

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CROMAGEM POR ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODO DE AÇO INOXIDÁVEL E ELETRODO MISTO DE AÇO INOXIDÁVEL E ALUMÍNIO

Soraya Moreno Palácio¹
Mayara Cereja Pastoriza²
Diego Ricieri Manenti¹
Fernando Henrique Borba¹
Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones¹
Aparecido Nivaldo Módenes¹

Resumo: Neste trabalho foi avaliada a eficiência de remoção do elemento cromo pelo processo de eletrocoagulação em efluente de cromagem, utilizando-se dois eletrodos: um de aço inoxidável e um misto (aço inoxidável e alumínio). Foi realizado um experimento fatorial variando o pH do efluente em 5, 7 e 9, densidade de corrente de 28,6, 85,7 e 142,9 A.m⁻² e tempo de tratamento em 20, 40 e 60 minutos. Após análise estatística dos resultados, foi realizado um teste cinético para encontrar os pontos ótimos de tratamento para cada um dos eletrodos. Em ambos os eletrodos o pH ideal foi 7 e a densidade de corrente ótima foi de 85,7 e de 142,9 A.m⁻², dependendo do tempo de eletrocoagulação empregado. A remoção do cromo, para ambos os eletrodos, seguiu um modelo cinético de pseudo primeira ordem. Para o eletrodo de aço inox, a remoção máxima foi atingida em 50 e 35 minutos para densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A.m⁻², respectivamente, e constantes de velocidade de 0,143 e 0,158 min⁻¹. As constantes cinéticas para o eletrodo misto foram de 0,101 e 0,190 min⁻¹ tal que a remoção máxima ocorreu com 68 e 37 min, respectivamente. Os dois eletrodos foram eficientes na remoção do cromo, reduzindo as concentrações a níveis aceitáveis pela legislação brasileira vigente.

Palavras-chaves: eletrocoagulação, galvanização, cromo.

Abstract: This study evaluated the efficiency of chromium removal by electrocoagulation process in plating wastewater, using two electrodes: stainless steel and mixed (stainless steel and aluminum). A factorial experiment was conducted by varying the pH of the effluent in 5, 7 and 9, current density of 28.6, 85.7 and 142.9 A.m⁻² and treatment time of 20, 40 and 60 minutes. After statistical analysis, a kinetic test was carried out to find the optimal point of treatment for each electrode. On both electrodes the optimal pH was 7 and the optimum current density was 85.7 and 142.9 A.m⁻², depending on the time used for electrocoagulation. The removal of chromium to both electrodes was followed by a kinetic model of pseudo-first order. For the stainless steel electrode, the maximum removal was achieved in 50 and 35 min for the current densities of 85.7 and 142.9 A.m⁻², respectively, and rate constants of 0.143 and 0.158 min⁻¹. The kinetic constants for the electrode mixture were 0.101 and 0.190 min⁻¹ so that the removal is maximum at 68 and 37 min, respectively. The two electrodes were efficient in the removal of chromium, reducing concentrations to acceptable levels according to the Brazilian legislation.

Key-words: electrocoagulation, galvanizing, chrome

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Rua da Faculdade, 645, CEP 85904-000. Toledo-Pr. Email: soraya_palacio@yahoo.com.br.

2 Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Email: mayaracereja@hotmail.com.

1 - INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é um processo químico que consiste no depósito de finas camadas de um metal sobre superfícies de corpos metálicos ou não, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm metais, tais como, o cromo, o níquel, o cobre, o zinco, o cádmio (Costa, 1998), com a finalidade de adquirirem uma proteção contra as intempéries e ao manuseio, conferindo, além disso, aspectos estéticos, durabilidade e melhoria das propriedades superficiais para satisfazer as necessidades e exigências do mercado (Santos *et al.*, 2009).

A indústria galvânica é um exemplo de indústria com elevado consumo de água e geração de efluentes tóxicos. As etapas de produção das peças contemplam contato com soluções aquosas ácidas e básicas que resultam na geração de efluentes líquidos com altos níveis de metais pesados, muito acima dos permitidos pela legislação. Os efluentes da cromagem podem causar complicações relacionadas à saúde humana, já que nos banhos há cromo hexavalente, um produto cancerígeno que causa irritação da pele (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Nas últimas décadas ocorreram grandes avanços na área de tratamento de efluentes. Dentre os processos de tratamento, pode-se destacar, para tratamento de águas residuais, a utilização de processos eletrolíticos, principalmente a eletrocoagulação.

A eletrocoagulação tem sido usada com sucesso no tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos, em setores industriais tais como: indústria têxtil (Can *et al.*, 2006; Raghunath *et al.*, 2007; Bayramoglu *et al.*, 2007; Raju *et al.*, 2008; Palácio *et al.*, 2009), indústria de alimentos (Drogui *et al.*, 2008), destilação de álcool (Yavuz *et al.*, 2007) e curtume (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2009).

O princípio de funcionamento da eletrocoagulação consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução aquosa, através de eletrodos metálicos, promovendo a dissolução (corrosão) deste metal com a geração de íons e gases (oxigênio e hidrogênio), que em pH apropriado formam reações de coagulação-floculação apropriadas para o tratamento de resíduos líquidos industriais e sanitários (Crespilho e Rezende, 2004).

Os eletrodos metálicos podem ser constituídos de vários elementos químicos, dentre eles, o

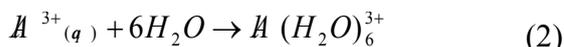
alumínio e o ferro. As reações de oxi-redução que ocorrem nos eletrodos de alumínio (Reações 1 a 4) são descritas por Fornari (2007) e do ferro (Reações 5 a 8), maior constituinte do aço inoxidável, por Crespilho e Rezende (2004).

Reações do alumínio:

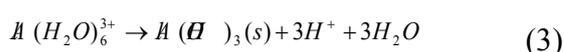
- - Oxidação do Al sólido (reação anódica):



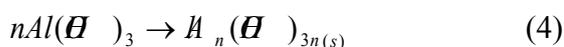
- - Solvatação do cátion formado



- - Formação do agente coagulante

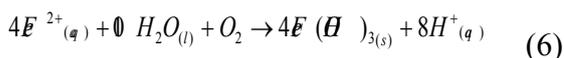
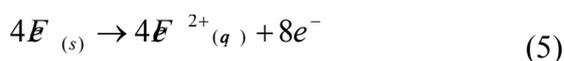


- - Reações secundárias

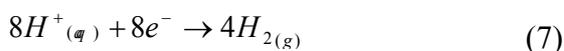


Reações do ferro:

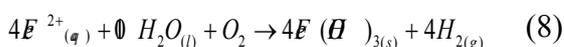
- - Ânodo:



- - Cátodo:



- -Reação Global:



Os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação na remoção do cromo do efluente de galvanização e b) comparar a eficiência de dois eletrodos (aço inoxidável (EL 1) e misto de aço inoxidável com alumínio (EL 2)) no tratamento do efluente contendo cromo pelo processo de eletrocoagulação.

2 - METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O efluente de cromagem foi coletado em uma indústria de galvanização, onde sofreu um processo de pré-tratamento por precipitação química utilizando NaOH 50% (m/v) e agitação contínua até atingir pH 11. A concentração de cromo obtida no efluente bruto (pós-precipitação) foi de 472,73 mg L⁻¹.

2.2 ELETRODOS

Para os ensaios de eletrocoagulação foram utilizados dois eletrodos. Um eletrodo composto somente de placas de aço inoxidável (EL 1) do tipo austenítico, classificado pela ABNT como sendo 304, cuja composição é: 0,08 % C, 2,00 % Mn, 1,00 % Si, 0,045 % P, 0,030 % S, 8-10,5 % Ni e 18-20 % Cr e outro misto, composto de placas de aço inoxidável e alumínio (EL 2) classificado pela ABNT como 1200 que contém no mínimo 99 % de Al. Os eletrodos utilizados nos experimentos apresentavam 100 mm de comprimento, 50 mm de largura e 1,5 mm de espessura. A distância entre as placas foi de 5 mm. O eletrodo de ferro continha 8 placas de aço inox e o misto 4 de aço inox e 4 de alumínio intercaladas. Os eletrodos, ambos do tipo monopolar, foram acoplados a uma fonte estabilizada de corrente contínua (DC Power Supply FA 1030). O reator utilizado foi um reator de vidro com capacidade de 600 mL, no qual foram inseridos verticalmente os eletrodos (Figura 1).

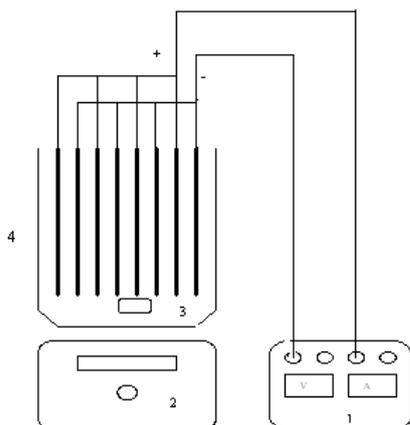


Figura 1 - Diagrama esquemático do arranjo experimental: (1) Fonte estabilizada de corrente contínua (V, regulador de voltagem e A, regulador de corrente); (2) agitador magnético; (3) barra magnética; (4) célula de eletrocoagulação.

2.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de determinar as melhores condições experimentais realizou-se um experimento fatorial 3^3 , utilizando o efluente pós-precipitação onde se variou as condições experimentais para se encontrar a condição ótima para o tratamento por eletrocoagulação. O pH inicial foi ajustado em 5, 7 e 9 com NaOH 50% (m/v) e H_2SO_4 20% (v/v), utilizando pHmetro Tecnal TEC-2, a densidade de corrente (i) em 28,6; 85,7 e 142,9 $A.m^{-2}$ e o tem-

po em 20, 40 e 60 minutos. No reator utilizou-se um volume de 600 mL do efluente para cada teste. A condutividade elétrica foi corrigida para 12 $mS.cm^{-1}$ adicionando-se NaCl(s) até atingir o valor desejado, o qual foi definido em experimento preliminar, utilizando o condutímetro Tecnal TEC-4P-MP.

Ao final de cada tratamento, o lodo gerado foi decantado e o material sobrenadante submetido à análise de cromo total pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (SR-TXRF), utilizando a linha de luz D09B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas-SP. Para tal, foi coletado um volume de 990 μL do sobrenadante e adicionado 10 μL de gálio (padrão interno). Após a homogeneização da amostra foram pipetados 5 μL em discos de acrílico, devidamente limpos, que após a secagem em temperatura ambiente em câmara limpa, foram irradiados.

As concentrações de cromo obtidas foram submetidas a tratamento estatístico para a determinação das condições ótimas de operação do reator, utilizando o software Statistica versão 8.0.

2.4 TESTE CINÉTICO

Nas condições ótimas de operação do reator realizou-se um teste cinético, a fim de se encontrar o melhor tempo de tratamento para cada um dos eletrodos. Em pH 7 variou-se o tempo de tratamento em 10, 20, 40, 60 e 80 minutos, para cada nível de corrente aplicado (85,7 e 142,9 $A.m^{-2}$). As concentrações de cromo das amostras referentes ao teste cinético foram analisadas pela técnica de SR-TXRF.

2.5 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO

Para a obtenção dos valores de cromo, os espectros SR-TXRF de cada amostra contendo os efluentes de cromagem foram analisados usando o programa AXIL-PC (Van Espen et al., 1986), obtendo-se as intensidades fluorescentes da linha espectral $K\alpha$ dos elementos químicos presentes. A partir das intensidades fluorescentes dos elementos padrões de referência da linha $K\alpha$ (K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr) de suas respectivas concentrações, obteve-se a curva de sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF para a série (Figura 2).

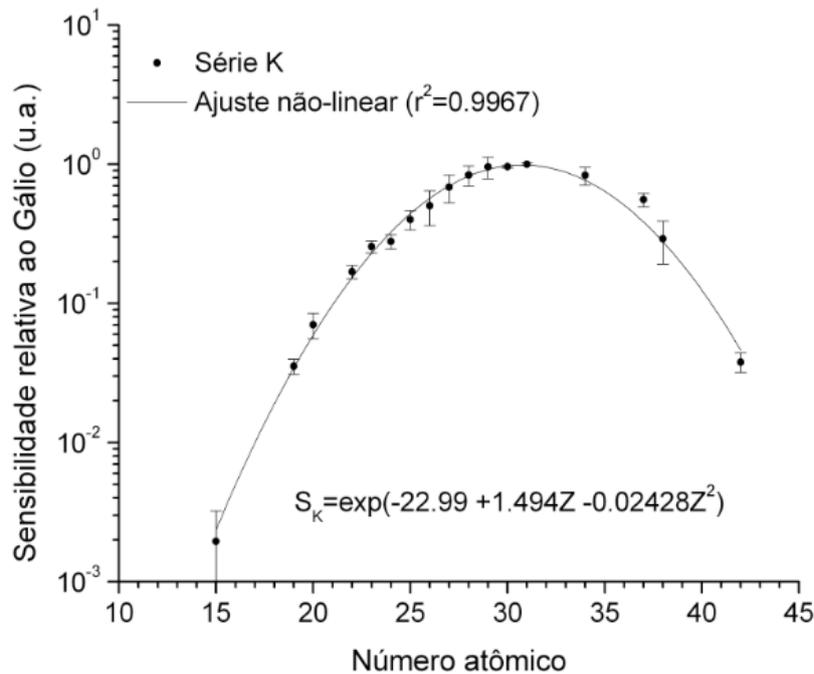


Figura 2 - Curva de sensibilidade elementar do sistema SR-TXRF.

No ajuste polinomial dos dados experimentais, a sensibilidade elementar referente ao elemento químico gálio da série K é representada pela Equação 9.

$$S_K(z) = e^{(-2,9 + 1,494z - 0,02428z^2)} \quad (9)$$

Sendo o número atômico do cromo igual a 24 e substituindo-o na Equação 9, tem-se que $S_K(z) = 0,3265$.

Para soluções aquosas, a intensidade fluorescente do elemento químico de interesse (I_z), no caso o cromo, é proporcional à sua concentração ($mg.L^{-1}$). De acordo com a Equação 10, onde o fator de proporcionalidade leva em conta a concentração do padrão interno ($C_{Ga} = 10 mg.L^{-1}$) e a função da sensibilidade elementar ($S(z)$).

$$C_a (mgL^{-1}) = \frac{I_z}{I_G} \times \frac{C_G}{S(z)} \quad (10)$$

Uma vez que as intensidades do cromo e do gálio (dadas no espectro TXRF), a concentração do padrão interno e a sensibilidade elementar eram conhecidas, foi possível, calcular as concentrações dos espectros. A concentração de cromo obtida no efluente bruto (pós-precipitação) foi de $472,73 mg.L^{-1}$. Conhecendo-se as concentrações dos efluentes tratados e a concentração do efluente bruto calculou-se a porcentagem de remoção de cada uma das combinações realizadas no delineamento experimental (Equação 11).

$$\% R_{\text{remoção}} = 100 - \left(\frac{(100 * \text{Concentração amostra} (mgL^{-1}))}{\text{Concentração bruto} (mgL^{-1})} \right) \quad (11)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EXPERIMENTO FATORIAL

Os resultados das porcentagens de remoção de cromo obtidos após o tratamento do efluente, no experimento fatorial, são mostrados na Tabela 1 para os dois eletrodos.

Tabela 1 Combinações de tratamento para os dois eletrodos e porcentagens de remoção do cromo dos efluentes tratados.

Tratamento	pH	i (A.m ⁻²)	Tempo (min)	Remoção (%)	
				EL 1	EL 2
1	5	28,6	20	61,64	63,41
2	5	85,7	20	65,26	53,86
3	5	142,9	20	99,89	99,69
4	5	28,6	40	66,86	16,21
5	5	85,7	40	99,74	66,75
6	5	142,9	40	99,95	90,10
7	5	28,6	60	72,11	56,63
8	5	85,7	60	99,99	99,96
9	5	142,9	60	99,89	50,12
10	7	28,6	20	40,93	48,56
11	7	85,7	20	20,26	38,57
12	7	142,9	20	99,92	55,17
13	7	28,6	40	49,30	10,25
14	7	85,7	40	99,95	99,99
15	7	142,9	40	99,98	52,14
16	7	28,6	60	73,93	99,97
17	7	85,7	60	99,98	39,09
18	7	142,9	60	99,99	20,89
19	9	28,6	20	15,02	30,89
20	9	85,7	20	49,62	99,92
21	9	142,9	20	99,43	40,56
22	9	28,6	40	33,83	99,97
23	9	85,7	40	99,87	29,27
24	9	142,9	40	99,98	86,26
25	9	28,6	60	61,56	50,69
26	9	85,7	60	99,94	99,99
27	9	142,9	60	99,98	99,95

A significância dos efeitos dos parâmetros operacionais e suas ações combinadas foram estudadas aplicando a análise de variância com um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$), usando o software Statistica versão 8.0. O tratamento estatístico dos resultados de remoção de cromo obtidos mostrou que as melhores porcentagens de remoção foram obtidas para os dois eletrodos em $\text{pH} = 7$.

Aplicando-se densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A.m^{-2} observou-se comportamentos semelhantes, porém com tempos de tratamento diferentes, isto é, utilizando-se uma corrente maior foi necessário um tempo menor para atingir o valor ótimo de remoção. Assim, variou-se o tempo de tratamento no teste cinético em 10, 20, 40, 60 e 80 minutos, para as duas densidades de corrente (85,7 e 142,9 A.m^{-2}).

3.2 ESTUDO CINÉTICO

As concentrações de cromo e os percentuais de remoção obtidos no teste cinético são mostrados nas Tabelas 2 e 3 para os dois eletrodos, respectivamente.

Na Figura 3 observa-se o comportamento da remoção de cromo em função do tempo para os eletrodos de inox e misto, utilizando-se densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A.m^{-2} .

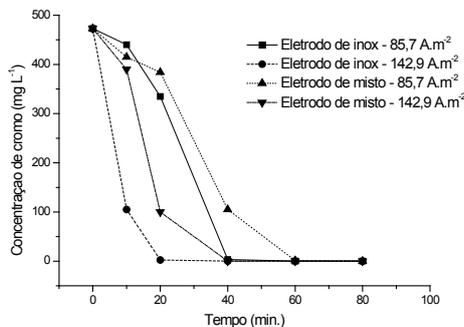


Figura 3. Remoção de cromo do efluente em função do tempo para os eletrodos de inox e misto, usando 85,7 e 142,9 A. m^{-2}

A cinética de remoção do cromo foi testada por modelos cinéticos de ordem zero, pseudo primeira ordem e segunda ordem, para prever o comportamento da remoção do cromo sob as condições experimentais ótimas ($\text{pH} 7,0$ e densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A.m^{-2}), para os eletrodos de aço inoxidável e misto.

Tabela 2 Combinações de tratamento, concentrações finais e porcentagem de remoção dos efluentes tratados referentes ao teste cinético para o eletrodo de aço inoxidável (EL 1).

Tratamento	pH	i (A.m^{-2})	t (min)	Cr (ppm)	% Remoção
1	7	3	10	450,20	27,82
2	7	3	20	335,00	29,13
3	7	3	40	3,52	99,25
4	7	3	60	0,32	99,93
5	7	3	80	0,16	99,97
6	7	6	10	105,00	77,79
7	7	6	20	2,55	99,46
8	7	6	40	0,26	99,94
9	7	6	60	0,16	99,97
10	7	6	80	0,10	99,98

Tabela 3 Combinações de tratamento, concentrações finais e porcentagem de remoção dos efluentes tratados referentes ao teste cinético para o eletrodo misto (aço inoxidável e alumínio – EL 2).

Tratamento	pH	i (A.m^{-2})	t (min)	Cr (ppm)	% Remoção
1	7	3	10	415,00	12,21
2	7	3	20	384,20	18,73
3	7	3	40	105,00	77,79
4	7	3	60	1,15	99,76
5	7	3	80	0,12	99,97
6	7	6	10	390,00	17,50
7	7	6	20	100,00	78,85
8	7	6	40	0,18	99,96
9	7	6	60	0,15	99,97
10	7	6	80	0,12	99,97

Baseados nos coeficientes de correlação, o melhor modelo cinético foi o de pseudo primeira ordem para os dados experimentais com os dois eletrodos testados (Equação 12).

$$\frac{dC}{dt} = k_{OH} [OH \bullet] C^a = k_p C^a \quad (12)$$

Sendo C a absorvância do efluente (Abs), k_{OH} a constante da taxa de reação, e k_p a constante cinética e α a ordem de reação.

As constantes cinéticas foram de aproximadamente 0,143 e 0,158 min^{-1} , são requeridos aproximadamente 4,8 e 4,5 min. para a remoção de 50% do cromo existente no efluente e 50 e 35 min. para a remoção máxima, para o eletrodo de aço inoxidável, utilizando respectivamente, as densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A. m^{-2} . Ambas as densidades de corrente propiciaram uma ótima porcentagem de remoção (99,93 e 99,94%), reduzindo as concentrações de cromo para 0,32 e 0,26 mg.L^{-1} , respectivamente, no tem-

po de remoção máxima. Os valores ficaram abaixo da concentração máxima permitida pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005), que estabelece para o cromo um valor padrão de lançamento de 0,5 mg.L⁻¹ para este elemento.

Para o eletrodo misto as constantes cinéticas foram de 0,101 e 0,190 min⁻¹, a remoção de 50% do cromo inicial requer 6,7 e 3,6 min, e a máxima remoção ocorre com 68 e 37 min. aproximadamente, para as densidades de corrente de 85,7 e 142,9 A.m⁻², respectivamente. O comportamento foi semelhante ao eletrodo de aço inoxidável, sendo que as concentrações de cromo foram menores que o permitido pela legislação (0,12 e 0,18 mg.L⁻¹, respectivamente).

Pela alta eficiência de remoção e pelo baixo tempo necessário para a máxima remoção de cromo do efluente, ambos os eletrodos mostraram potencial de aplicação industrial. Ambos reduziram o cromo para valores aceitáveis pela legislação brasileira vigente, independentemente da densidade de corrente aplicada. A redução no tempo de tratamento pela aplicação de intensidades de corrente maiores pode não ser vantajoso devido ao custo associado ao incremento em energia elétrica empregada e a maior corrosão dos eletrodos.

4. CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que o processo de eletrocoagulação é eficiente na remoção do cromo de efluentes de galvanização, removendo 99,90 % deste elemento, utilizando eletrodos de inox e misto (inox-alumínio).

A utilização de ambos os eletrodos reduziram as concentrações de cromo para níveis aceitáveis pela legislação brasileira vigente, diminuindo de 472,73 para 0,32 e 0,12 mg.L⁻¹ para os eletrodos de inox e misto, respectivamente, aplicando a densidade de corrente de 85,7 A.m⁻².

Os tempos necessários para as máximas remoções de cromo aplicando a densidade de corrente de 85,7 A.m⁻² para os eletrodos de inox e misto foram 50 e 68 min., respectivamente.

O aumento da densidade de corrente aplicada de 85,7 para 142,9 A.m⁻² diminuiu o tempo de tratamento em 15 min. para o eletrodo de inox e em 31 min. para o misto. Esse aumento pode não ser vantajoso, devido ao aumento nos custos operacionais em energia elétrica e corrosão dos eletrodos, acarretando maior manutenção dos mesmos.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

6. REFERÊNCIAS

Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. 2007. *Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation*. Chemical Engineering Journal, 128, 155–161.

Brasil. Resolução CONAMA n.º 357, 25 de março de 2005.

Can, O.T.; Kobya, M.; Demirbas, E.; Bayramoglu, M. 2006. *Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation*. Chemosphere, 62, 181-187.

Costa, C. A. 1998. *Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 64 p. Tese (Mestrado).

Crespilho, F. N.; Rezende, M. O. O. 2004. *Tratamento de efluente de coco utilizando eletroflotação*. Química Nova, 27, 2-5.

Drogui, P.; Asselin, M.; Brar, S. K.; Benmoussa, H.; Blais, J. F. 2008. *Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters*. Separation and Purification Technology, 61, 301-310.

Espinoza-Quiñones, F. R.; Fornari, M. M. T.; Módenes, A. N.; Palácio, S. M.; Silva, F. G.; Szymanski, N.; Kroumov, A. D.; Trigueiros, D. E. G. 2009. *Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation*. Chemical Engineering Journal, 151, 59-65.

Palacio, S. M.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Módenes, A. N.; Oliveira, C. C.; Borba, F. H.; Fernando, G. S. 2009. *Toxicity assessment from electrocoagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays*. Journal Hazardous Materials, 172, 330-337.

- Raghu, S.; Basha, C. A. 2007. *Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater*. Journal Hazardous Materials, 149, 324-330.
- Raju, G. B.; Karuppiah, M. T.; Latha, S. S.; Parvathy, S.; Prabhakar, S. 2008. *Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation – electrooxidation*. Chemical Engineering Journal, 144, 51-58.
- Santos, A. C. S.; Costa, H. M.; Ramos, V. D. 2009. *Efeito de um Resíduo do Processo de Galvanoplastia sobre a Vulcanização da Borracha Natural (NR)*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 19, 255-261.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H.; Vigil, S. 1993. *Integrated solid waste management engineering principles and management issues*. McGraw Hill, Inc.
- Van Espen, P.; Janssens, K.; Nobels, J. 1986. *AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1, 109-11.
- Yavuz, Y. 2007. *EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater*. Separation and Purification Technology, 53, 135-140.