).

**Keywords** – electrocoagulation, electrolysis, galvanic wastewater.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das diferentes formas de atividades econômicas tem intensificado o uso dos recursos hídricos. As indústrias galvânicas merecem destaque no cenário industrial devido à variedade de tipos de revestimentos metálicos obtidos por este método de tratamento superficial, cujos objetivos são melhorar a resistência à corrosão, aspecto decorativo, especificações técnicas, entre outros, Gentil (2003). Os efluentes líquidos originados neste processo, seja dos banhos contendo as soluções metálicas ou das etapas de lavagem, representam uma sobrecarga de poluentes ao ambiente, visto que possuem em suas composições substâncias tóxicas, bem como íons metálicos, Bernardes e Schneider (2000).

A eletrocoagulação (EC) é um método eletroquímico de tratamento de efluentes onde a oxidação dos eletrodos é responsável pela formação do agente coagulante, sem a necessidade da adição de compostos químicos e a formação de poluentes secundários. Desta forma, o processo de eletrocoagulação tem atraído atenção no âmbito do tratamento de efluentes industriais, devido à versatilidade e à compatibilidade ambiental. Esta técnica apresenta vantagens quando comparada aos métodos convencionais, tais como: menor tempo de retenção, redução ou ausência da adição de produtos químicos para promover a coagulação e, conseqüentemente, menor produção de volume de lodo.

A eletrocoagulação tem sido estudada para a remoção de contaminantes de efluentes oriundos de diferentes ramos da indústria, porém, no que diz respeito aos efluentes galvânicos, verifica-se a escassez de estudos, tendo-se em vista a toxicidade presente neste tipo de efluente.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar os parâmetros de operação do processo de eletrocoagulação e eletroflotação de um reator de bancada. Foi aplicado o processo de eletrólise com eletrodos de alumínio, para tratamento de efluentes da indústria galvânica (água de lavagem), visando a remoção dos íons metálicos cobre, zinco e níquel.

## REFERENCIAL TEÓRICO

### Efluentes Galvânicos

De acordo com Akbal e Camc (2011) várias técnicas têm sido utilizadas para o tratamento desses metais, incluindo a precipitação, o tratamento com carvão ativado, troca iônica, a eletrodialise, a separação por membranas e a eletrólise. A precipitação é a técnica mais aplicável entre as citadas, e é considerada como sendo a mais econômica.

### Eletrocoagulação e Eletroflotação

Segundo Crespilho e Rezende (2004) a eletrocoagulação (EC) consiste em um processo eletroquímico diferenciado para tratamento de efluentes, onde a coagulação é obtida via eletroquímica. O centro das reações de coagulação é um reator eletroquímico. O reator de EC possui eletrodos de sacrifício, geralmente alumínio ou ferro, onde são gerados íons em razão do potencial aplicado. Esta etapa faz parte do processo anódico onde o metal é oxidado, no caso alumínio metálico, pela seguinte reação de oxidação:



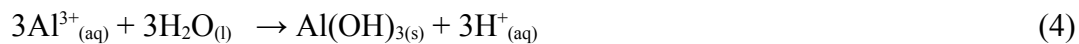
A eletrólise da água também ocorre no anodo, com evolução de oxigênio:



Enquanto isso a reação de hidrólise da água ocorre no cátodo:



Desta forma, a etapa de coagulação das partículas é favorecida, pois os íons de alumínio carregados positivamente reagem com os íons hidroxila carregados negativamente, formando o hidróxido de alumínio, segundo a reação:



Esse composto será o responsável por remover as impurezas do efluente, denominado *agente coagulante*. Vários complexos de alumínio podem ser formados, como na reação a seguir:



Os complexos de hidróxido de alumínio são os responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se em partículas coloidais, originando coágulos maiores chamados flocos. Essa etapa, chamada de floculação, consiste em maior desestabilização do sistema, e os flocos formados podem ser removidos por sedimentação, filtração ou flotação. A eletroflotação (EF) também é obtida em decorrência do potencial aplicado, quando microbolhas de hidrogênio são formadas no cátodo, permitindo o arraste dos flocos para a superfície, conforme reação (3).

## Aplicações da Eletrocoagulação

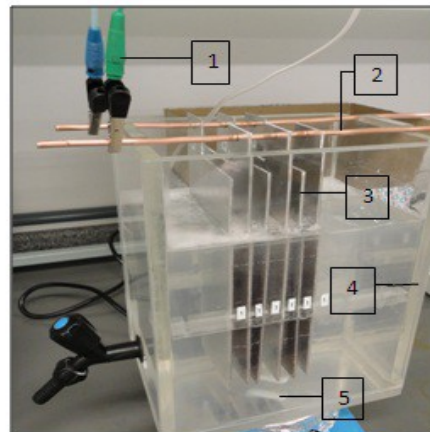
A eletrocoagulação (EC) tem se mostrado um método potencialmente efetivo no tratamento de diferentes tipos de efluentes. De acordo com Emamjomeh e Sivakumar (2009) a eletrocoagulação é uma técnica que pode ser usada para o tratamento de águas residuais de refinarias, remoção de óleos emulsionados, efluentes de restaurantes, soluções contendo corantes, recuperação de compostos fenólicos, tratamento de águas residuais municipais, efluentes de lavanderias, águas residuais do setor petroquímico, remoção de íons metálicos, tratamento de água potável, remoção de nitrito e amônia de soluções aquosas e remoção de fluoreto. Entre os estudos encontrados na literatura, podemos destacar Zodi *et al.* (2009) que aplicaram a eletrocoagulação no tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil, bem como Boroski *et al.* (2008) que investigaram o efeito de parâmetros operacionais para o método de eletrocoagulação-flotação para descontaminação de efluentes provenientes da indústria de papel e celulose. Portanto, esta técnica mostra-se promissora para o tratamento de diversos efluentes oriundos da indústria.

## METODOLOGIA

### Materiais

Para a execução dos experimentos, preparou-se uma solução sintética, cuja composição foi baseada em uma água de lavagem de banhos de cobre, originária de uma indústria galvânica.

O reator de eletrocoagulação foi construído em acrílico transparente com volume total de 7 litros e volume útil de 4 litros. Foi inserida uma abertura em uma das superfícies laterais para que fosse possível a retirada do efluente tratado, com o qual foram realizadas as análises de caracterização. Os experimentos foram conduzidos em batelada e a configuração dos eletrodos em modo monopolar. Utilizou-se agitadores magnéticos para promover a mistura do sistema, com agitação constante de 200 rpm. A Figura 1 apresenta o reator de eletrocoagulação confeccionado para a realização dos ensaios.



1. Conexões com a fonte de corrente contínua
2. Barramentos de cobre
3. Eletrodos de alumínio
4. Reator de Eletrocoagulação
5. Agitador Magnético

Figura 1 - Reator de Eletrocoagulação.

Chapas retangulares de alumínio comercial de 140x100 mm e 100x100 mm e 2mm de espessura, com 99% de pureza foram utilizadas como eletrodos. Estes foram ligados a fonte de corrente contínua, marca Minipa, modelo MPL-3303 ou marca Tecnovolt, modelo RTMN 125082/5 que permitem o ajuste de tensão e corrente aplicadas ao sistema. Barramentos de cobre foram utilizados para suportar os eletrodos e promover a passagem da tensão para os eletrodos.

Como eletrólito suporte, foi utilizado o cloreto de sódio, devido a capacidade que os ânions Cl<sup>-</sup> possuem de dissolver a camada passiva formada espontaneamente na superfície dos eletrodos de alumínio. Assim, ocorrerá uma maior taxa de dissolução dos eletrodos e aumento da quantidade de agentes coagulantes formados, Aoudj *et al.* (2010); Drouiche *et al.* (2009); Mouedhen *et al.* (2007).

Para o ajuste do pH inicial da solução sintética para  $8,0 \pm 0,20$ , foram utilizadas soluções de HCl e NaOH P.A. Este valor de pH baseou-se na literatura, onde as melhores eficiências de remoção encontradas estão na faixa de 5 a 9, a qual é a faixa ótima de pH para formação de Al(OH)<sub>3(s)</sub>, cujos flocos possuem grande área superficial útil para rápidas adsorções de compostos orgânicos solúveis e aprisionamento de partículas coloidais, Aoudj *et al.* (2010); Zodi *et al.* (2009).

## Métodos

Os experimentos foram realizados segundo planejamento de experimentos para definição das variáveis que exercem maior influência neste estudo, assim como, seus limites inferior e superior. Avaliou-se a existência de 5 fatores controláveis, optando-se por realizar um Fatorial 2<sup>k</sup>, sendo K = 5, resultando em 32 experimentos. Os fatores controláveis e os níveis que foram testados estão apresentados na Tabela 1. Através do software Statistica, foi definida a ordem de execução dos experimentos, utilizando-se a ferramenta de randomização, conforme Montgomery, 2005.

Tabela 1 - Fatores controláveis e seus níveis de estudo

Parâmetro do processo	Nível Baixo (-1)	Nível Alto (+1)
Densidade de corrente	1 mA/cm <sup>2</sup>	8 mA/cm <sup>2</sup>
Quantidade de eletrólito suporte (NaCl)	0,1 g/L	5 g/L
Tempo de eletrólise	10 minutos	30 minutos
Distância entre os eletrodos	3 cm	1 cm
Área dos eletrodos	104 cm <sup>2</sup> /L	217,2 cm <sup>2</sup> /L

Para quantificar os íons utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama ar acetileno, conforme Standard Methods 22th ed. 2012, métodos 3030E e 3111B. O monitoramento do pH foi realizado através da potenciometria com phmetro marca Digimed, modelo DM-22 e o acompanhamento da condutividade foi realizada através da condutivimetria com condutímetro marca Digimed, modelo DM-32.

## RESULTADOS

A composição da solução sintética para a realização dos experimentos apresentou 1,712 mg/L de níquel, 8,11 mg/L de zinco e 45,625 mg/L de cobre.

A Figura 2 apresenta as porcentagens de remoção obtidas para os metais zinco, cobre e níquel. Obteve-se 31,89% de remoção para o níquel, 89,0% para o cobre e 99,25% para o zinco.

Para os três metais avaliados, os experimentos que obtiveram as maiores remoções foram com o tempo de eletrólise de 30 minutos, distância entre os eletrodos de 1 cm e densidade de corrente aplicada de 8 mA/cm<sup>2</sup>. Quanto a quantidade de eletrólito suporte, as melhores condições de remoção para os metais níquel e zinco, foram com 5 g de NaCl/L de efluente, enquanto que para o cobre, as melhores remoções apresentadas foram com 0,5 g de NaCl/L. Para a obtenção das remoções dos elementos níquel e cobre utilizou-se a área superficial dos eletrodos de 217,2 cm<sup>2</sup>/L de efluente tratado, sendo esta área superficial de 104 cm<sup>2</sup>/L para a remoção do zinco.

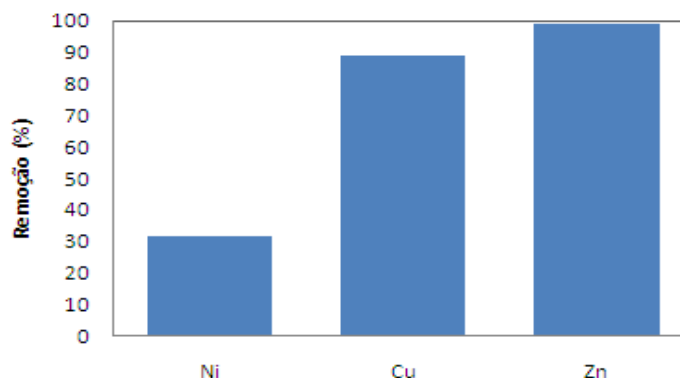


Figura 2 – Porcentagem de remoção de metais após processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio.

Fica evidente, como tem sido demonstrado por Aoudj *et al.* (2010) e Drouiche *et al.* (2009), que a densidade de corrente aplicada ao sistema e o tempo de eletrólise irão determinar a taxa de produção de *agente coagulante* influenciando, assim, na eficiência do tratamento de efluentes pelo processo de eletrocoagulação. À medida que uma maior quantidade de cátions de alumínio (Al<sup>3+</sup>)

são gerados em solução, em decorrência da densidade de corrente e do tempo de processo, a taxa de formação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ) também irá aumentar.

Quanto a distância entre os eletrodos, observou-se que, quando o espaçamento entre os eletrodos aumenta, uma menor atração entre os eletrodos é gerada, diminuindo a formação dos complexos de alumínio. Desta forma, o movimento dos agentes coagulantes pode ficar mais lento e a tendência de agregação em flocos pode diminuir, resultando em menor eficiência de remoção do processo, Aoudj *et al.* (2010).

A Figura 3 apresenta o monitoramento do pH em relação ao tempo de eletrólise, para os experimentos que obtiveram as melhores porcentagens de remoção dos íons metálicos.

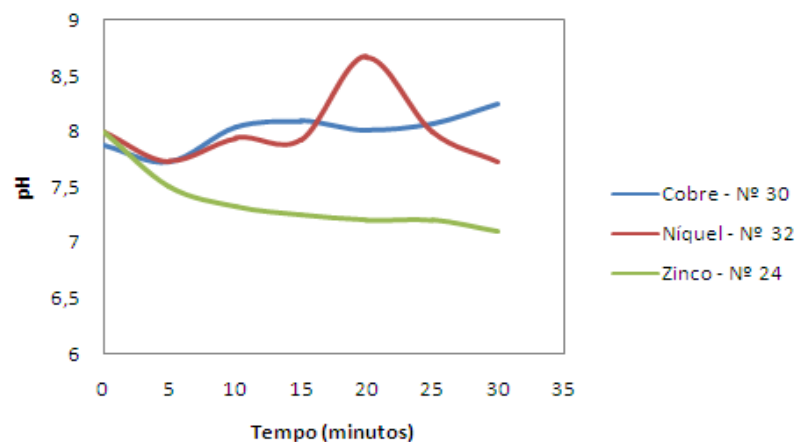


Figura 3 – Monitoramento do pH durante os 30 minutos dos experimentos números 30, 32 e 24, que apresentaram as melhores remoções dos metais cobre, níquel e zinco, respectivamente.

Para os experimentos números 30 e 32, verifica-se uma tendência de aumento do pH durante a realização dos experimentos, sendo que, ao final observou-se pouca variação em relação aos valores iniciais. Esse fenômeno pode estar relacionado com a área superficial dos eletrodos utilizada nestes experimentos, que é duas vezes maior em relação ao experimento número 24. O emprego da maior área superficial ocasiona a geração de uma maior quantidade de hidroxilas no cátodo em relação à formação de alumínio no anodo, tornando, desta forma, o seio da solução ligeiramente mais alcalino em determinados momentos durante os experimentos. Outra hipótese é que, uma vez que a coagulação é obtida através da neutralização de cargas e da desestabilização de colóides carregados negativamente por produtos de hidrólise catiônicos de íons de alumínio, o excesso de dosagem do coagulante pode provocar a reversão de carga e a re-estabilização dos colóides, conforme estudos de Moueghen *et al.* (2007).

No experimento número 24, relacionado a melhor remoção de zinco, onde utilizou-se eletrodos com área superficial proporcional a metade em relação aos experimentos comentados anteriormente, nota-se a tendência de valores de pH final próximos a faixa da neutralidade. Esse resultado corrobora com as constatações de Moueghen *et al.* (2007) e Solak *et al.* (2009), que descrevem que quando o pH inicial é ácido o valor final do pH aumenta e, quando o pH inicial é alcalino o valor final de pH diminui. Assim, o processo de eletrocoagulação usando alumínio como eletrodo atua como um sistema de neutralização do pH. Este fato é bastante significativo na aplicação da EC ao tratamento de águas residuais, podendo eliminar subseqüentes etapas de ajuste do pH do efluente. Outra constatação importante é que, para se alcançar uma coagulação química



eficaz, (utilizando-se alumínio como coagulante) a faixa ótima de pH do efluente deve ser ajustada entre 6 e 7. Já o método da EC, pode ser eficaz para uma gama de pH de efluente mais ampla, devido a sua capacidade de neutralizar o pH das águas residuais. Desta forma, durante o processo, pode-se obter valores do pH do efluente próximos da faixa neutra, onde a coagulação é eficaz.

Quanto à condutividade, a solução sintética apresentou 181,02  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Após a adição de NaCl anteriormente a execução dos 32 experimentos, foram verificados os valores iniciais de condutividade. Para os experimentos com adição de 0,1 g/L observou-se valores iniciais médios de condutividade de 371,96  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e de 6,69 mS/cm para os experimentos com adição de 5,0 g/L. A Figura 4 apresenta a variação dos valores finais de condutividade para os efluentes tratados.

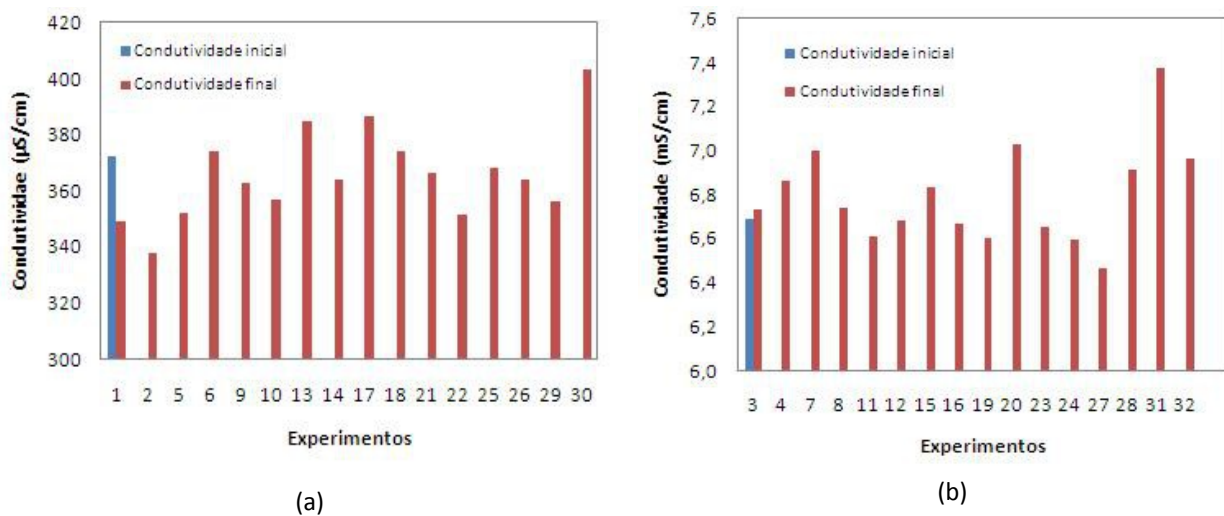


Figura 4 – Variação da condutividade final do efluente tratado nos 32 experimentos que tiveram adição de 0,1 g/L de NaCl (a) e 5,0 g/L de NaCl (b), em relação à condutividade inicial da solução sintética.

Verifica-se que a condutividade inicial da solução sintética é determinada basicamente pela quantidade de NaCl adicionada. Quanto à condutividade final dos efluentes tratados com a adição de 0,1 g/L de NaCl, observou-se variações entre 330 e 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , aproximadamente. Para os experimentos com a adição de 5,0 g/L de NaCl, observou-se variações entre 6,5 e 7,4 mS/cm, aproximadamente.

## CONCLUSÕES

A eletrocoagulação mostrou-se um método eficiente para o tratamento de efluentes industriais galvânicos contendo metais, obtendo-se remoções superiores a 99,0%.

Os resultados dos experimentos permitem concluir que o tempo de eletrólise é uma variável importante para a eficiência do tratamento, assim como a distância entre os eletrodos e a densidade de corrente aplicada. As melhores remoções foram obtidas com o tempo de 30 minutos, 1 cm de distância entre eletrodos e densidade de corrente de 8 mA/cm<sup>2</sup>, com valores de pH finais próximos aos iniciais.

Para o zinco, obteve-se 99,25% de remoção, com pH tendendo a neutralidade, estando sua concentração ao final dos experimentos, adequada para lançamento deste efluente em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, conforme legislação vigente, Resolução CONSEMA Nº 128/2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006a).

A condutividade final dos efluentes tratados foi determinada, basicamente, pela quantidade de eletrólito suporte utilizada.

## REFERÊNCIAS

- AKBAL, F.; CAMC, S. (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 269, p. 214-222.
- AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. (2010). Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing* 49, p. 1176-1182.
- BERNARDES, A. M.; SCHNEIDER, V. E. (2000). *Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica*. SENAI, Porto Alegre- RS, 62 p.
- BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; GEROLA, A. P.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. (2008). The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *Journal of Hazardous Materials* 160, p.135-141.
- CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. (2004). *Eletroflotação: princípios e aplicações*. Rima, São Carlos-SP, 96p.
- DROUCHE, N.; AUODJ, S.; HECINI, M.; GHAF FOUR, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. (2009). Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. *Journal of Hazardous Materials* 169, p. 65-69.
- EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management* 90, p. 1663-1679.
- GENTIL, V. (2003). *Corrosão*. LTC, Rio de Janeiro, 341 p.
- MONTGOMERY, D. C. (2005). *Design and analysis of experiments*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 643 p.
- MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. P.; AYEDI, H. F. (2007). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials* 150, p. 124-135.
- RIO GRANDE DO SUL. (2006a). Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução Nº 128. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. *Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul*, 07 dez. 2006.
- SOLAK, M.; KILIÇ, M.; YAZICI, H.; SENCAN, A. (2009). Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials* 172, p. 345-352.
- ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. (2009). Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge setting characteristics. *Separation and Purification Technology* 69, p. 29-36.