

Revisão: A sinergia das técnicas eletrofloculação-electrocoagulação para a desestabilização de emulsões tipo óleo-água

Marcelo Rodrigues do Nascimento

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba
Campus Campina Grande, PB, Brasil.
marceloquimica@gmail.com

Resumo: Nesse artigo é feita uma revisão a cerca dos processos eletrofloculação-eletoacoagulação, essa última é uma variante da floculação e é uma técnica alternativa para a desestabilização de emulsões do tipo óleo-água e posterior remoção das fases com o objetivo de reduzir o teor de óleos e graxas (TOG) dos efluentes descartados nas plataformas de petróleo. Além de ser um método mais eficiente do que os convencionais que utilizam grandes tanques de armazenamento e insumos de alto valor agregado, a eletrofloculação é uma técnica limpa que reúne os princípios da coagulação e é corroborada com a eletroquímica que provoca a rápida quebra das emulsões. Essa técnica fornece resultados em curto tempo, sendo necessário apenas o investimento na etapa de confecção da célula e da escolha dos eletrodos, estes devem apresentar um bom tempo de vida útil e não gerar altos sobrepotenciais.

Palavras-Chave: eletrofloculação, eletrocoagulação, óleo emulsificado, efluentes industriais, consumo de energia.

Abstract: In this paper show a review about electroflocculation-electrocoagulation process; this last one is a variant of the flocculation as one alternative technique for the destabilization oil-water emulsions type and posterior removal of the phases with the objective to reduce the oils amount (TOG) of discarded effluent in the oil platforms. Beyond being a more efficient method of what the conventionals who use great tanks of storage and reagents of high added value, electroflocculation is clean technique that congregates the principles of the coagulation and is corroborated with the electrochemical one that it provokes the fast emulsion in addition. These techniques supplies resulted in short time, being necessary only the investment in the stage of confection of the cell and the choice of the electrodes, these must present a good time of useful life and not generate overpotentials.

Keywords: electroflocculation, electrocoagulation, emulsified oil, industrial waste water, energy consumption.

1. Introdução

A poluição de óleos em corpos receptores de água juntamente com outras substâncias orgânicas é um problema que ocorre com efluentes lançados por várias indústrias (refinarias de petróleo, alimentícias, etc). As autoridades públicas responsáveis pelo controle ambiental procuram fazer com que haja uma redução da quantidade de óleo derramado nos rios e oceanos. Segundo o CONAMA 20/86 os efluentes descartados pelas plataformas das refinarias não deverão exceder o valor de 20 mg/L, relativo à concentração de óleos e graxas. Quando o destino do óleo for uma fonte de água pura, somente poderá existir 0,5% de óleo no efluente (Delgado, 1991).

Geralmente, o petróleo e a água encontram-se no fundo do poço sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas a agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra, dando origem a diminutas gotas. A presença de tensoativos naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, dentre outros), de caráter lipofílico dominante, propicia a formação de emulsões de petróleo e água, do tipo água-óleo, isto é, contendo gotas de água dispersa no petróleo. Esses tensoativos (surfactantes) migram para a interface óleo-água, gerando emulsões estáveis.

Durante o processo de produção do petróleo, a emulsificação do óleo pode se dar através do cisalhamento imposto pelas bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo. As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas. O teor de óleos e graxas em efluentes oriundos das plataformas de petróleo varia entre 42 – 2000 mg/L (Rodrigues, 1999).

Derramar voluntária ou involuntariamente diferentes tipos de óleo em águas é um assunto de preocupação ambiental. Óleo (como também hidrocarboneto em geral) pode alterar significativamente as propriedades da água e produto das mudanças ópticas como em cor e opacidade (com a absorção concomitante da luz necessária durante

ciclos fotobiológicos), um impacto negativo, mau cheiro, gosto ruim, mudanças em viscosidade, condutividade, ou similares.

Infelizmente, muitas fontes de óleo contaminantes de água, como moinhos, refinarias, plataformas externas, máquinas cortantes, transporte de óleo, distribuição, e instalações de armazenamento, sofrem derramamentos que rendem vários milhões de toneladas que terminam em reservatórios de água e no mar todos os anos; aproximadamente a metade desta quantidade contamina a água fresca. Foram achados efluentes industriais contendo até 40.000 mg/L de óleo. Além disso, se gasta uma média de quase 4 litros (aproximadamente 1 galão) de hidrocarboneto por pessoa a cada dia no mundo (Pal, 1996).

A coagulação-floculação é seguida pela clarificação que é o processo mais usado para tratar os efluentes neste tipo da indústria. O processo convencional consiste de uma rápida dispersão do coagulante no efluente seguido de uma intensa agitação, comumente definida como *mistura rápida*. Segundo Rossini, 1999, a coagulação é influenciada pelas características do efluente, temperatura, pH, coagulante, tipo, dosagem, intensidade da mistura rápida e sua duração.

Estudos realizados com a combinação das técnicas eletrofloculação – eletrocoagulação com o uso de ânodos sacrificiais de alumínio verificaram que a eficiência da remoção de óleo em função da vazão, para altas e baixas correntes, mostrou que o aumento de corrente fornece uma maior geração das bolhas de gás e de uma quantidade mais elevada de alumínio (Al) liberado dentro da célula (Hosny, 1996). Consequentemente, a etapa da aderência entre as bolhas do gás e as gotas de óleo, é mais intensa, e mais gotas de óleo são carregadas para o topo pelas bolhas de gás. Hosny mostrou também que há um valor ideal da corrente, onde as bolhas do gás se adsorvem nas partículas. Um aumento da corrente conduz a uma maior possibilidade de coalescência das bolhas em vez da aderência às partículas. A corrente elétrica é a “variável – chave” do controle do desempenho do processo de eletrofloculação é desejável que se diminua a tensão (voltagem) da célula, pois é melhor do que diminuir a corrente, e assim minimiza-se o consumo de potência. A separação de emulsões ou partículas coloidais em águas é de grande interes-

se para muitas indústrias, incluindo as produtoras de petróleo, alimentos, polpas e papéis.

1.1. Eletrofloculação e eletrocoagulação

A *eletrofloculação* é a produção eletroquímica de agentes que promovem a ruptura da partícula ou sua coalescência. A *eletrocoagulação* se refere à produção eletroquímica de agentes de desestabilização que provocam neutralização da carga do substrato para remoção do contaminante (El – Kayar *et. al.*, 1993).

A remoção simultânea do óleo e metais pesados por uma precipitação química combinada (hidróxidos, sulfetos) com processo de flotação a ar é, de certo modo, uma vantagem da técnica eletroquímica.

Os processos de eletrofloculação– eletrocoagulação podem ser combinados, por exemplo, com microfiltração, para melhorar a qualidade da água de irrigação; neste caso podem ser alcançadas remoções de 99% da turbidez, 77% DQO, e 98% de sólidos suspensos (Rubach, 1997).

Na eletrofloculação ou na eletrocoagulação, o agente floculante é introduzido como um resultado de uma reação do eletrodo e, tais processos permitem um controle cuidadoso da quantidade do reagente introduzido no efluente. Assim, como exemplo, Al^{3+} ou Fe^{3+} podem ser introduzidos usando alumínio (Al) ou ferro (Fe) como ânodo em uma célula de eletrofloculação.

O uso de ânodos sacrificiais propicia a formação de hidróxidos (Al ou Fe), e a presença de NaCl e $MgCl_2$ nos efluentes (atuando como eletrólitos suporte) favorece a produção de cloro ou hipoclorito. Esse tipo de célula tem uma grande eficiência, pois ocorre a combinação dos processos eletrofloculação - eletrocoagulação e ainda a cloração (cloretação).

Na eletrofloculação, os gases são gerados eletroliticamente. Se houver o uso de ânodos sacrificiais ou um agente floculante, ocorrerá simultaneamente também o processo de eletrocoagulação, cuja célula está representada esquematicamente na Fig.1.

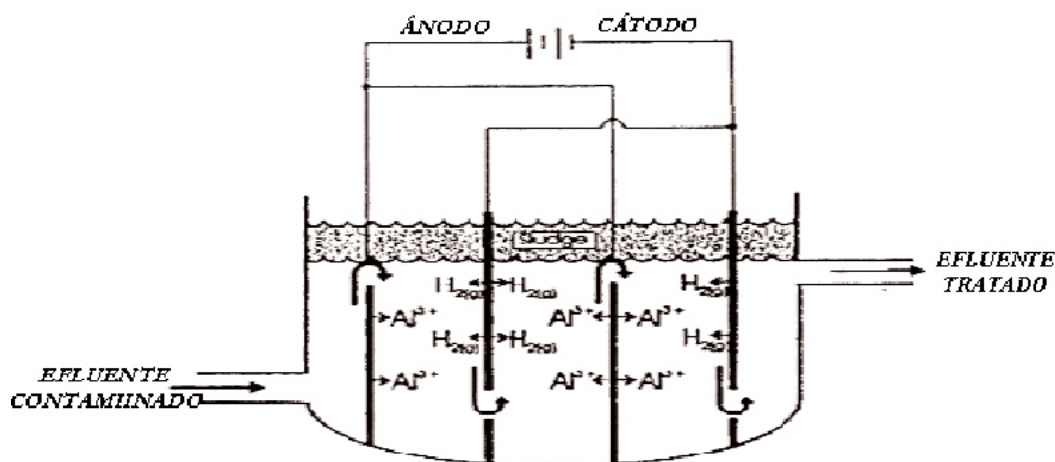


Figura 1. Diagrama esquemático de um processo de eletrocoagulação usando ânodos sacrificiais de Al.

O efluente contaminado sofre uma eletrólise e ocorre a geração dos gases oxigênio (reação anódica) e hidrogênio (reação catódica) provenientes da decomposição da água.

Outra reação que ocorre simultaneamente é a dissolução dos eletrodos de alumínio (ânodos sacrificiais) que provocaram a formação de flocos de $Al(OH)_3$, que ajudarão na remoção das gotas de

óleo. As bolhas gasosas originadas no processo carregam as partículas oleosas para o topo da célula formando uma espuma que pode ser removida facilmente por raspagem.

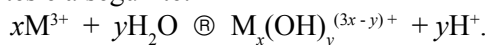
Na célula apresentada, se utiliza um par de eletrodos de metal-expandido colocados de forma vertical, espaçados entre (0,2 - 2cm). A água que contém o óleo emulsificado flui lentamente

(a convecção deve ser minimizada) pela célula, e as bolhas do gás que se levantam através da água capturam a matéria orgânica e levantam-na até a superfície. A espuma resultante, uma forma muito mais concentrada do orgânico, é retirada para a eliminação, e a água purificada sai pela base da célula.

A condutividade da água é um parâmetro importante levando em consideração o consumo de energia. A alta salinidade significa que é possível o uso de uma corrente muito pequena. Segundo Jiang *et. al.* (2002), a energia elétrica específica consumida do sistema de eletrocoagulação é aproximadamente 20–80 kWh (Kg Al)⁻¹ para densidades de correntes de 10–60 Am⁻² e, independentemente se são usados eletrodos monopolares ou bipolares. Esses dados são para um sistema com capacidade de tratamento igual a 10⁻² m³ h⁻¹. Segundo Tsai *et. al.* (1997), o processo eletrolítico é muito eficiente para a remoção de matéria orgânica solúvel e, pode ser acoplado com a eletrocoagulação, nesse caso, o melhor par de eletrodos para o processo é Fe – Cu, que leva ligeira vantagem no par Al–Cu. A remoção de matéria orgânica é quantificada em termos da remoção da Demanda Química de Oxigênio e do Carbono Orgânico Total.

1.2. Coagulação e precipitação química

A coagulação e precipitação química são fenômenos que dependem muito do pH. O pH influencia as espécies poliméricas do metal que são formadas quando o coagulante é dissolvido em água. Stephenson (1996), expressam ordenadamente a influência do pH na coagulação química como um equilíbrio de duas forças competitivas: (1) entre H⁺ e o produto da hidrólise do metal para ligantes orgânicos, e (2) entre íons hidroxila e ânions orgânicos para produto da hidrólise do metal. Em geral, a reação de hidrólise de metais trivalentes é a seguinte:



Se o pH for muito baixo, os prótons competem com os produtos da hidrólise do metal para ligantes orgânicos e a remoção ocorrerá de forma não-efetiva porque alguns ácidos orgânicos não precipitaram. Em um pH maior, o íon OH⁻ compete com os compostos orgânicos no sítios de adsorção do metal e a precipitação de hidróxidos do metal ocorre pela co-precipitação. Sob circunstân-

cias alcalinas, as espécies da coagulação tornam-se carregadas menos positivamente, diminuindo assim sua atração aos compostos orgânicos aniônicos. Consequentemente, a taxa de crescimento dos agregados ou de precipitados sólidos é pequena em pH elevado, conduzindo a uma insignificante coagulação. Além do pH, encontrou-se que a dosagem do coagulante e a concentração do composto orgânico são as determinantes chaves nos mecanismos e na eficiência da remoção dos poluentes.

1.2.1. Coagulantes de ferro

Sais de ferro são produzidos usando ácido sulfúrico ou clorídrico em rejeitos de materiais a base de ferro. Quantidades significantes de cloreto férrico, sulfato ferroso, cloreto ferroso e sulfato férrico na forma de soluções são avaliados em baixo custo, desde que tais soluções apresentam frequentemente um problema da eliminação nas operações de revestimento de aço. A forma do ferro disponível depende do uso do ácido sulfúrico ou ácido clorídrico na operação de revestimento. Sulfato ferroso é o mais barato dos produtos químicos que são usados normalmente para a precipitação. Entretanto a precipitação do Fe³⁺ é necessária para precipitar os compostos orgânicos. Íons férrico e ferroso funcionam da mesma maneira em uma planta de tratamento, pois soluções orgânicas alcalinas promovem uma rápida oxidação dos íons ferrosos aos hidróxidos férricos.

Comparado com Al₂(SO₄)₃, o cloreto férrico, FeCl₃, coagula eficazmente em uma maior escala de pH, origina flocos mais fortes, mais pesados, é menos sensível do que o alumínio aos problemas com a qualidade do filtrado em casos de haver uma superdosagem, e, naturalmente, não contribui na formação de resíduos no efluente como o alumínio. Entretanto, o cloreto férrico líquido é uma solução ácida, corrosiva, marrom-escuro, que causa manchas e necessita de materiais para construção de células especiais.

1.2.2. Coagulantes de alumínio

Juntamente com sais de ferro, os coagulantes a base de alumínio, na maior parte como alumínio na forma [Al₂(SO₄)₃ · nH₂O], são extensamente usados no tratamento de efluentes. Além

do sulfato de alumínio, diversos coagulantes de alumínio podem ser considerados para remover contaminantes: cloreto de alumínio (AlCl_3), nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e cloreto de polialumínio. Quando os sais de alumínio são adicionados à água, as espécies de alumínio que se formam são dependentes de alguns parâmetros químicos e físicos.

Quando se executa uma pesquisa que requeira maior aprofundamento, é necessário determinar categoricamente a natureza exata da espécie hidrolisada, subtende-se, geralmente, que o íon livre do metal, Al^{3+} , primeiro se hidrata e, então reage formando espécies monoméricas e poliméricas, e precipitados sólidos $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. O comportamento hidrolítico do agente coagulante, ou seja, sua atividade no ambiente aquoso influencia na remoção de contaminantes, a estabilidade, propriedades da lama, bem como a concentração de alumínio que remanesce no sobrenadante.

Sais de alumínio fazem um trabalho eficaz, mas seu uso continuado é questionado devido ao custo químico, ao impacto do alumínio residual nos corpos receptores de águas, e pode haver uma possível ligação entre o alumínio e a doença de Alzheimer (Silva, 2006). Uma desvantagem de adicionar o alumínio é a concentração elevada dos íons de sulfato que remanescem na solução, impondo dificuldades no tratamento e na saída da célula, pois conduz os sólidos totais dissolvidos a níveis grandes. A vantagem, entretanto, é a facilidade de manipulação, da corrosão e da dificuldade de causar manchas ao se usar sais de alumínio comparado com o uso de sais de ferro.

A reação química do alumínio em água é bastante complexa, porque o alumínio é muito reativo e capaz de formar vários compostos. Por causa do fenômeno da hidratação, a água pode não conter exatamente os compostos mostrados no diagrama. Por exemplo, Al^{3+} pode aparecer na forma $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. No processo de eletrofloculação, teremos complexos de Al carregados positivamente, porque a reação se dá com as bolhas do óleo, que são carregadas negativamente. O pH ideal na entrada, é na faixa de 5 a 6. Tanto no potencial catódico como no anódico, o alumínio pode estar em diversas formas, sendo isso uma função do pH da solução (Tsai *et. al.*, 1997).

Em geral, a eficiência da separação na eletrofloculação é dependente do tipo e da quantidade

de poluentes, do tamanho das bolhas, condutividade e pH da água, dosagem do alumínio, densidade de corrente, lavagem anódica e voltagem aplicada. Os custos de funcionamento se devem principalmente ao consumo de energia e consumo de alumínio (Jiang *et. al.*, 2002).

A eficiência da separação no processo de eletrocoagulação, utilizando-se alumínio, $\eta(\%)$ pode ser calculada da seguinte forma:

$$\eta = 100 \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração de entrada (mg/L) e C_f é a concentração de saída (mg/L).

O consumo de energia P (kWh/m³) no processo de eletrofloculação é principalmente um resultado da eletrólise na célula eletrolítica, e é calculado assim:

$$P = \frac{U \times I}{Q \times 1000} \quad (2)$$

Onde U é a voltagem (V_{dc}), I é a corrente (A) e Q é a vazão (m³/h).

A dosagem de alumínio, m (g/m³), é calculada pela Lei de Faraday da seguinte maneira:

$$m = \frac{M \times I}{z \times F} \times \frac{3600}{Q} \quad (3)$$

Onde M é a massa molar do alumínio (26,98 g/mol), z é sua valência ($z_{\text{Al}} = 3$), e F é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}$).

A distância entre os eletrodos é um importante fator para a otimização e potência elétrica exigida. De acordo com a Lei de Faraday, mesmo operando a baixas correntes e pequenas vazões, pode se utilizar a mesma dosagem de alumínio se for com grandes vazões e altas correntes.

Quando o valor da corrente é mantido o mesmo, uma diminuição na taxa de fluxo produz uma dose maior de alumínio por m³ de efluente. Isto é, para cada grupo de amostras com a mesma corrente e voltagem há um aumento da dosagem de alumínio quando a taxa de fluxo diminui. E, para a mesma dosagem de alumínio, a alta corrente e elevada vazão fornece uma concentração menor de óleo na saída do que em pequena corrente e pequena vazão. Mas provavelmente, a causa disto

é porque da mesma maneira da célula e no tanque de flotação, a água perde algum gás. Se o fluxo de volume for elevado, maior quantidade de gás será mantido na água. Isto fornece uma flotação eficaz dos poluentes no tanque de flotação (Jiang, 1998).

1.2.3. O uso de coagulantes a base de polímeros inorgânicos

A coagulação é um processo comum no tratamento de águas para desestabilizar impurezas dissolvidas e coloides e, produzir agregados grandes de flocos que podem ser removidos da água no processo subsequente de clarificação/filtração. Os sais de Fe^{3+} são produtos químicos comuns dos coagulantes do tratamento de água. Geralmente, o coagulante de Fe^{3+} é adicionado diretamente à água a ser tratada na forma de um líquido concentrado, e os íons de Fe^{3+} sofrem hidrólise rapidamente, produzindo uma série de espécies de Fe^{3+} que possuem um papel essencial na coagulação. Entretanto, uma inconveniência principal no uso de sais convencionais de Fe^{3+} é a inabilidade de controlar a natureza das espécies do coagulante que se formam rapidamente durante a diluição e, prevalecem sob as condições do efluente, e na competição com outras reações. Em consequência, o desempenho dos coagulantes convencionais de Fe^{3+} pode diminuir se ocorrer mudanças na temperatura do efluente e na sua natureza, requerendo desse modo possivelmente uma mudança na dosagem do coagulante e no pH para haver coagulação.

Geralmente, a maior espécie pré-formada, é menos hidrolisada e se adsorve fortemente em superfícies. Polímeros pré-formados são relativamente grandes e carregam uma carga catiônica elevada, sua atividade superficial é maior, e isso melhora a capacidade de neutralização da carga. Isso pode ser alcançado de uma forma mais eficaz utilizando-se uma dosagem menor.

Em vista disto, o sulfato poliférrico (PFS) e outros coagulantes poliméricos inorgânicos pré-formados provavelmente são úteis em condições variáveis, particularmente em vários efluentes e sob as condições do tratamento. Assim, a vantagem da pré-hidrólise ou da pré-polimerização para controlar a química do coagulante com respeito às condições da solução (dosagem, pH, temperatura), pode originar uma expansão da região da coagulação. Uma maneira possível de melhorar a efi-

ciência da coagulação é pelo uso de coagulantes polimerizados. O PFS é um produto químico pré-polimerizado de Fe^{3+} , contendo uma ampla faixa de espécies poliméricas na hidrólise. Pela otimização da técnica de preparação, pode ser produzida a espécie mais favorável para a coagulação, que de outra maneira não pode ser formado pela adição direta de sais convencionais de Fe^{3+} prevalecendo sob as circunstâncias do tratamento. Além disso, a adição de polímeros pré-formados pode retardar a taxa da precipitação do hidróxido e, consequentemente permitir que a espécie polimérica carregada seja mantida por mais tempo, desse modo, aumenta a possibilidade de efetuar a neutralização da carga.

Jiang (1998) confirmou em seus estudos o suposto desenvolvimento relativamente menor no tamanho dos flocos durante a floculação para PFS em comparação com o sulfato férrico (FS). Desde que somente os ligantes do hidróxido estão disponíveis ao complexo com o Fe (III) sob as condições dos experimentos, um menor desenvolvimento no tamanho de PFS sugere uma menor taxa na formação de precipitados de hidróxidos, e possivelmente uma taxa mais rápida de interações químicas (neutralização da carga e complexação do produto químico). As variações no potencial zeta sob as condições do experimento foram independentes do tempo de floculação, mas são afetadas pelas quantidades de coagulante. A dosagem crescente de coagulante aumentou o potencial zeta. Os coloides de FS possuíam uma carga negativa para as três dosagens investigadas, (4, 8 e 12 mg/L), mas os coloides de PFS mudaram sua carga de negativa para positiva na dosagem de 8 mg Fe/L.

A suposição de que os precipitados formados por PFS durante a coagulação eram quimicamente diferentes daqueles de FS, foi confirmada nestes experimentos. O hidróxido férrico acreditava-se ser predominante na fase sólida, formado pelos precipitados de FS, e os polímeros de elevado peso molecular são predominantes nos precipitados de PFS.

Os resultados detalhados neste estudo sugerem, fortemente, que dosando a quantidade de efluente, o comportamento da hidrólise de PFS é significativamente diferente daquele do FS. Este comportamento é atribuído às espécies poliméricas pré-formadas da espécie do PFS e, pode es-

clarecer o desempenho superior da coagulação do PFS (comparado ao FS).

Experimentos realizados na remoção de óleo em emulsões óleo-água mostraram que a adição de polieletrólito para aumentar a taxa de remoção pode ser explicada por diferentes mecanismos: floculação das gotas de óleo, redução da repulsão eletrostática entre a bolha de ar e a gota de óleo, aumentando assim a hidrofobicidade.

A interação da carga e a atração hidrofóbica são importantes nos sistemas de flotação, particularmente porque a bolha de ar é conhecida como um dos materiais mais hidrofóbicos. Além disso, a interação hidrofóbica é principalmente uma força de longo alcance comparada com a atração da força de Van der Waals. Os polímeros hidrofílicos podem “mergulhar” nas gotas de óleo e podem causar a destruição da atração hidrofóbica entre as gotas do óleo e as bolhas de ar. A sinergia entre a interação da carga e a atração hidrofóbica parece ser crucial. Apenas a reversão da carga não significa que as gotas do óleo flocularam, porque a adsorção do polímero poderia alterar as propriedades interfaciais da emulsão óleo-água, que impedirão a coalescência da gota de óleo (Al-Shamrani, 2002).

1.2.4. Dosagem ótima de coagulante

A dosagem ótima de coagulante depende, antes de tudo, da natureza do efluente, do pH, do próprio coagulante, e também nos critérios escolhidos para julgar o que constitui uma melhor dosagem. A fim de comparar coagulantes diferentes, e efluentes diferentes em uma base comum, a dosagem de coagulante pode ser expressa em termos de g coagulante/g $C_{\text{ARBONO}} T_{\text{OTAL}}$ removido (Jiang, 1998).

1.3. Remoção de Tingimentos (Descolorização)

A efetividade da fixação do tingimento na indústria têxtil às vezes pode ser tão baixo quanto 60%; isto deixa quantidades consideráveis de tintas no esgoto. A quantidade de tintas contidas em materiais impressos e rejeitos de tingimentos é enorme e junto com grandes volumes de sólidos suspensos que dispersam os agentes niveladores e ainda apresentam traços de metais. Algumas

destas combinações podem ser tóxicas, cancerígenas, mutagênicas, ou teratogênicas em vários organismos vivos. Os métodos convencionais de descolorização incluem tratamento biológico, físico, e químico. Devido aos variáveis conteúdos de esgotos, tais métodos encontram dificuldades sérias para satisfazer as exigências de descargas ambientais.

Em virtude das exigências da aplicação, as tinturas são inerentemente estáveis a fotodegradação como também ao ataque microbiano. A oxidação química através de cloro, hipoclorito, e ozônio estão entre os métodos de descolorização mais efetivos; porém, eles são, geralmente, bastante caros. A técnica eletroquímica que combina a eletrofloculação com a eletrocoagulação parece ser promissora para a resolução desses casos. Alumínio e ferro são usados como ânodo para a eletrogeração de flocos de hidróxido que adsorvem e removem o disperso, tinturas de metais-complexos, e ácidos e outros contaminantes (como íons de metal ou combinações) do esgoto.

O processo alumínio-básico parece remover tinturas pelo mecanismo de adsorção (por exemplo, antraquinonas dispersas, azo, e quinolinas de tinturas digitadas) sem alterar quimicamente a estrutura deles/delas, considerando que os ânodos de ferro produzem adicionalmente outros subprodutos de degradação, possivelmente devido à ação de redução dos íons Fe^{2+} . Similarmente, o processo com ferro, parece ser mais efetivo para tinturas reativas, considerando que o processo de alumínio é superior para tinturas dispersas. A adição de agentes oxidantes favorece a formação de hidróxido de ferro (III) que é mais efetivo que hidróxido de ferro (II) para remoção de cor. Não obstante, a alta descolorização é alcançada em todos estes casos como também um abaixamento considerável da toxicidade, embora as condições que permanecem servem para a remoção simultânea de todos os elementos aditivos da tintura.

Além dos mecanismos de remoção de contaminantes com hidróxidos de metais de eletrogeração discutidos anteriormente, a modificação química pode acontecer por transporte ou transferência de elétron indireta para os eletrodos. Por exemplo, ligações de $C=C$ e ligações de $N\equiv N$ são suscetíveis à hidrogenação catalítica ou redução na presença de H_2 e um catalisador. De fato, uma redução e oxidação combinada de

coagulação-eletrofloculação-eletrolítica usando eletrodos de grafite inerte permitem uma remoção DQO de até 90%. As vantagens são várias, e inclui pequeno consumo do eletrodo, nenhuma adição de substâncias químicas na solução (quando comparadas com o método de coagulação convencional) e menor quantidade de lama gerada ao final do processo. A natureza dos produtos da oxidação-redução como também os possíveis efeitos deles/delas na saúde humana e animal, permanecem estabelecidos.

A descolorização de efluentes com tintas dispersas por meio de eletrocoagulação é afetada pela natureza do ânodo de sacrifício, pH inicial, agitação, e concentração da tinta. Os resultados em estudos mostraram que as tinturas foram removidas efetivamente a pH inicial entre 3-9 e, uma maior taxa de mistura, aumenta o tempo de descolorização. Os resultados também indicam que a fração residual de corantes é reduzida até abaixo de 10,0% quando ferro ou alumínio for usado como ânodos de sacrifício. Isto mostra que esses ânodos de sacrifício são satisfatórios para a eletrocoagulação de tinturas dispersas (Do *et. al.*, 1994).

1.4. Outros usos

Além dos usos, há pouco discutidos, incluem oportunidades para o uso das técnicas de eletroflotação-eletrocoagulação-eletrofloculação:

- Remoção de Fósforo: Eutrofização de rios e lagos é conhecida por ser promovida através do alto conteúdo de fósforo na água. Pode ser removido fosfato de soluções aquosas por dissolução anódica de Fe ou Al que se forma solúveis fosfatos de alumínio ($AlPO_4$) ou fosfato de ferro ($FePO_4$), com adsorção simultânea de fosfato nos hidróxidos insolúveis correspondente, como já discutido. A remoção de fósforo alcançou valores maiores que 90%. Fosfato e nitrogênio orgânico foram removidos simultaneamente por este método. Além disso, isto pode ser combinado com geração de cloro em sistema de purificação-desinfecção (Pouet, 1995).

- Manufatura de filtros de deposição eletroliticamente produzindo hidróxidos de metais em materiais particulados como serragem: O hidróxido gelatinoso produzido por eles tem tendência de diminuir a permeabilização, a filtração, e passagem líquida. Porém, quando depositados antes, eles podem ser usados para uma variedade

de aplicações, inclusive a remoção de fenol, tinturas, e pigmentos, metais dissolvidos, café, amônia, lama de carbonato, e outro material coloidal. Além dos hidróxidos de Fe e Al discutidos, os hidróxidos de Mg, Ba, Sr, Ni, Cu, Cd, e Mn foram usados para esta aplicação.

- Tratamento de esgotos que contêm comidas e proteínas, detergentes sintéticos, e fluoreto (Bunker *et. al.*, 1995).

2. Conclusões

A eletrofloculação-eletrocoagulação é uma técnica que combina qualidades da tecnologia eletroquímica e pode resolver os problemas relacionados com a geração de efluentes ricos em teor de óleos e graxas além de outros compostos como tinturas e metais pesados que podem tornar-se danosos devido a altas cargas que se pode encontrar em diversos processos industriais. O baixo consumo energético, o tempo de processo reduzido e o tamanho das bolhas geradas são algumas das maiores vantagens quando comparado com outros métodos convencionais. Além do mais, combinação das técnicas eletrofloculação-eletrocoagulação alcança eficiência de remoção em torno de 99% sem ser necessária a utilização de insumos para favorecer a precipitação de metais.

3. Referências

Al-SHAMRANI, A. A., JAMES, A.; XIAO, H. Separation of Oil from Water by Dissolved Air Flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 209 n.1, p. 15-26, 2002.

BUNKER D. Q., EDZWALD, J. K., DAHLQUIST, J.; GILLBERG, L. "Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulants and Flocculation. **Water Science and Technology**, v.31, n.3-4, p. 63-71, 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, (1986). **Resolução Nº 2086, de 18 de março de 1986**: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília.

Disponível: <<http://www.mm.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 5 de nov de 2011.

DELGADILLO, S. A. M. **Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. 1991. 172 f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas-SP, 1991.

DO, J. S.; CHEN, M. L. Decolorization of Dye-containing Solutions by Electrocoagulation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.24, n.8, p. 785-790, 1994.

EL – KAYAR, A., HUSSEIN, M., ZATOUT, A. A., HOSNY, A. Y.; AMER, A. A. Removal of Oil from Stable Oil-Water Emulsion by Induced Air Flotation Technique. **Separations Technology**, v.3, n.1, p. 25-31, 1993.

HOSNY, A. Y., Separation of Oil from Oil/Water Emulsions by electroflotation technique. **Filtration & Separation**, v.6, n.1, p. 9-17, 1996.

JIANG, J.Q., GRAHAM, N. J. D. Observations of the Comparative Hydrolysis/Precipitation Behaviour of Polyferric Sulphate and Ferric Sulphate. **Water Research**, v.32, n.3, p. 930-935, 1998.

JIANG, J.Q., GRAHAM, N. J. D., ANDRÉ, C. A., KELSALL, G. H.; BRANDON, N. Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation for Water Treatment. **Water Research**, v.36, n.16, p. 4064-4078, 2002.

PAL, R. Anomalous Effects in the Flow Behaviour of Oil – in – Water Emulsions. **The Chemical Engineering Journal**, v.63, n.3, p. 195- 199, 1996.

POUET, M. F., GRASMICK, A., Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation. **Water Science and Technology**, v.31, n.3-4, p. 275-283, 1995.

RODRIGUES, R. T. **Tratamento de Águas Oleosas de Plataformas Marítimas por Flotação por Gás Dissolvido**. 1999. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) Escola de Engenharia – UFRGS, 1999.

ROSSINI, M., GARRIDO, J. G.; GALLUZZO, M. Optimization of the Coagulation - Flocculation Treatment: Influence of Rapid Mix Parameters. **Water Research**, v.33, n. 8, p. 1817-1826, 1999.

RUBACH, S.; SAUR, I. F.: Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation **Filtration & Separation**, v.34, n.8, p. 877-882, 1997.

SILVA, C. N. F. **Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica da Substituição do Sulfato de Alumínio pelo Cloreto Férrico ou Sulfato Férrico no Tratamento de Água de Abastecimento**. 2006. 126f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Civil) Faculdades Unificadas da Fundação Educacional de Barretos, SP.

STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent – I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity. **Water Research**, v.30, n.4, p. 781-792, 1996.

TSAI, C. T., LIN, S. T., SHUE Y. C.; SU P. L., Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills. **Water Research**, v.31, n.12, p. 3073-3081, 1997.