



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

RANDO MESSIAS DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA
PRODUÇÃO DE CONDICIONADOR CAPILAR PELO PROCESSO
ELETROLÍTICO**

Assis
2010

RANDO MESSIAS DE OLIVEIRA

ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA
PRODUÇÃO DE CONDICIONADOR CAPILAR PELO PROCESSO
ELETROLÍTICO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto Municipal
de Ensino Superior de Assis, como
requisito do Curso de Graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a Silvia Maria Batista de Souza

Área de Concentração: Química

Assis

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, Rando Messias de

Estudo do tratamento de efluente oriundo da produção de condicionador capilar pelo processo eletrolítico / Rando Messias de Oliveira. Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA – Assis, 2010.

100p.

Orientador: Dr^a Silvia Maria Batista de Souza.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Eletroflotação. 2.Eletrocoagulação. 3.Tratamento Eletrolítico.

CDD: 660

Biblioteca da FEMA

ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DA
PRODUÇÃO DE CONDICIONADOR CAPILAR PELO PROCESSO
ELETROLÍTICO

RANDO MESSIAS DE OLIVEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto Municipal
de Ensino Superior de Assis, como
requisito do Curso de Graduação,
analisado pela seguinte comissão
examinadora:

Orientador: Prof^a Dr^a Silvia Maria Batista de Souza

Analisador: Prof^a Dr^a Mary Leiva de Faria

Assis
2010

DEDICATÓRIA

Ao meu pai e à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as situações e decisões que me levaram a chegar até o presente momento.

Agradeço ao meu pai e à minha mãe que são a minha inspiração e minha motivação e que mesmo em meio às adversidades nunca duvidaram que isto fosse possível.

Se eu fosse capaz de enumerar as pessoas que contribuíram para que eu concluísse este trabalho, não seriam suficientes estas poucas páginas e certamente cometeria injustiças ao não citar aqueles que fizeram por merecer.

Entretanto, não posso deixar de citar aqueles que contribuíram diretamente para o sucesso desta empreitada.

Desta feita, agradeço ao Sr. Marcos e Sra. Maria Eva Santaella, por me acolher e mostrar que a fé move montanhas.

Agradeço imensamente à Karyna que esteve sempre presente e me ensinou que acreditar é viver.

Agradeço à professora Dr^a Silvia Maria Batista de Souza, minha orientadora, com quem tive a grata satisfação de desenvolver o presente trabalho e que sempre esteve pronta a sanar minhas dúvidas.

Agradeço profundamente à Rosangela Cavallini da Silva, Analista de Sistemas de Saneamento da SABESP de Assis, com quem tive a oportunidade de trabalhar nos últimos dois anos e que sem dúvida contribuiu para a consolidação de meus conhecimentos.

Agradeço ao Diamantino (SABESP), Carlos Trigolo (FEMA) e ao Rennan (FEMA) pelo auxílio na parte experimental.

Agradeço aos professores do curso de Química da FEMA em especial a professora Dr^a Mary Leiva de Faria pelo apoio que nunca me faltou.

Agradeço profundamente ao professor Dr. Roberto Zenhei Nakazato (UNESP – Guaratinguetá), por me abrir as portas da Química.

Agradeço àqueles que nunca deixaram de acreditar.

If I have seen further it is only by
standing on the shoulders of
giants.

Sir Isaac Newton

(1643-1727)

RESUMO

Atualmente, a preocupação com o meio ambiente e a constante busca por novas tecnologias têm proporcionado o desenvolvimento de novas técnicas para o tratamento de resíduos. Dentre tais técnicas, um processo que vêm se destacando é o eletrolítico, onde se tem a combinação de processos de eletrofloculação e eletroflotação, sendo o alumínio o material mais comumente empregado como eletrodo de sacrifício. Os estudos mostram que a inversão de polarização durante os ensaios promove a minimização do filme passivo que tende a formar no ânodo, além disso, diversos autores sugerem que o tempo máximo de tratamento não ultrapasse 60 minutos sob corrente constante da ordem de 1,2 A. O processo eletrolítico tem sido aplicado com êxito ao tratamento de efluentes originários da indústria petrolífera, têxtil, de curtumes, na remoção de cianetos, etc. Entretanto, a literatura carece de um estudo dessa técnica no tratamento de resíduos líquidos oriundos da indústria de cosméticos. Assim, o escopo do presente estudo é a aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluente oriundo da produção de condicionador capilar e ainda, aplicar os conceitos da técnica estudada, no ensino de conteúdos de óxido-redução para alunos do ensino médio. Nos ensaios foram utilizados eletrodos de alumínio, com inversão de polarização a cada 5 minutos de tratamento, sendo que a corrente foi mantida em torno de 1,2 A e o tempo máximo de aplicação ficou entre 20 e 60 minutos. A fim de avaliar os resultados foram feitas medidas de pH, cor, turbidez e DQO. Os resultados mostraram uma redução de 99,2% da turbidez, 98,1% da DQO e 98,3% da cor para 60 minutos de tratamento, seguido de um período de 12 horas de descanso. Assim, o processo eletrolítico mostrou-se adequado e eficiente no tratamento do efluente estudado.

Palavras-chave: Eletroflotação; eletrofloculação; tratamento eletrolítico.

ABSTRACT

Currently, the concern with the environment and the constant search for new technologies has enabled the development of new techniques for waste treatment. Among such techniques, a process that is in focus is the electrolytic treatment, it is a combination of processes of electroflocculation and electroflotation where aluminum, is the material most commonly used as sacrificial electrode. Studies show that the reversal of polarization during testing promotes the minimization of the passive film that form on the anode, in addition, several authors show that the maximum time for treatment not exceeding 60 minutes under constant current of 1.2 A. The electrolytic process has been applied successfully to the treatment of effluents originating from the oil industry, textile, leather processing, the removal of cyanide, etc. However, the literature lacks a study of this technique in the treatment of liquid waste from the cosmetics industry. Therefore, the purpose of this study is the application of the electrolytic process for treating wastewater from the production of hair conditioner and, applying the concepts of technical study in teaching of redox concepts for high school students. In tests of aluminum electrodes were used, with polarization inversion every 5 minutes of treatment, while the current was maintained at around 1.2 A and the maximum time the application was between 20 and 60 minutes. In order to evaluate the results were measured pH, color, turbidity, COD. The results showed a reduction of 99.2% of turbidity, 98.1% of COD and 98.3% of color for 60 minutes of treatment, followed by a period of 12 hours of rest. Thus, the electrolytic process proved to be appropriate and an efficient treatment for the effluent studied.

Keywords: Electrocoagulation; electroflocculation; electrolytic treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Metabolismo de microrganismos heterotróficos	24
Figura 2 – Fenômenos envolvidos no processo eletrolítico.....	38
Figura 3 - Célula eletrolítica para tratamento de efluente por batelada. (a) eletrodos em paralelo. (b) eletrodos em série.	39
Figura 4 – Esquema elétrico da célula eletrolítica com eletrodos em paralelo.....	40
Figura 5 – Modelo elétrico simplificado para o reator com eletrodos em paralelo.....	41
Figura 6 – Esquema elétrico da célula eletrolítica com eletrodos em série.....	42
Figura 7 – Modelo elétrico simplificado para o reator com eletrodos em série.....	42
Figura 8 – Efeito da adição de NaCl no comportamento da corrente e na eficiência da remoção de óleo	43
Figura 9 – Processos que ocorrem no interior do reator	44
Figura 10 - Reações típicas de óxido-redução, para o sistema estudado.....	45
Figura 11 - Espécies químicas em função do pH do meio.	45
Figura 12 - Forma geral das espécies formadas.	45
Figura 13 – Hidrólise do alumínio em função do pH.....	46
Figura 14 - Mecanismo 1 segundo proposto por Ilhan et al.	46
Figura 15 - Mecanismo 2 segundo Ilhan et al	47
Figura 16 – Solubilidade das espécies Fe(II) e Fe(III) em função do pH.....	48
Figura 17 – Comparação da eficiência do processo eletrolítico para um tempo de tratamento de 45 minutos.....	48
Figura 18 – Redução da turbidez em função do tempo para o sistema com e sem campo magnético	49
Figura 19 - Reações de formação do filme passivo, para o alumínio.....	49

Figura 20 - Redução do filme de óxido, para o eletrodo de alumínio.	50
Figura 21 – Turbidez em função do tempo de tratamento.....	50
Figura 22 – Eficiência do tratamento em função do tempo para diversos parâmetros	51
Figura 28 - Obtenção do radical através do reagente Fenton.	56
Figura 24 - Ajuste do modelo genérico aos dados experimentais de remoção de DQO para efluente avícola tratado por eletrolise: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C	57
Figura 25 – Eficiência da remoção da dureza total e dureza por cálcio em pH 7,2...	58
Figura 26 - Porcentagem de redução de unidades formadoras de colônias bacterianas por mL do efluente em função do tempo de eletrólise	59
Figura 27 - Variação da cor em função do pH, usando indicador caseiro feito a partir de extrato de amora	61
Figura 28 - Microcélula eletroquímica para a remoção de corantes em águas residuais simuladas: 1 - tubo de plástico; 2 - eletrodos de clipe para papel; 3 - jacarés; 4 - pipeta de Beral; 5 - fonte de potência DC	62
Figura 29 - Reações encontradas na célula eletroquímica	63
Figura 30 – Fonte de tensão utilizada nos ensaios.	66
Figura 31 – Chave utilizada na inversão de polaridade(a), Circuito elétrico da chave inversora de polaridade (b).	68
Figura 32 – Fotos do eletrodo, mostrando abaixo a conexão elétrica.	69
Figura 33 – Foto do conjunto de eletrodos montados.	70
Figura 34 – Esquema do arranjo experimental.....	70
Figura 35 – Diagrama elétrico do arranjo experimental.....	71
Figura 36 – Foto do arranjo experimental, ao centro detalhe dos eletrodos.	71
Figura 37 - Aspecto do efluente <i>in natura</i>	74
Figura 38 – Aspecto do efluente durante o tratamento eletrolítico.	75

Figura 39 – Aspecto do efluente ao final do processo de eletrólise.	76
Figura 40 – Eletrodos de consumo, antes e depois da eletrólise.	76
Figura 41 – Evolução da separação de fases após o tratamento durante 60 min.	77
Figura 42 – Efluente após 12 horas do término da eletrólise.	77
Figura 48 - Reações de óxido-redução para o reator eletrolítico.	79
Figura 44 – Redução dos valores para os parâmetros analisados, em função do tempo do tratamento.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis da qualidade da água.	21
Tabela 2 – Concentrações e contribuições unitárias típicas de $\text{DBO}_{5,20}$ de efluentes industriais	25
Tabela 3 - Processos de tratamento de efluentes	29
Tabela 4 – Características físico-químicas do efluente utilizado no trabalho.	64
Tabela 5 – Comparação dos resultados obtidos antes e após o tratamento eletrolítico, para o tempo de 60 min.	78
Tabela 6 - Resultados das análises experimentais para os diversos tempos de tratamento.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CESAN	Companhia Espírito Santense de Saneamento
CESTEB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DC	Corrente contínua
DQO	Demanda química de oxigênio
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
LCD	<i>Display</i> de cristal líquido
LED	Diodo emissor de luz (Light Emission Diode)
MSH	Material solúvel em hexano
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
PM	Peso molar
POA	Processo oxidativo avançado
SST	Série de sólidos totais
SSV	Série de sólidos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TOC	Carbono orgânico total
UC	Unidade de cor
UFC	Unidade formadora de colônia
UV	Ultravioleta
WWF	World Wide Fund for Nature

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade específica
C_{Energia}	Custo da energia elétrica despendida
C_{Material}	Custo dos materiais
C_{Total}	Custo total
ddp	Diferença de potencial em volts
F	Constante de Faraday
i	Corrente em ampères
J	Densidade de corrente [A.m^{-2}]
$m_{\text{EletrCons}}$	Máxima massa do consumida no processo
R	Resistência [Ω]
R_{eq}	Resistência equivalente [Ω]
R_{paralelo}	Resistência equivalente para arranjos em paralelo [Ω]
$R_{\text{série}}$	Resistor equivalente para arranjos em série [Ω]
t	Tempo em segundos
V	Tensão em Volts
v	Volume
Z	Número de elétrons envolvidos no processo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. TRATAMENTO DE EFLUENTES	20
2.1 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	20
2.1.1 Cor	22
2.1.2 Turbidez	22
2.1.3 Série de sólidos	22
2.1.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO _{5,20}).....	23
2.1.5 Demanda química de oxigênio (DQO)	26
2.1.6 Óleos e graxas	26
2.1.7 pH	27
2.2 TIPOS DE TRATAMENTOS.....	28
2.2.1. Processos físico-químicos	30
2.2.1.1 Precipitação química	30
2.2.1.2 Concentradores por <i>Spray-Film</i>	31
2.2.1.3 Tratamento com carvão ativo	31
2.2.1.4 Ozonização	31
2.2.1.5 Processos eletrolíticos.....	31
2.2.1.6 Troca iônica.....	32
2.2.2 Processos biológicos	33
2.2.2.1 Processos aeróbicos	33
2.2.2.1.1 Lodos ativados	33

2.2.2.1.2 Lagoas aeradas.....	34
2.2.2.1.3 Lagoas de estabilização	34
2.2.2.1.4 Filtros biológicos horizontais (leitos percoladores)	35
2.2.2.1.5 Discos biológicos.....	35
2.2.2.2 Processos anaeróbicos	35
2.2.2.2.1 Lagoas anaeróbicas	36
2.2.2.2.2 Reatores anaeróbicos	36
3. O PROCESSO ELETROLÍTICO	37
3.1 HISTÓRICO.....	37
3.2. PRINCÍPIOS E PARÂMETROS TÉCNICOS DO PROCESSO ELETROLÍTICO.....	38
3.3. PANORAMA ATUAL DA PESQUISA SOBRE TRATAMENTO DE EFLUENTES VIA PROCESSO ELETROLÍTICO	53
4. APLICABILIDADE NO ENSINO MÉDIO.....	60
5. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	64
6. MATERIAIS E MÉTODOS	65
6.1 MATERIAIS EMPREGADOS.....	65
6.2 REAGENTES.....	66
6.3 O ARRANJO EXPERIMENTAL	66
6.4 MEDIDAS FÍSICO-QUÍMICAS	72
6.4.1 pH	72
6.4.2 Cor	72
6.4.3 Turbidez	72
6.4.5 DQO	73

6.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	73
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
8. CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS	83
ANEXOS.....	87
ANEXO A – STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER – 20TH EDITION, AWWA 1999	88

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de vida em nosso planeta está diretamente relacionada ao equilíbrio de três fatores: população, recursos naturais e poluição.

Os níveis de emissão de poluentes e os níveis de poluição, de uma forma geral, estão em crescimento. Uma das principais causas deste efeito é o crescimento populacional, que aliado a um crescente consumo de produtos industrializados resulta numa maior emissão de resíduos, sejam eles sólidos, gasosos ou aquosos. O crescimento populacional tem avançado em ritmo exponencial desde a revolução industrial no século XVIII e existem indícios que indicam a estabilização dos níveis populacionais por volta do ano 2100, com valores em torno de dez bilhões e meio de pessoas (BRAGA et al., p. 1).

Além do aumento no consumo de produtos industrializados, outro grande reflexo do crescimento populacional é o aumento, também de caráter exponencial, do consumo de água, nos mais diversos setores da sociedade.

A água, apesar de ser um recurso renovável, considerando o ciclo hidrológico, pode não estar disponível na quantidade e qualidade necessária à satisfação das necessidades, daqueles que dela dependem.

Segundo Vieira (2006, p. 9), é possível enquadrar as diferentes formas de consumo, de água, em três grandes áreas: agricultura, indústria e uso doméstico. Feito isso, observa-se que a indústria é responsável por 22% do consumo mundial de água. Assim, pode-se afirmar que o volume de resíduo líquido gerado também é grande. Este fato torna as indústrias, de um modo geral, um dos principais agentes poluidores.

Atualmente existem esforços internacionais no sentido de firmar acordos de diminuição de emissão de poluentes. Porém, tais projetos conflitam com aspectos políticos e econômicos, o que faz com que se tenha em muitos casos a sobreposição dos aspectos econômicos sobre os ambientais.

Diversas pesquisas têm-se empenhado quanto ao estudo dos métodos de tratamento e/ou remoção de poluentes das fontes de emissão.

Entre as formas alternativas de tratamento, temos o processo eletrolítico que, apesar de ser conhecido desde o final do século XIX (CETESB, 1989 apud FERREIRA, 1998, p. 3), somente nas últimas décadas é que começaram a surgir diversos trabalhos sobre o tema. A produção científica com respeito ao método eletrolítico tem tratado de assuntos relacionados à indústria petrolífera, curtumes, fiação e abatedouros, etc.

Uma característica comum à maioria dos trabalhos sobre o assunto é o fato de esse processo ser aplicado ao tratamento de efluente com elevada carga de material graxo, com resultados altamente satisfatórios.

A produção de condicionadores capilares na indústria cosmética envolve uma elevada carga de matéria graxa, tornando este uma atraente proposta de estudos de aplicação do processo eletrolítico. Entretanto, a literatura carece de um estudo da aplicação do processo eletrolítico nesse tipo de indústria.

Desta feita, o presente estudo tem por finalidade contribuir para o desenvolvimento dessa tecnologia e suprir a carência de dados referentes à aplicação do processo eletrolítico na indústria de cosméticos.

O objetivo deste trabalho é aplicar e avaliar, em escala laboratorial, o processo eletrolítico no tratamento do efluente de uma indústria de cosmético.

2. TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos industriais, apesar de ocuparem a segunda posição no consumo total de água são um dos principais responsáveis pela poluição das águas. Quando estas indústrias lançam efluentes sem tratamento adequado aos corpos receptores (lagos, rios córregos, etc.), os resíduos industriais independentes da sua composição, devem atender às normas estabelecidas pela legislação. No caso de emissões aquosas, chamadas de efluentes, existe uma vasta gama de tratamentos, pois existe uma infinidade de substâncias poluentes. Desta forma, para o efluente ser descartado na natureza, devem ser seguidas as normas prescritas pela resolução do CONAMA Nº 357 de 17/03/05 (MARIA, 2008, p.14-17).

2.1 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS

Para a caracterização de efluentes é necessário definir algumas grandezas envolvidas na classificação da qualidade das águas. Segundo CETESB (2010), as variáveis podem ser agrupadas em cinco classes: variáveis físicas, químicas, microbiológicas, hidrobiológicas e ecotoxicológicas. Na tabela abaixo podemos observar a classificação completa.

VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS	
TIPO	VARIÁVEL
FÍSICAS	Cor
	Série de Sólidos
	Temperatura
	Transparência
	Turbidez
QUÍMICAS	Alumínio
	Bário
	Cádmio
	Carbono Orgânico Dissolvido e Absorbância no Ultravioleta
	Carbono Orgânico Total
	Chumbo
	Cloreto

continua

VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS	
TIPO	VARIÁVEL
	Cobre
	Condutividade
	Cromo
	DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano)
	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO _{5,20})
	Demanda Química de Oxigênio (DQO)
	Fenóis
	Ferro
	Fluoreto
	Fósforo Total
	Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (HAP)
	Manganês
	Mercúrio
	Níquel
	Óleos e Graxas
	Ortofosfato Solúvel
	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Pesticidas Organoclorados
	Potencial Hidrogeniônico (pH)
	Potássio
	Potencial de Formação de Trihalometanos
	Série de Nitrogênio - (amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio orgânico)
	Sódio
	Sulfato
	Surfactantes
	Zinco
MICROBIOLÓGICAS	Coliformes termotolerantes
	<i>Cryptosporidium sp</i> e <i>Giardia SP</i>
HIDROBIOLÓGICAS	Clorofila <i>a</i>
	Comunidade fitoplanctônica
	Comunidade zooplanctônica
	Comunidade bentônica
ECOTOXICOLÓGICAS	Ensaio Ecotoxicológicos
	Ensaio de toxicidade aguda com a bactéria luminescente - <i>Vibrio fischeri</i> (Sistema Microtox)
	Ensaio de toxicidade aguda/crônica com o microcrustáceo <i>Ceriodaphnia dubia</i>
	Ensaio de Genotoxicidade

Tabela 1 – Variáveis da qualidade da água (Adaptado de: CETESB, 2010).

As grandezas mais importantes para a correta compreensão do presente trabalho são: Cor, Turbidez, Série de Sólidos, Demanda Bioquímica de Oxigênio ($DBO_{5,20}$), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Óleos e Graxas e pH.

2.1.1 Cor

Segundo Cetesb (2010), a cor de uma amostra líquida está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico.

2.1.2 Turbidez

Turbidez de uma amostra é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (esta redução dá-se por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias, plâncton em geral, etc (CETESB, 2010; PEREIRA, 2007).

2.1.3 Série de sólidos

Em saneamento, sólidos nas águas correspondem a toda matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um tempo fixado. Em linhas gerais, as operações de secagem, calcinação e filtração são as que definem as diversas frações de sólidos presentes na água (sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis). Os métodos empregados para a determinação de sólidos são

gravimétricos (utilizando-se balança analítica ou de precisão). Nos estudos de controle de poluição das águas naturais, principalmente nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de lagoas aeradas mecanicamente, bem como em processos anaeróbios, as concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos lodos dos reatores têm sido utilizadas para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica. Isto porque as células vivas são compostos orgânicos e estão presentes formando flocos em grandes quantidades, relativamente à matéria orgânica “morta” nos tanques de tratamento biológico de esgotos. Algumas frações de sólidos podem ser inter-relacionadas produzindo informações importantes. É o caso da relação SSV/SST que representa o grau de mineralização de lodos. Por exemplo, determinado lodo biológico pode ter relação SSV/SST = 0,8 e, depois de sofrer processo de digestão bioquímica, ter esse valor reduzido abaixo de 0,4 (HENKEMEIER, 2001; CETESB, 2010).

2.1.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5,20})

A DBO_{5,20} de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. Este valor é normalmente considerado como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20°C é frequentemente usado e referido como DBO_{5,20} (FERREIRA, 2006; CETESB, 2010).

O fenômeno de degradação biológica de compostos que ocorre nas águas naturais, estações de tratamento de esgotos e nos ensaios de $\text{DBO}_{5,20}$, pode ser observado na figura abaixo.

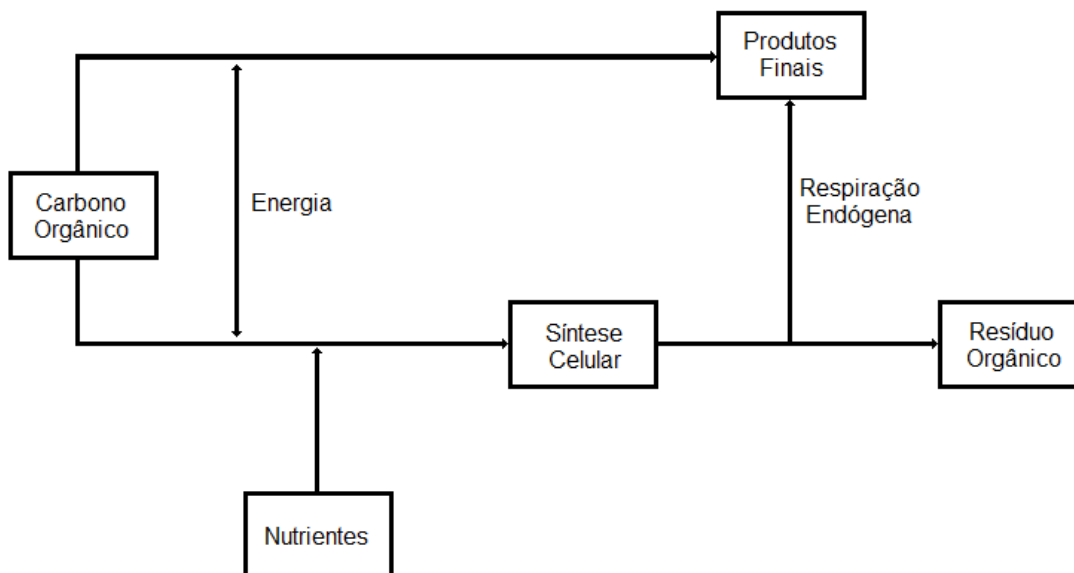


Figura 1 – Metabolismo de microrganismos heterotróficos (In: CETESB, 2010).

Na figura 1, observa-se o metabolismo dos microrganismos heterotróficos. No diagrama, os compostos orgânicos biodegradáveis são transformados em produtos finais estáveis ou mineralizados, tais como água, gás carbônico, sulfatos, fosfatos, amônia, nitratos, etc. Nesse processo há consumo de oxigênio da água e liberação da energia contida nas ligações químicas das moléculas decompostas. Os microrganismos desempenham este importante papel no tratamento de esgotos, pois necessitam desta energia liberada, além de outros nutrientes que por ventura não estejam presentes em quantidades suficientes nos despejos, para exercer suas funções celulares tais como reprodução e locomoção, o que genericamente se denomina quimiossíntese. Quando passa a ocorrer insuficiência de nutrientes no meio, os microrganismos sobreviventes passam a se alimentar do material das células que têm a membrana celular rompida. Este processo se denomina respiração endógena. Finalmente, há neste circuito, compostos que os microrganismos são incapazes de produzir enzimas que possam romper suas

ligações químicas, permanecendo inalterados. Ao conjunto destes compostos dá-se o nome de resíduo não biodegradável ou recalcitrante (CETESB, 2010).

A $DBO_{5,20}$ é um parâmetro importante no controle das eficiências das estações, tanto de tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como físico. A carga de $DBO_{5,20}$, expressa em $kg.dia^{-1}$, é um parâmetro fundamental no projeto das estações de tratamento biológico. Dela resultam as principais características do sistema de tratamento como áreas e volumes de tanques, potências de aeradores, etc. No caso de esgotos sanitários, é tradicional no Brasil a adoção de uma contribuição *per capita* de $DBO_{5,20}$ de $54 g.hab^{-1}.dia^{-1}$. No caso dos efluentes industriais, também se costuma estabelecer contribuições unitárias de $DBO_{5,20}$ em função de unidades de massa ou de volume de produto processado. Na tabela 2, são apresentados valores típicos de concentração e contribuição unitária de $DBO_{5,20}$ (CETESB, 2010).

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO ($DBO_{5,20}$)				
TIPO DE EFLUENTE	CONCENTRAÇÃO DE $DBO_{5,20}$ [$mg.L^{-1}$]		CONCENTRAÇÃO UNITÁRIA DE $DBO_{5,20}$	
	FAIXA	VALOR TÍPICO	FAIXA	VALOR TÍPICO
Esgoto sanitário	110-400	220	-	$54g.hab^{-1}.dia^{-1}$
Celulose branqueada (processo Kraft)	-	300	$29,2-42,7kg.t^{-1}$	-
Têxtil	250-600			
Laticínio	1000-1500	-	$1,5-1,8kg.m^{-3}$ de leite	-
Abatedouro bovino		1125		$6,3kg.1000 kg^{-1}$ de peso vivo
Curtume (ao cromo)	-	2500	-	$88kg.t^{-1}$ de pele salgada
Cervejaria		1718		$10,4kg.m^{-3}$ de cerveja
Refrigerante	-	1188	-	$4,8kg.m^{-3}$ de refrigerante
Suco cítrico concentrado				$2,0kg.1000 kg^{-1}$ de laranja
Petroquímica		-	-	
Açúcar e álcool		25000		

Tabela 2 – Concentrações e contribuições unitárias típicas de $DBO_{5,20}$ de efluentes industriais (In: CETESB, 2010)

2.1.5 Demanda química de oxigênio (DQO)

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da $DBO_{5,20}$, sendo o teste realizado num prazo menor. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se principalmente a despejos de origem industrial. A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a $DBO_{5,20}$ para observar a biodegradabilidade de despejos. Como na $DBO_{5,20}$ mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais biodegradável será o efluente. É comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações $DQO/DBO_{5,20}$ igual a 3/1, por exemplo. Valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, tendo-se ainda o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável. A DQO tem demonstrado ser um parâmetro bastante eficiente no controle de sistemas de tratamentos anaeróbios de esgotos sanitários e de efluentes industriais. No entanto, deve-se observar que as relações $DQO/DBO_{5,20}$ são diferentes para os diversos efluentes e que, para um mesmo efluente, a relação altera-se mediante tratamento, especialmente o biológico. Desta forma, um efluente bruto que apresente relação $DQO/DBO_{5,20}$ igual a 3/1, poderá, por exemplo, apresentar relação da ordem de 10/1 após tratamento biológico, que atua em maior extensão sobre a $DBO_{5,20}$ (HENKEMEIER, 2001; CETESB, 2010).

2.1.6 Óleos e graxas

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. São provenientes de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes

de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas. Óleos e graxas, de acordo com o procedimento analítico empregado, consistem no conjunto de substâncias que em determinado solvente consegue-se extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C. Essas substâncias, solúveis em n-hexano, compreendem ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais, etc. Este parâmetro costuma ser identificado também por material solúvel em hexano (MSH). Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água, entre eles os de refinarias, frigoríficos, saboarias, etc. A pequena solubilidade dos óleos e graxas constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos. A presença de material graxo nos corpos hídricos, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo, dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a $\text{DBO}_{5,20}$ e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático. Na legislação brasileira não existe limite estabelecido para esse parâmetro. A recomendação é de que os óleos e as graxas sejam virtualmente ausentes para as classes 1, 2 e 3 (MARIA, 2008; CETESB, 2010).

2.1.7 pH

Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental.

O efeito indireto, do pH, é muito importante podendo, em determinadas condições contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, tanto de acordo com a legislação federal, quanto

pela legislação estadual. Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9.

Nos sistemas biológicos formados nos tratamentos de esgotos, o pH é também uma condição que influi decisivamente no processo. Normalmente, a condição de pH que corresponde à formação de um ecossistema mais diversificado e a um tratamento mais estável é a de neutralidade, tanto em meios aeróbios como nos anaeróbios. Nos reatores anaeróbios, a acidificação do meio é responsável pelo decréscimo do pH do lodo, indicando situação de desequilíbrio (FORNARI, 2008; CETESB, 2010).

No tratamento físico-químico de efluentes industriais muitos são os exemplos de reações dependentes do pH: a precipitação química de metais pesados ocorre em pH elevado; a oxidação química de cianeto ocorre em pH elevado, a redução do cromo hexavalente à forma trivalente ocorre em pH baixo; a oxidação química de fenóis em pH baixo; a quebra de emulsões oleosas mediante acidificação; o arraste de amônia convertida à forma gasosa dá-se mediante elevação de pH, etc. Desta forma, o pH é um parâmetro importante no controle dos processos físico-químicos de tratamento de efluentes industriais. Constitui-se também em padrão de emissão de esgotos e de efluentes líquidos industriais, tanto pela legislação federal quanto pela estadual. Na legislação do Estado de São Paulo, estabelece-se faixa de pH entre 5 e 9 para o lançamento direto nos corpos receptores (artigo 18 do Decreto 8468/76) e entre 6 e 10 para o lançamento na rede pública seguida de estação de tratamento de esgotos (artigo 19-A) (CETESB, 2010).

2.2 TIPOS DE TRATAMENTOS

Os tratamentos utilizados para os efluentes podem ser: físico-químicos, biológicos ou ainda mistos, ou seja, processos que envolvem mais de um tipo de tratamento (FERREIRA, 200-?). O resumo destes processos pode ser visto na tabela 3.

FÍSICO-QUÍMICOS (Origem Inorgânica)		BIOLÓGICOS (Origem Orgânica)	
Físicos, Químicos e Eletroquímicos		Aeróbicos e Anaeróbicos	
• Batelada	Pequenas vazões	• Batelada	Pequenas vazões
• Contínuo	Grandes vazões	• Contínuo	Grandes vazões
Pré-tratamentos			
Gradeamento		Gradeamento	
• Estático	Pequenas vazões	• Estático	Pequenas vazões
• Peneiras rotativas	Médias e grandes vazões	• Peneiras rotativas	Médias e grandes vazões
• Grades mecanizadas	Grandes vazões	• Grades mecanizadas	Grandes vazões
Medição de vazão		Medição de vazão	
• Vertedores	Pequenas vazões	• Vertedores	Pequenas vazões
• Calha Pashall	Grandes vazões	• Calha Pashall	Grandes vazões
Caixas de Areia		Caixas de areia	
• Manuais	Normalmente 2 câmaras	• Manuais	Normalmente 2 câmaras
• Automáticas	Mecanizadas	• Automáticas	Mecanizadas, com ar difuso para evitar degradação
Flotação	Mineradoras	Flotação	Química e petroquímica (óleos/graxas)
Filtração	Mineradores		Têxtil e papel/celulose (fibras)
Adensamento	Mineradores		Alimentícia/Frigoríficos (gorduras)
Separadores Estáticos	Tratamento da superfície (desengraxantes)		
	Metalúrgica (óleos/graxas)		
Tratamento Primário			
Decantadores Primários	Usados para remoção de sólidos em suspensão	Decantadores Primários	Usados para remoção de sólidos em suspensão
Neutralização ou Acerto de pH		Neutralização ou Acerto de pH	
Tratamento Secundário			
Mistura Rápida	Tratamento da Superfície	Sistemas Aeróbicos	Ar difuso
Oxidação	Tratamento da Superfície		Aeradores mecânicos
Redução	Tratamento da Superfície		Oxigênio puro
Floculação + Decantação + Filtração			Filtros biológicos
Flotação			Lagoas aeradas
Intercâmbio Iônico		Sistemas Anaeróbicos	Lagoas facultativas
			Lagoas anaeróbicas
		Outros	Reatores
			Tratamentos c/ microrganismos
			Anaeróbicos + filtros aerados
			Anaeróbicos + lodos ativados
			Anaeróbicos + físico-químico
Desidratação de Lodo			
Leitos de Secagem	Pequenas vazões	Leitos de Secagem	Pequenas vazões
Filtro Prensa	Pequenas e médias vazões	Filtro Prensa	Pequenas e médias vazões
Adensador/Prensa Desaguadora	Grandes vazões	Adensador/Prensa Desaguadora	Grandes vazões
Centrífuga	Grandes vazões	Centrífuga	Grandes vazões
Incineração	Resíduos perigosos	Incineração	Resíduos perigosos
Tratamento Terciário (visando reaproveitamento da água)			
Remoção de N+P			
Remoção de Dureza			
Clarificação		Floculação + Decantação + Filtração	
Desinfecção		Cloração	
		Ozonização	
		UV	

Tabela 3 - Processos de tratamento de efluentes (In: FERREIRA, 200-?).

2.2.1. Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos são aqueles que utilizam instalações e/ou equipamentos destinados a reagir, separar, combinar elementos, por processos físicos como, por exemplo, decantação e filtração, como também com produtos químicos como flotação e floculação, ou ainda uma combinação de ambos, como mistura, floculação, decantação e filtração, enfim são processos não biológicos, visto que, os microrganismos não têm atividade fundamental.

Os tratamentos físico-químicos são utilizados quando se tem por objetivo, remover substâncias indesejáveis ou separar os produtos de uma mistura. Por vezes, os processos físico-químicos, são utilizados como pré-tratamento aos processos biológicos, procurando incrementar o rendimento deste.

Segundo Ferreira (200-?), as principais etapas dos processos físico-químicos são:

- Equalização → para vazões variáveis;
- Mistura rápida → para adição de reagentes;
- Floculação → para combinação dos produtos;
- Flotação → para separação de produtos leves ($\rho < 1$);
- Decantação → para separação de produtos pesados ($\rho > 1$);
- Filtração ou correção de pH → quando houver necessidade;
- Desidratação de lodo gerado → leitos de secagem, centrífuga ou filtro prensa.

2.2.1.1 Precipitação química

Processo que se baseia no tratamento de efluentes com sais de ferro ou alumínio, entre outros. O pH deve ser ajustado de modo que a precipitação seja eficiente.

O precipitado pode ter vários destinos como, por exemplo, ração animal, meio de cultura, adubo, etc (SHREVE & BRINK Jr, 1997).

2.2.1.2 Concentradores por *Spray-Film*

Este processo foi desenvolvido nos EUA, são evaporadores em sua maioria, verticais que permitem a concentração dos efluentes utilizando apenas 10% da energia de um evaporador convencional (FERREIRA, 200-?).

2.2.1.3 Tratamento com carvão ativo

Os tratamentos a partir de carvão ativo são dimensionados sobre o fato de que é necessária a mesma quantidade de carvão ativo que a massa de DQO que quer se eliminar. Atualmente é uma tecnologia pouco utilizada e apresenta deficiências no que se refere ao sistema de recuperação de carvão (FERREIRA, 200-?).

2.2.1.4 Ozonização

O ozônio (O_3), após sua atuação, não produz resíduos nocivos e dada a sua alta reatividade, é um poderoso agente bactericida e é utilizado também na remoção de cor, gosto e odores (FERREIRA, 200-?).

2.2.1.5 Processos eletrolíticos

As técnicas eletrolíticas utilizadas no tratamento de efluentes envolvem processos de eletroflotação e eletrofloculação sendo que os dois processos podem ser combinados. A floculação consiste na aglutinação de partículas do efluente formando flocos que, sendo mais pesados que a água sofrem decantação; este processo envolve agentes coagulantes que formam complexos normalmente íons de alumínio e ferro. Flotação por sua vez, se refere ao processo de carregar as partículas para a superfície do efluente sendo que tais impurezas normalmente são

carreadas por microbolhas formadas através da aplicação de ar comprimido na parte inferior do reservatório que contém o efluente. Com a descompressão, as bolhas de ar são liberadas e agregam-se aos sólidos suspensos e as partículas oleosas, carreando estes materiais para a superfície e este material flotado é removido (FERREIRA, 2006; PERREIRA, 2007; HENKEMEIER, 2001).

Basicamente, a eletrofloculação consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos metálicos, que normalmente são de ferro ou alumínio, que são completamente submersos no efluente a ser tratado. A diferença de potencial entre os eletrodos gera uma série de processos eletroquímicos que liberam ao meio, agentes coagulantes e gases hidrogênio e oxigênio que serão os responsáveis pela floculação e flotação.

Segundo Ferreira (2006, p.1):

As principais vantagens apresentadas por este sistema e que justificam seu estudo mais aprofundado são a pequena área necessária e o menor tempo de tratamento, não necessidade de adição de produtos químicos, desinfecção do efluente, remoção das partículas coloidais, realização simultânea da coagulação e da flotação, com menos lodo produzido e de característica mais estável quando comparado com os processos usuais.

2.2.1.6 Troca iônica

Muitos efluentes possuem produtos de alto valor (ouro, prata) ou de alta toxicidade (níquel, cádmio, cromo) cujo descarte pode representar dano potencial ao ambiente ou em níveis acima da legislação vigente.

Em tais situações é comumente empregado o uso de equipamento de troca iônica para a recuperação de metais. Os sistemas são compostos por colunas de troca iônica equipadas com resinas específicas, aniônicas ou catiônicas, conforme o caso. O material retido pela resina pode ser recuperado com tratamento adequado (SHREVE & BRINK Jr, 1997).

2.2.2 Processos biológicos

Os processos biológicos são aqueles que utilizam microrganismos como principal componente do tratamento. Neste tipo de processo é necessário que o efluente a ser tratado esteja ausente de detergentes, óleos, bactericidas, antibióticos, etc. Tais produtos interferem no processo por inibir a atividade microbiológica. Outra característica deste processo é o cuidado que se deve ter com o controle de pH, visto que, normalmente, os microrganismos possuem uma faixa (de pH) específica de sobrevivência. Além disso, a temperatura também interfere no processo (FERREIRA, 200-?).

2.2.2.1 Processos aeróbicos

Os processos aeróbicos envolvem diversos métodos, cada um com suas particularidades. A seguir estão descritos os principais processos aeróbicos.

2.2.2.1.1 Lodos ativados

Este processo se baseia no tratamento biológico aeróbio por meio de flocos microbianos, em suspensão no efluente em tratamento. Neste sistema o lodo depositado no fundo do decantador é mecanicamente recirculado, para a unidade de aeração. Em decorrência da recirculação contínua de lodo do decantador e da adição contínua da matéria orgânica, ocorre o aumento da biomassa de bactérias, cujo excesso é descartado periodicamente. Este processo requer um período de retenção de quinze a quarenta horas, tempos maior podem ocasionar a nitrificação do efluente. Também é necessária a aeração forçada do reator. O rendimento pode chegar a 95% de remoção da carga de matéria orgânica (SHREVE & BRINK Jr, 1997).

O sistema de tratamento, segundo Ferreira (200-?), é composto basicamente pelas seguintes etapas:

- elevatórias de esgoto bruto;
- gradeamento;
- aeração;
- decantação;
- recirculação de lodo;
- digestão do lodo;
- leitos de secagem;
- desinfecção final.

2.2.2.1.2 Lagoas aeradas

É uma variação do processo anterior, só que neste caso não há recirculação de lodos. Como resultado, a biomassa ativa na lagoa é muito diluída e requer longos períodos de aeração para conseguir as eficiências anteriores. As lagoas aeradas são sensíveis a variações de temperatura, o que significa que a eficiência fica reduzida nos meses frios. Nos meses quentes o processo anaeróbio é incrementado, no fundo da lagoa, o que pode trazer problemas de odores e perda de eficiência. Normalmente o período de retenção varia entre quatro e dez dias (FERREIRA, 200-?).

2.2.2.1.3 Lagoas de estabilização

Diferem dos casos anteriores por não terem equipamentos. Estas lagoas dependem de aeração natural (superficial) e da fotossíntese, como fonte de oxigênio. Os raios

ultravioletas atuam como desinfetantes. Normalmente, utilizam grandes áreas para a construção das lagoas (SHREVE & BRINK Jr, 1997).

2.2.2.1.4 Filtros biológicos horizontais (leitos percoladores)

Esta variedade utiliza um meio suporte fixo onde se aderem os microrganismos. Os meios mais comuns são brita, seixos, argila expandida, madeira e materiais plásticos. A matéria orgânica contida no efluente se absorve ou se adsorve na película biológica fixa ao suporte e em seguida é oxidada (FERREIRA, 200-?).

2.2.2.1.5 Discos biológicos

Estes processos empregam materiais plásticos sintéticos, como suporte para um filme biológico. Os discos biológicos possuem uma superfície ativa bastante ampla, uma vez que são montados em paralelo, muito próximos uns dos outros, e interconectados por um eixo que gira em baixa rotação. Estes discos têm 40% de sua superfície submersa no efluente a ser tratado, de maneira que o material orgânico é absorvido por um filme biológico, suportado nos discos e é oxidado na presença de um excesso de oxigênio (SHREVE & BRINK Jr, 1997; FERREIRA, 200-?).

2.2.2.2 Processos anaeróbicos

O tratamento anaeróbico de efluentes é possível tanto em casos de baixas como para altas vazões.

O processo compreende três etapas, hidrólise enzimática, acidificação e metanização.

Na primeira, os compostos são degradados por hidrólise enzimática.

Na segunda, também chamada de fermentação ácida, os açúcares se convertem em ácidos enquanto que as graxas e proteínas se decompõem em aminoácidos, alcoóis, aldeídos, etc.

Na terceira etapa temos a reação bioquímica de fermentação metânica, onde se convertem os ácidos orgânicos em metano e anidrido carbônico (FERREIRA, 200-?).

2.2.2.2.1 Lagoas anaeróbicas

São utilizadas com o objetivo de uma redução acentuada da matéria orgânica. Em geral ocupam pouco espaço em função de sua alta profundidade (4 a 6 m). Como subproduto, temos a exalação de maus odores devido ao processo de fermentação ácida (metanização) (FERREIRA, 200-?).

2.2.2.2.2 Reatores anaeróbicos

Os reatores anaeróbicos são uma compactação do sistema anterior. São construídos tanques com controle da produção do metano e todos os seus dispositivos de segurança. Têm a vantagem de disponibilizar o uso do metano. Devem ser seguidos de tratamento complementar, pois sua eficiência em média não ultrapassa 60% na remoção de carga orgânica (FERREIRA, 200-?).

3. O PROCESSO ELETROLÍTICO

3.1 HISTÓRICO

A mais antiga referência a um processo eletrolítico aponta para 1870, quando C. V. Kirkham propôs um processo de filtração de esgotos, sugerindo que antes dos filtros o efluente deveria passar por uma câmara contendo eletrodos de cobre e zinco, onde a passagem de uma corrente contínua depuraria os contaminantes presentes no líquido (CETESB, 1989 apud FERREIRA, 1998, p.3).

Segundo Henkemeier (2001, p.5), em 1903 foi requerida a patente de um sistema eletrolítico para tratamento de efluentes contendo óleo e a primeira utilização da eletrólise para separação de minerais foi relatada na Austrália em 1904.

Desde então, as técnicas e materiais empregados evoluíram muito, juntamente com o número de trabalhos sobre o assunto que cresceu exponencialmente. Atualmente este tipo de tratamento é estudado em aplicações que abrangem quase a totalidade das áreas industriais, sendo aplicada desde a indústria petrolífera (MIRAPALHETA et al., 2007) até a indústria têxtil (PEREIRA, 2007).

No Brasil a aplicação de processos eletrolíticos no tratamento de águas residuais iniciou-se em 1909 quando o patriarca da engenharia sanitária nacional, Francisco Rodrigues Saturnino de Brito, apresentou no IV Congresso Médico Latino-Americano, no Rio de Janeiro, o estudo “Depuração das Águas dos Esgotos”. Porém, o assunto ficou esquecido até o engenheiro da Cesan João Batista Pereira Netto, em 1978 iniciar uma pesquisa sobre a eletrólise da água, ao idealizar uma estação de tratamento sem decantadores e sem a necessidade de adição de produtos químicos (FERREIRA, 2006, p.5-6).

Desde então, a pesquisa nacional tem demonstrado grande interesse pelo tema, fato este demonstrado no grande número de trabalhos de pesquisadores nacionais, indexado nas principais bases de dados mundiais.

3.2. PRINCÍPIOS E PARÂMETROS TÉCNICOS DO PROCESSO ELETROLÍTICO

São muitos os processos físicos e químicos envolvidos no processo eletrolítico. Na realidade coexiste uma série de processos que quando unidos conferem ao processo eletrolítico de tratamento características únicas. Na figura abaixo podemos observar os diversos fenômenos envolvidos no processo (HOLT et al., 2005).

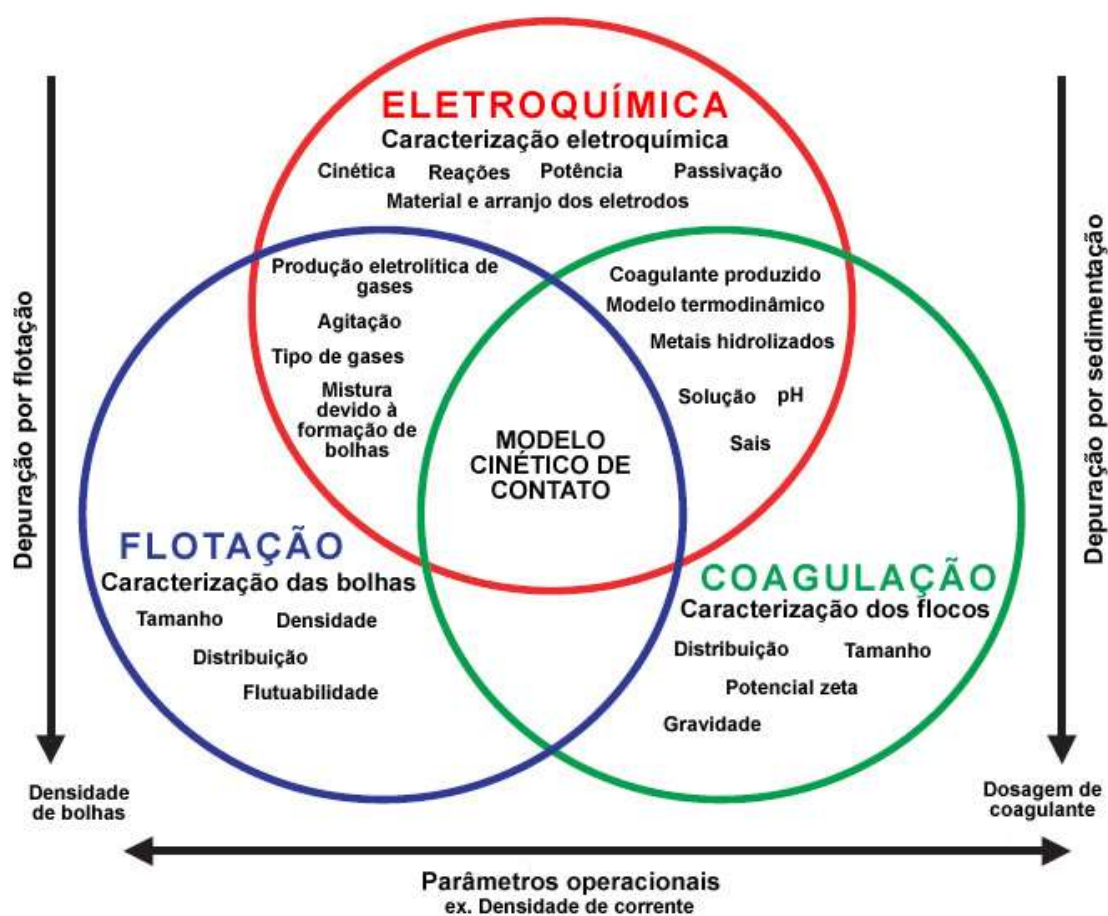


Figura 2 – Fenômenos envolvidos no processo eletrolítico (Adaptado de: HOLT et al., 2005, p. 365).

Vários são os nomes associados ao processo eletrolítico sendo eletroflotação, eletrofloculação, eletrodecantação e eletrocoagulação os mais comumente encontrados.

Tecnicamente, é um sistema em que há a aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre um conjunto de placas (eletrodos) dispostas paralelamente e intercaladas que se encontram completamente submersas no efluente. Os eletrodos podem ser ligados de várias formas (HEMKEMEIER, 2001, p.15), sendo que as mais comuns são em paralelo como é mostrado na figura 3a ou em série como pode ser visto na figura 3b. O material dos eletrodos geralmente é alumínio ou ferro, por serem de baixo custo e fácil disponibilidade, porém, outros materiais têm sido estudados, tais como grafite, óxidos de titânio e rutênio, platina, cobre, zinco, embora estes dois últimos sejam citados em trabalhos iniciais da eletrofloculação. O conjunto formado por eletrodos, recipiente para o efluente, válvulas de entrada e saída, etc, recebe o nome de reator.

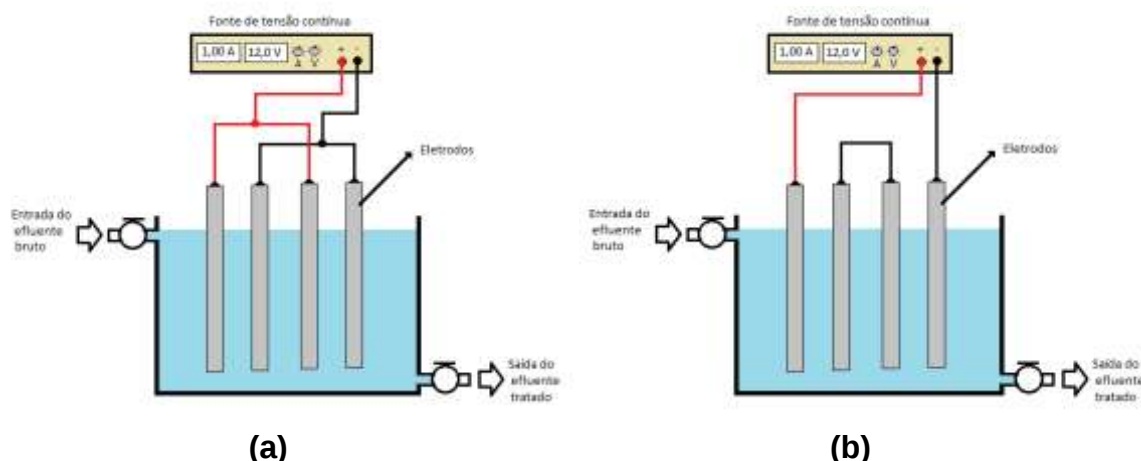


Figura 3 - Célula eletrolítica para tratamento de efluente por batelada. (a) eletrodos em paralelo. (b) eletrodos em série.

Considerando, que as distâncias entre os eletrodos são iguais e a condutividade da solução constante, para o arranjo em paralelo (Figura 4 e Figura 5) tem-se que a resistência do circuito formado pelos eletrodos e solução pode ser modelada como quatro resistores em paralelo, onde os valores dos resistores 1, 2 e 3 (Figura 4), são iguais. Os valores das resistências são diretamente proporcionais à distância entre os eletrodos. Segundo Young (2008, p.883), para o cálculo da resistência equivalente do arranjo de resistores em paralelo usa-se a relação mostrada na equação abaixo.

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n}$$

Substituindo os valores tem-se:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}$$

Como três dos resistores são iguais, temos que:

$$\frac{1}{R_{Paralelo}} = 3 \times \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_4}$$

Rearranjando os termos, o valor da resistência equivalente, para o modelo de reator eletrolítico com eletrodos em paralelo é:

$$R_{Paralelo} = \frac{R_1 \times R_4}{(3 \times R_4) + R_1}$$

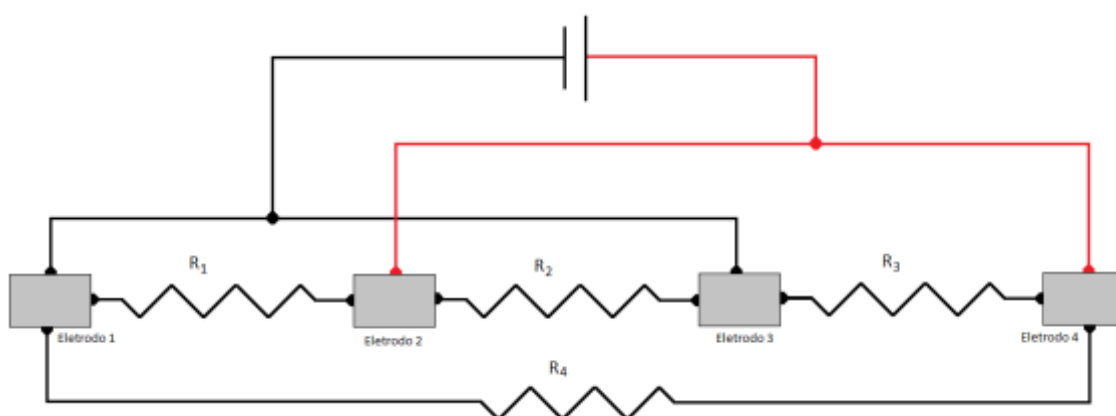


Figura 4 – Esquema elétrico da célula eletrolítica com eletrodos em paralelo.

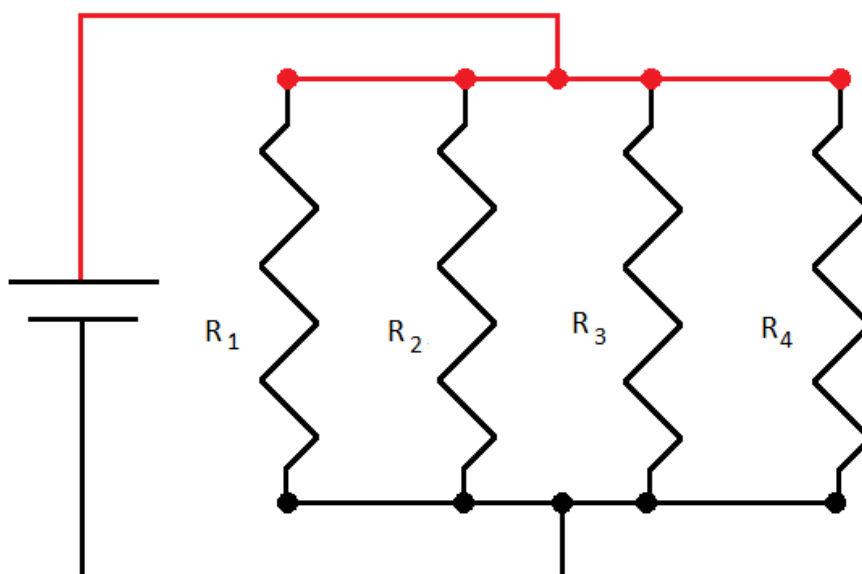


Figura 5 – Modelo elétrico simplificado para o reator com eletrodos em paralelo.

Para o arranjo em série, utilizando das mesmas considerações feitas para o sistema em paralelo, pode-se modelar o sistema como três resistores em série e um em paralelo, como pode se visto na figura 6 e figura 7. Neste caso, tem-se que a resistência elétrica para elementos resistivos em série (YOUNG, 2008, p. 882) é dada por:

$$R_{eq} = R_1 + R_2 + \dots + R_n$$

Como temos três resistores em série o resistor equivalente destes é dado pela soma algébrica das suas resistências e a essa resistência obtida acrescentamos o resistor R_4 que está em paralelo assim, tem-se que:

$$R_{série} = \frac{(R_1 + R_2 + R_3) \times R_4}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}$$

Visto que os valores de R_1 , R_2 e R_3 são iguais, pode-se afirmar que a resistência equivalente para o sistema de eletrodos em série pode ser dada por:

$$R_{série} = \frac{(3 \times R_1) \times R_4}{(3 \times R_1) + R_4}$$

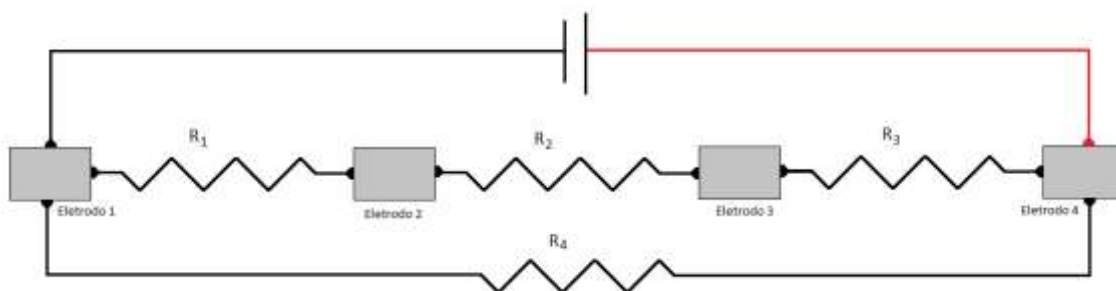


Figura 6 – Esquema elétrico da célula eletrolítica com eletrodos em série.

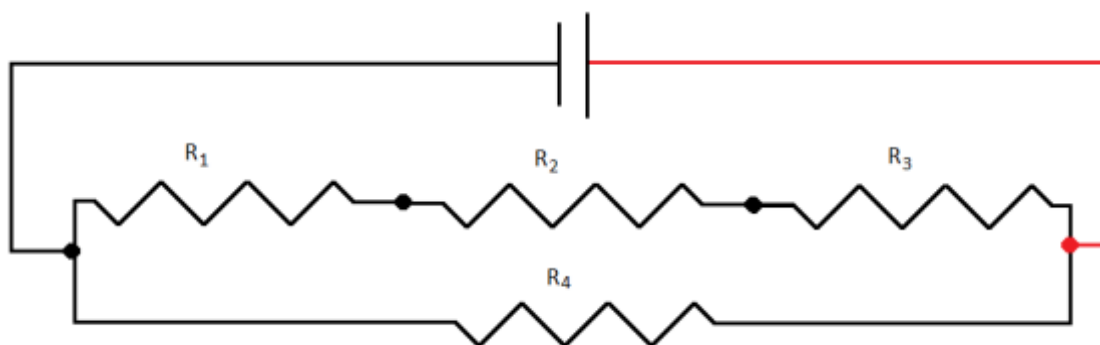


Figura 7 – Modelo elétrico simplificado para o reator com eletrodos em série.

Considerando que nos sistemas apresentados existem apenas componentes resistivos e dado que a tensão é contínua, pode-se afirmar que a corrente i no sistema segue a lei de Ohm (YOUNG, 2008, p. 853) e se relaciona com a tensão aplicada através da relação mostrada na equação a seguir:

$$i = \frac{V}{R_{eq}}$$

Onde R_{eq} é a resistência, em ohms (Ω), do reator e V a tensão, em volts (V), aplicada ao sistema.

Como descrito anteriormente, a resistência do reator é dada pela resistência equivalente, de acordo com o arranjo de eletrodos utilizado e esse valor está diretamente relacionado à condutividade do eletrólito. Desta feita, a condutividade é um importante parâmetro a ser considerado, visto que, normalmente os estudos empregam corrente constante, da ordem de 1 A.

Hosny (1995), estudou amostras de emulsão óleo (derivado de petróleo) e água, verificando que o consumo de energia elétrica diminui significativamente pela adição de NaCl, devido ao aumento da condutividade do efluente durante o processo de eletroflotação. Os testes foram realizados utilizando eletrodos de aço inoxidável, para processo contínuo, e em batelada, com e sem auxiliar de floculação. Os resultados para esses experimentos estão apresentados na figura 8.

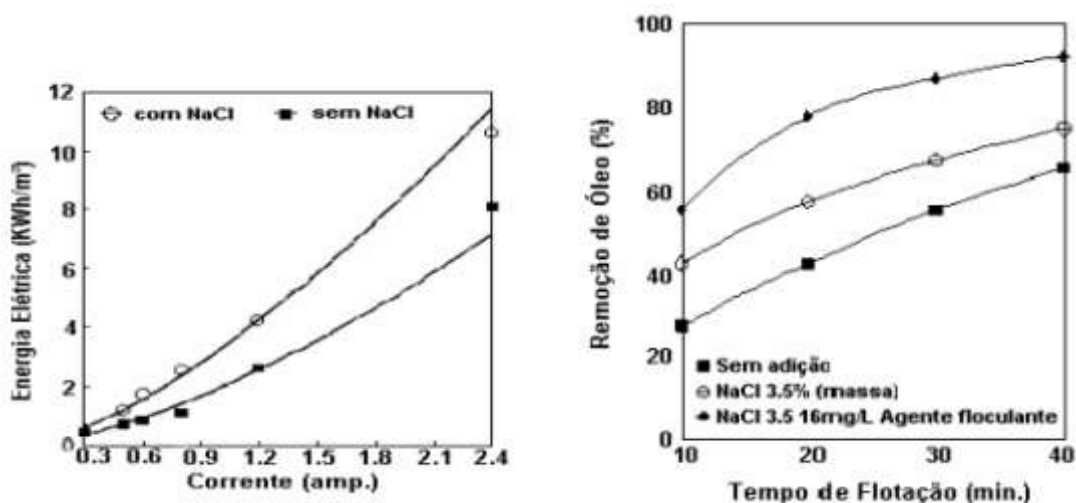


Figura 8 – Efeito da adição de NaCl no comportamento da corrente e na eficiência da remoção de óleo. (In: HOSNY, 1996, p.12)

Com a aplicação da ddp, ocorre a oxidação dos eletrodos do ânodo, havendo a liberação dos íons metálicos, que se hidrolisam e formam espécies intermediárias que variam conforme o pH da solução. Por fim, há a formação do hidróxido de alumínio, no caso do eletrodo ser de alumínio ou hidróxido de ferro (II) ou (III) caso o eletrodo seja de ferro.

Independente do material usado ocorre a geração dos gases hidrogênio e oxigênio, via eletrólise das moléculas de água. Estas bolhas são responsáveis pelo transporte das partículas coaguladas até a superfície e, com isto, há a formação de uma camada de espuma, cuja espessura aumenta com o decorrer do tratamento. Ou seja, a eletrofloculação é a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação. Em fim, o processo consiste na geração de íons metálicos para a

posterior formação do agente coagulante seguida da eletroflotação, através da geração dos gases hidrogênio e oxigênio pela eletrólise da água. Estes gases transportam o material coagulado até a superfície do reator (RUBACH,1997 apud FERREIRA, 2006, p. 12-13).

O esquema do arranjo experimental juntamente com os processos químicos, envolvidos, são ilustrados na figura 9.

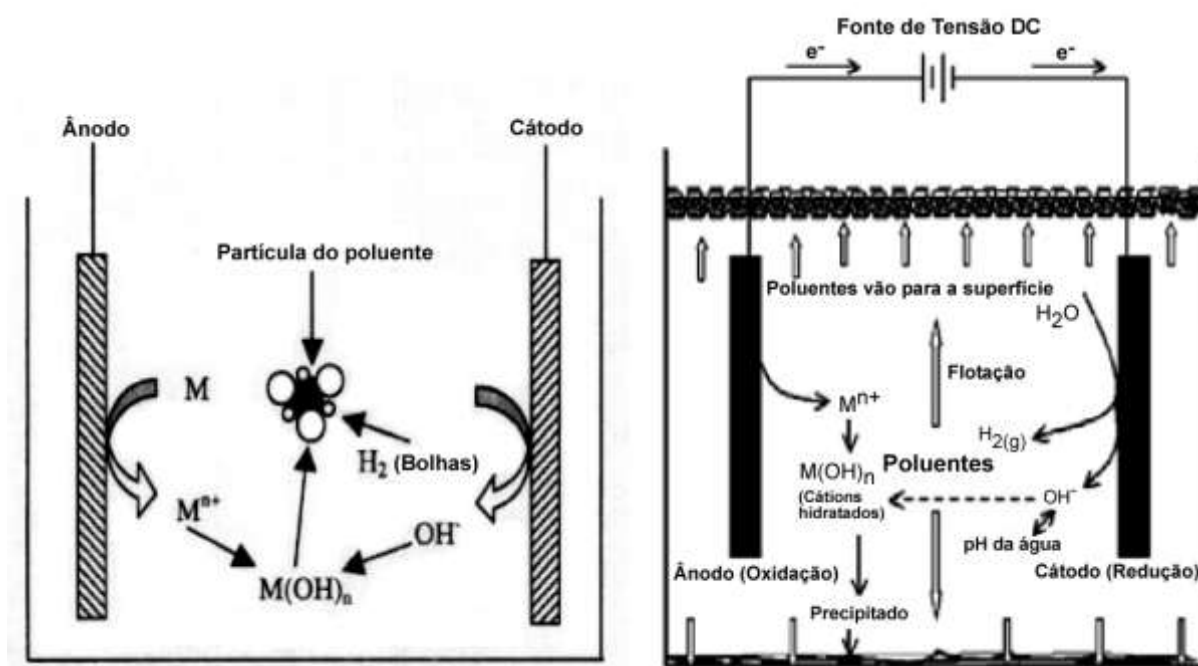


Figura 9 – Processos que ocorrem no interior do reator (Adaptado de: NI'AM et al., 2006, p. 386).

Os produtos químicos formados variam de acordo com o material empregado nos eletrodos; porém, as espécies químicas são semelhantes, essas são misturas de óxidos e hidróxidos além de gases como oxigênio e hidrogênio.

Segundo Holt et al. (1999), uma corrente passa através do eletrodo metálico, oxidando o metal (M) formando o cátion (M^{n+}). Simultaneamente, a água é reduzida formando gás H_2 e OH^- . Os cátions metálicos livres em solução reagem com as partículas ocorrendo a eletrocoagulação induzida eletroquimicamente usando

eletrodos de sacrifício, usualmente alumínio ou ferro, como pode ser observado na Figura 10 e Figura 11.

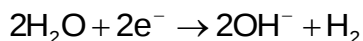
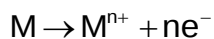


Figura 10 - Reações típicas de óxido-redução, para o sistema estudado.

Em meio aquoso o cátion hidrolisa, formando hidróxidos com espécies dominantes determinadas pelo pH do meio. Para eletrodos de alumínio podemos observar tais espécies na figura abaixo:

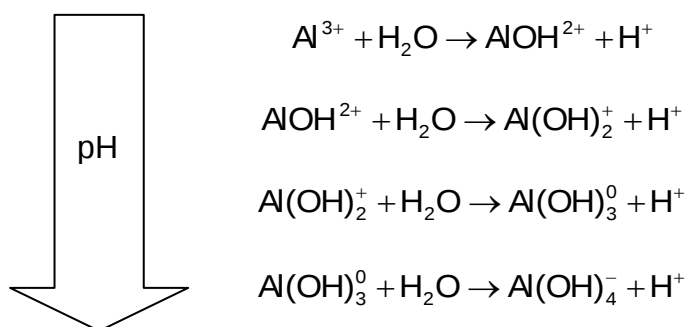


Figura 11 - Espécies químicas em função do pH do meio.

Ferreira (2006, p. 14) acrescenta que as espécies formadas tem a seguinte configuração geral:

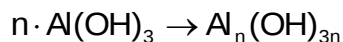


Figura 12 - Forma geral das espécies formadas.

E que os íons Al^{3+} e OH^{-} gerados reagem para formar espécies poliméricas tais como $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, que se transformam finalmente em $Al(OH)_3$, além das espécies monoméricas.

O diagrama de solubilidade para o alumínio é mostrado na figura 13.

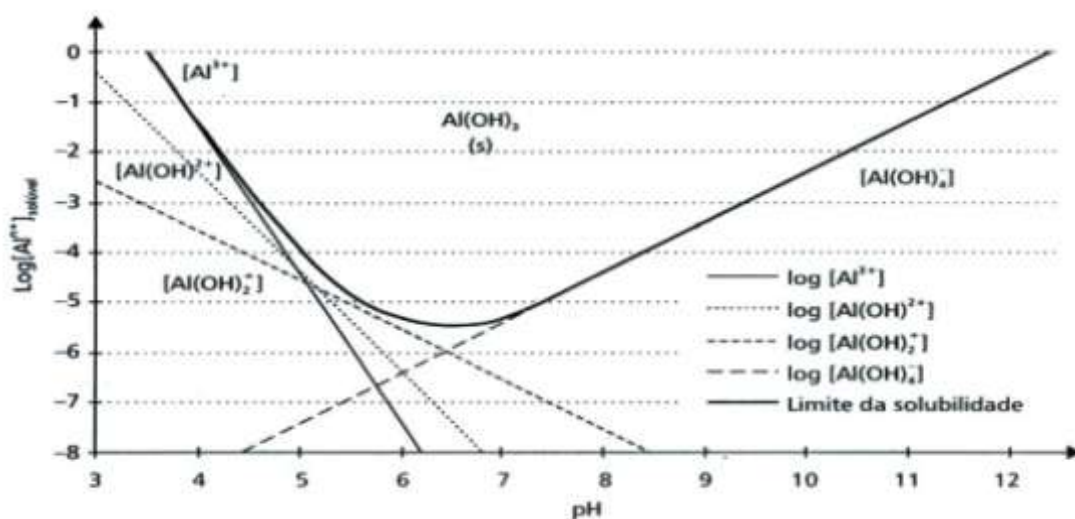
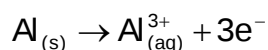
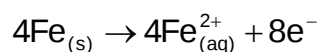


Figura 13 – Hidrólise do alumínio em função do pH (In: CRESPILO & RESENDE, 2004 apud FERREIRA, 2006, p. 14).

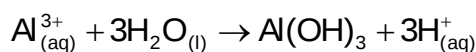
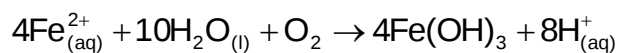
Para eletrodos de ferro tem-se a produção de hidróxido de ferro com a seguinte configuração geral: $\text{Fe}(\text{OH})_n$, sendo $n = 2$ ou $n = 3$.

A literatura (ILHAN et al., 2008, p. 382), propõe, dois mecanismos para os referidos processos são eles:

Ânodo:



Solução:



Cátodo:

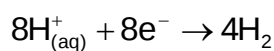
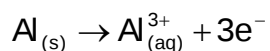
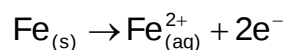
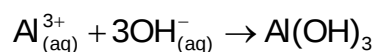
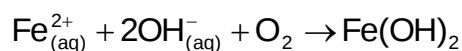


Figura 14 - Mecanismo 1 segundo proposto por Ilhan et al. (2008, p. 382).

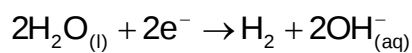
Ânodo:



Solução:



Cátodo:



Global:

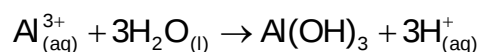
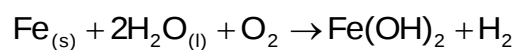


Figura 15 - Mecanismo 2 segundo Ilhan et al. (2008, p.382).

Os íons Fe^{3+} podem sofrer hidratação e as espécies formadas variam de acordo com o pH da solução. As espécies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ podem estar presentes em condições ácidas. Já, sob condições alcalinas pode-se ter a presença das seguintes espécies: $\text{Fe}(\text{OH})_6^{-}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$ (FERREIRA, 2006, p. 16).

O diagrama de solubilidade para o ferro é mostrado na figura 16.

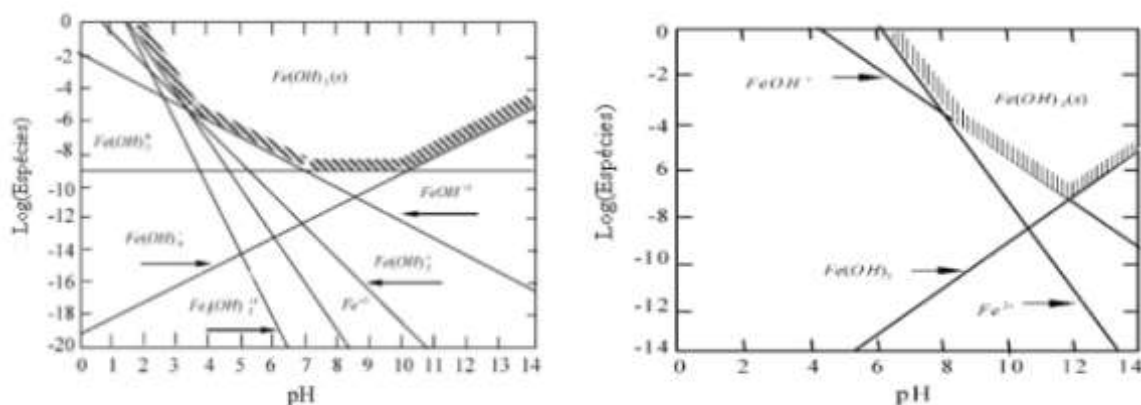


Figura 16 – Solubilidade das espécies Fe(II) e Fe(III) em função do pH (In: IRDEMEZ et al., 2006 apud FERREIRA, 2006, p. 17)

Fornari (2007), entre outros aspectos, estudou a influência da composição do eletrodo na eficiência do processo eletrolítico, seus resultados mostram que essa eficiência varia de acordo com o parâmetro analisado, como pode ser observado na figura 17.

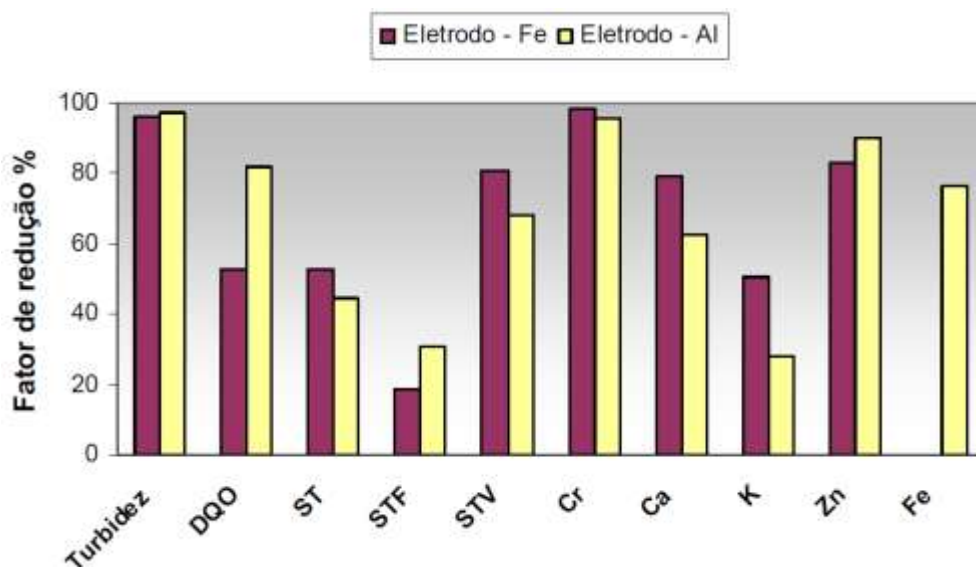


Figura 17 – Comparação da eficiência do processo eletrolítico para um tempo de tratamento de 45 minutos (In: FORNARI, 2007, p. 85).

Na literatura existem diversos sistemas de tratamento por via eletrolítica, que apresentam resultados relevantes, entretanto existem configurações que apresentaram resultados expressivos, porém são pouco estudados. Por exemplo,

Ni'am (2006) aliou ao reator eletrolítico, com eletrodos de ferro, um campo magnético que resultou numa melhora expressiva nos resultados das análises de turbidez e sólidos dissolvidos, quando comparadas a sistema convencional. O resultado para o ensaio de turbidez é mostrado na figura 18.

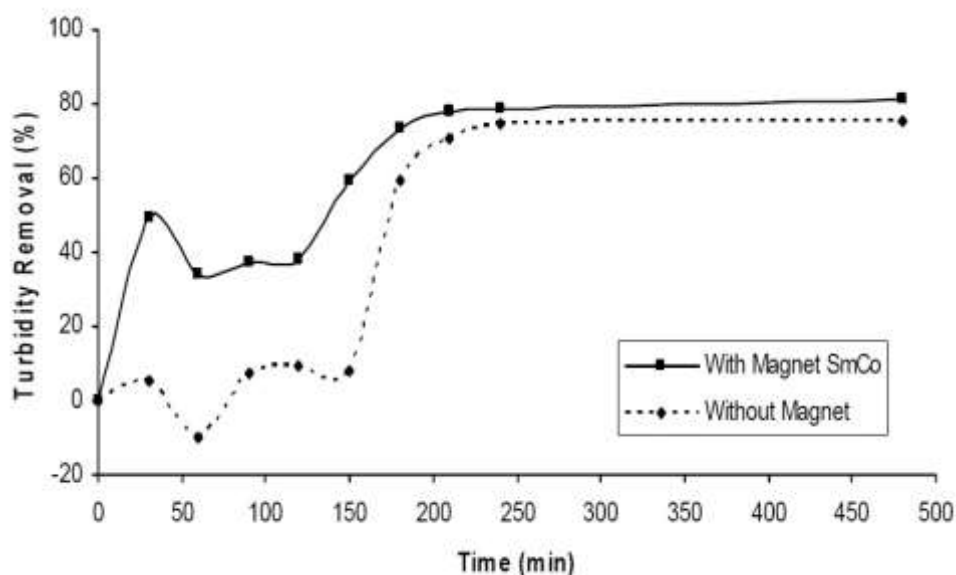


Figura 18 – Redução da turbidez em função do tempo para o sistema com e sem campo magnético (In: NI'AM et al., 2006, p. 391).

Crespilho et al. (2004) observaram que a inversão de polaridade durante o processo eletrolítico aumenta a eficiência da depuração, quando comparado ao processo sem inversão. A inversão de polaridade é a troca do sentido da corrente a intervalos regulares de tempo. A melhor eficiência do processo com a inversão de polaridade esta relacionada à desestabilização do filme passivo formado devido à polarização dos eletrodos. No caso do alumínio a formação do filme passivo ocorre segundo mostrado na figura abaixo (PEREIRA, 2007, p. 23):

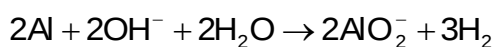
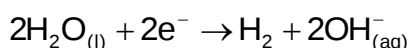


Figura 19 - Reações de formação do filme passivo, para o alumínio.

Com a formação do filme passivo a eficiência do processo diminui visto que o filme é menos reativo que o alumínio metálico. Assim, a resistividade da célula aumenta, ocasionando a redução da corrente. Com a inversão do sentido de fluxo da corrente observa-se que onde era o ânodo passa a ser o cátodo e vice versa. A consequente redução do filme de óxido ocorre, em potenciais acima de 1,598V (ECS) e ocorre segundo a figura abaixo (PEREIRA, 2007, p. 23):

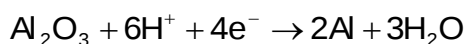


Figura 20 - Redução do filme de óxido, para o eletrodo de alumínio.

Essa inversão pode ser feita manualmente com a ajuda de uma chave, onde o operador atua em intervalos regulares ou ainda, automaticamente com o auxílio de temporizadores e circuitos eletrônicos.

Outra variável de grande importância no estudo é o tempo de aplicação da corrente. Normalmente, a eficiência da depuração em função do tempo, apresenta um perfil de decaimento exponencial tendendo a um limite de rendimento. Este tempo limite para o incremento considerável no rendimento não ultrapassa 60 minutos. Pereira (2007) apresentou a curva mostrada na figura 21, na qual se pode observar que a partir de 30 minutos não existe um incremento significativo na eficiência do tratamento.

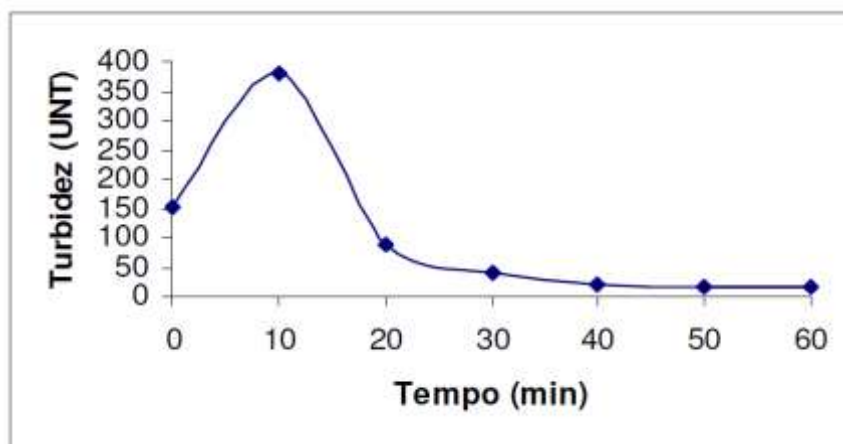


Figura 21 – Turbidez em função do tempo de tratamento (In: PEREIRA, 2007, p. 42).

Já Fornari (2007), estudando efluentes provenientes de curtumes, encontrou os perfis mostrados na figura 22, onde se pode observar que, em relação à turbidez e DQO, a partir de 30 minutos não se constata alterações significativas nas curvas.

A implicação direta do tempo de aplicação da corrente está no custo do processo visto que, quanto maior o tempo de aplicação maior o desgaste do eletrodo e maior o consumo de energia elétrica. Assim, é de extrema importância otimizar o tempo de tratamento.

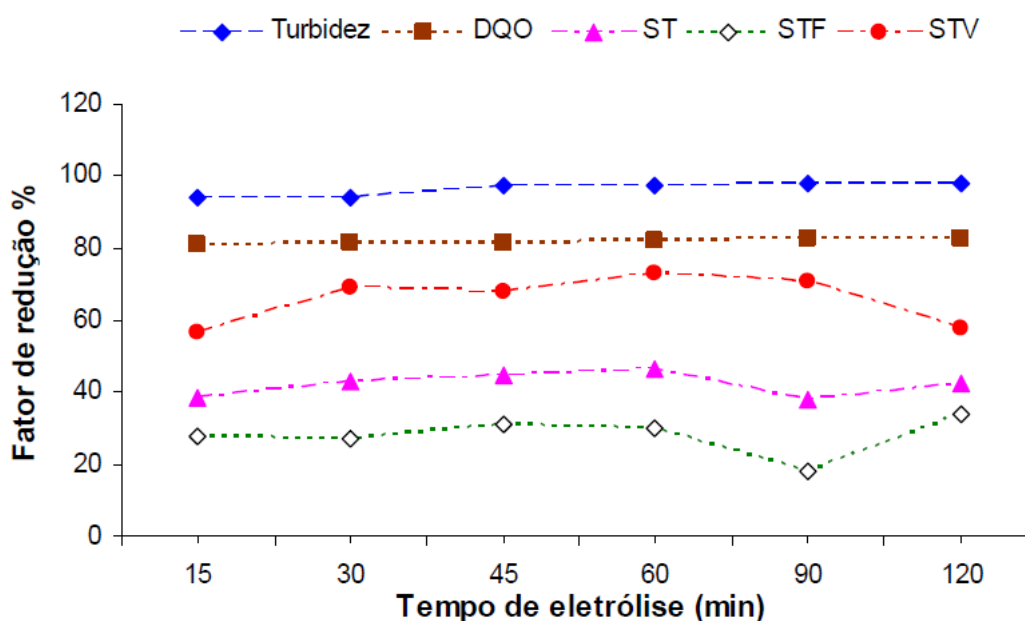


Figura 22 – Eficiência do tratamento em função do tempo para diversos parâmetros (In: FORNARI, 2007, p. 82)

Durante a eletrólise, devido aos processos de óxido-redução ocorre a perda de massa dos eletrodos. A variação de massa dos eletrodos pode ser estimada através da primeira lei de Faraday (PEREZ, 2004, p. 199), mostrada na equação abaixo:

$$m_{\text{EletroCons}} = \frac{i \times t \times PM}{Z \times F}$$

Onde:

$m_{\text{EletroCons}}$ = quantidade máxima do eletrodo consumida em gramas;

i = corrente média em Ampéres;

PM = peso molar do material do eletrodo, em gramas por mol;

z = número de elétrons envolvidos no processo de óxido-redução;

F = constante de Faraday, 96500 C.mol^{-1} (PEREZ, 2004, p. 28).

A energia despendida durante o tratamento pode ser calculada, segundo Pereira (2007, p. 26) por meio da relação mostrada na equação a seguir:

$$E_{\text{Cons}} = \frac{V \times i \times t}{v}$$

Onde:

E_{Cons} = energia consumida durante o tratamento em W.h.m^{-3} ;

V = tensão em Volts;

i = corrente aplicada em Ampéres;

t = tempo gasto em horas;

v = volume em m^3 .

A energia elétrica consumida no tratamento pode ser utilizada para o cálculo do custo total por m^3 , sendo que, segundo Pereira (2007, p. 27), o custo total é a soma do custo da energia elétrica gasta mais o custo do material do eletrodo consumido durante o processo.

Assim podemos definir o custo total como:

$$C_{\text{Total}} = C_{\text{Material}} + C_{\text{Energia}}$$

3.3. PANORAMA ATUAL DA PESQUISA SOBRE TRATAMENTO DE EFLUENTES VIA PROCESSO ELETROLÍTICO

Os estudos envolvendo eletroflotação e eletrocoagulação tem merecido destaque na produção científica mundial. Prova disso é o grande numero de trabalhos publicados sobre o tema.

Crespilho et al. (2004) estudaram a eletroflotação com inversão de polaridade aplicada ao tratamento de efluentes de uma indústria de processamento de coco, utilizando eletrodos de alumínio. Os resultados obtidos revelaram que o processo reduziu em 93,6% o teor de óleos e graxas, 99% de redução da cor e 66% de redução do teor de carbono orgânico total, além da redução de sólidos totais e turbidez.

Ferreira (2006) pesquisou o processo de eletroflotação aplicado num efluente de uma indústria de papel. Os estudos foram realizados com eletrodos de ferro e de alumínio. Foi monitorado o comportamento dos parâmetros pH, condutividade, temperatura, turbidez, DQO, Sólidos Sedimentáveis e DBO. Para o eletrodo de alumínio testado, houve um aumento do valor do pH de 7,32 para 9,19. A temperatura aumentou de 23,6 para 31,5°C em decorrência do efeito Joule, a turbidez reduziu 93%, a DQO 96%, os Sólidos Sedimentáveis 98% e a DBO 99%, além do efluente final não ter apresentado coloração residual. O eletrodo de ferro apresentou resultados satisfatórios, mas não tão promissores quanto os do alumínio. Neste caso, também houve aumento do pH de 7,31 para 9,80, a elevação da temperatura foi de 25,9 para 31,8°C pelo mesmo motivo já citado, a turbidez reduziu 50%, a DQO 83%, os Sólidos Sedimentáveis 97% e a DBO 84%. No final do tratamento, o efluente apresentou uma coloração amarela residual intensa, devido à oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Fornari (2008) avaliou a aplicação de eletroflotação aplicada a efluentes de curtumes. Para tanto, testou diversas configurações e eletrodos. A eficiência da eletrofloculação na redução das concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas foi avaliada através dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez, sólidos totais e metais, principalmente teor de cromo. Os resultados

mostraram uma alta eficiência na redução da turbidez e concentração de cromo (98%). Quando comparados com os eletrodos de ferro, o eletrodo de alumínio apresentou um melhor fator de redução nos valores de DQO (80%) e um bom fator de redução de ferro (50%).

Holt et al. (2004) fizeram uma avaliação das perspectivas futuras para o uso do processo eletrolítico no tratamento de água. No artigo os autores tentaram desmistificar o processo de eletrocoagulação, mostrando que é possível obter diversas configurações de sistemas de reator. O trabalho mostra que o processo eletrolítico é uma tecnologia viável para o tratamento de água.

Ilhan (2008) aplicou o processo de eletrocoagulação no tratamento de chorume proveniente de aterro sanitário na cidade de Istambul na Turquia. O processo eletrolítico foi comparado ao processo tradicional de coagulação química. Os resultados mostraram que, o alumínio oferece 56% de remoção de COD e o eletrodo de ferro 35% para o tempo de operação de 30 min. Os estudos determinaram a eficiência de remoção de amônia em função da densidade de corrente, da agitação e da aeração do sistema. Todos os resultados do estudo revelaram que o tratamento de chorume por eletrocoagulação pode ser usado como uma etapa de um tratamento comum.

Mirapalheta et al. (2007) desenvolveram um reator eletroquímico vertical, com ânodos de ligas contendo titânio e cátodos de aço inox AISI 316, para o tratamento de efluentes petrolíferos. Foi verificada uma tendência de decaimento nos valores da DQO quando do aumento da densidade de corrente. A variação na altura da coluna flotante promoveu um efeito direto na eficiência do processo de eletroflotação, cuja vazão de 800 mL.h⁻¹ revelou-se mais indicada no ponto de vista de aplicação industrial.

Ni'am (2006) estudou o efeito da presença de campo magnético na eficiência de reatores eletroquímicos para tratamentos de efluentes. O estudo foi realizado utilizando uma solução que simulava um efluente. Essa solução foi preparada com leite em pó numa concentração de 700 mg.L⁻¹. Foram usados eletrodos de ferro e adicionalmente foram utilizados ímãs permanentes com capacidade magnética que variou de 0,08 a 0,55 T. Os resultados mostraram que o campo magnético

combinado e processo de eletrocoagulação melhorou a remoção de sólidos suspensos em águas residuais, quando comparado ao processo sem campo magnético. A remoção de sólidos suspensos e turbidez foram elevadas, ficando em 92,3% e 81,25%, respectivamente para o processo combinado, enquanto que para o processo tradicional ficou em 89,3% e 75,16%, respectivamente.

Pereira (2007) aplicou a eletroflotação no tratamento de efluentes têxteis. Foram avaliados os efluentes provenientes de duas indústrias têxteis. Os resultados mostraram redução de turbidez de 86,7%, com o consequentemente aumento de 7,55 unidades de pH. A temperatura durante o tratamento variou 5 °C e a redução de matéria orgânica em 93,6% e inorgânica em 64%. Comparados ao efluente *in natura*, houve também uma significativa redução de 90% da DQO e de 99% na DBO. No estudo, Pereira (2007, p.V) afirma que:

Quanto ao meio ambiente, esse processo não utiliza nenhum produto químico, somente energia elétrica, tal processo torna-se bastante interessante devido à alta eficiência na remoção total da coloração do efluente em pouco tempo de tratamento e pelas análises do sobrenadante, verifica-se adicionalmente uma significativa remoção de material orgânico e sem a utilização de produtos químicos sendo ecologicamente correto.

Além dos processos eletrolíticos para tratamento de efluentes, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo estudados como alternativa ao processo tradicional. Estes processos envolvem um forte oxidante capaz de destruir ou hidrolisar os contaminantes num curto período de tempo. Os POAS mais utilizados são (RIBEIRO, 2003, p. 2):

- O_3/UV
- $O_3/H_2O_2/UV$
- Catalisador/UV
- O_3/H_2O_2
- $O_3/HO^\cdot$
- H_2O_2/UV

- Catalisador/H₂O₂/UV
- TiO₂/UV
- H₂O₂/Fe²⁺ (Reagente Fenton)

O reagente de Fenton destaca-se frente aos outros processos, pois é capaz de gerar o radical HO• mesmo na ausência de luz, e isto é uma vantagem em relação aos outros processos oxidativos que utilizam luz ultravioleta para catalisar a reação. A figura a seguir, mostra a obtenção do radical HO• através do reagente de Fenton:



Figura 23 - Obtenção do radical através do reagente Fenton (RIBEIRO, 2003, p.2).

Uma interessante configuração foi proposta por Gomes (2009), onde o autor combina o tratamento eletrolítico com o processo Fenton. O autor estudou primeiramente ambos os processos de forma isolada e em seguida combinou-os. Os resultados revelaram que o processo Fenton, com utilização de íons Fe²⁺ e H₂O₂, obteve no seu ponto ideal remoção de óleo da ordem de 94,9%, após 150 min. A eletroflotação obteve remoção de óleo da ordem de 98,0% após 40 min. O processo combinado, utilizando os parâmetros otimizados para cada processo, obteve remoção de óleo da ordem de 98,0% após 10 min. O processo combinado mostrou ser bem mais eficiente e robusto que os processos isolados.

Hemkemeier (2001) aplicou o processo eletrolítico no tratamento de efluentes oriundos de abatedouros avícolas. A eficiência do tratamento foi relacionada ao tipo de material empregado nos eletrodos (alumínio e ferro). As maiores remoções de DQO, nitrogênio e fósforo total foram de 92%, 100% e 98,4%, respectivamente. Os dados de remoção de DQO foram ajustados a modelos cinéticos. O modelo genérico (Figura 24) ou de ordem "n" foi o que apresentou o melhor resultado seguido pelo modelo de Michaelis-Menten.

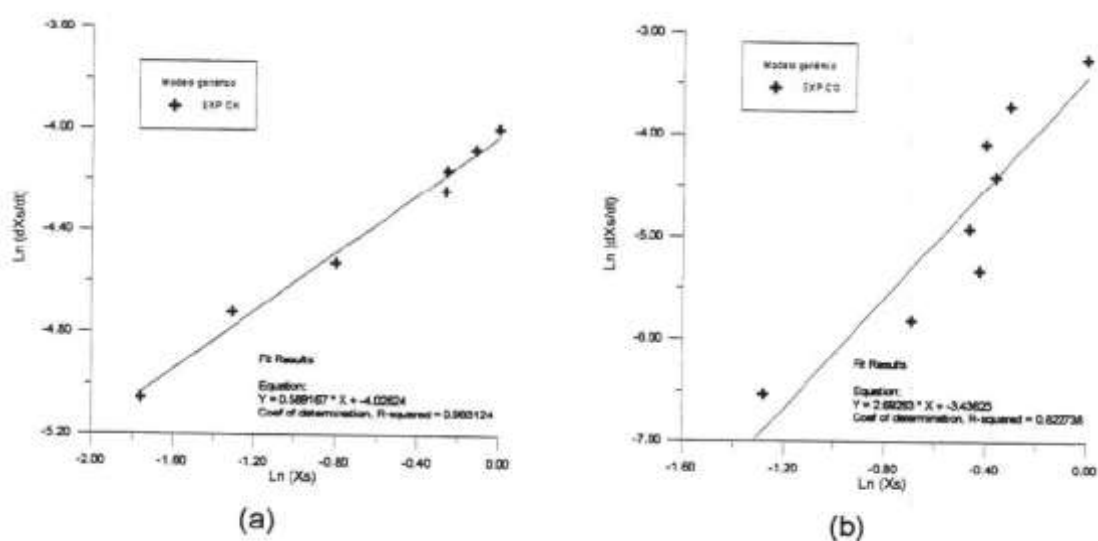


Figura 24 - Ajuste do modelo genérico aos dados experimentais de remoção de DQO para efluente avícola tratado por eletrolise: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C (In: HEMKEMEIER, 2001, p. 158).

Hosny (1996) estudou a eletroflotação aplicada à remoção de óleos e graxas. Seu arranjo experimental usou ânodos de chumbo e cátodos de aço inox. Seu trabalho avaliou o efeito da condutividade na eficiência do reator. Para isso o estudo foi realizado na presença e na ausência de NaCl. Na presença de NaCl, em condições específicas o autor conseguiu remover 92% de óleos e graxas. O consumo de energia elétrica em seus ensaios variaram entre 0,5 e 10,6 kW.h.m⁻³. O autor conclui que o uso de eletrodos não consumíveis pode ser uma interessante alternativa nos ensaios de remoção de óleos e graxas por método eletrolítico.

Malakootian & Yousefi (2009) estudaram, na região de Kerman, sudeste do Irã, a aplicação do processo eletrolítico na remoção da dureza da água. Os estudos foram realizados para diferentes valores de pH. Na figura 25 pode-se observar os resultados em pH 7,2. Os resultados mostraram que o tratamento eletrolítico removeu até 95,6% da dureza sendo, portanto uma alternativa efetiva para o tratamento de remoção de dureza.

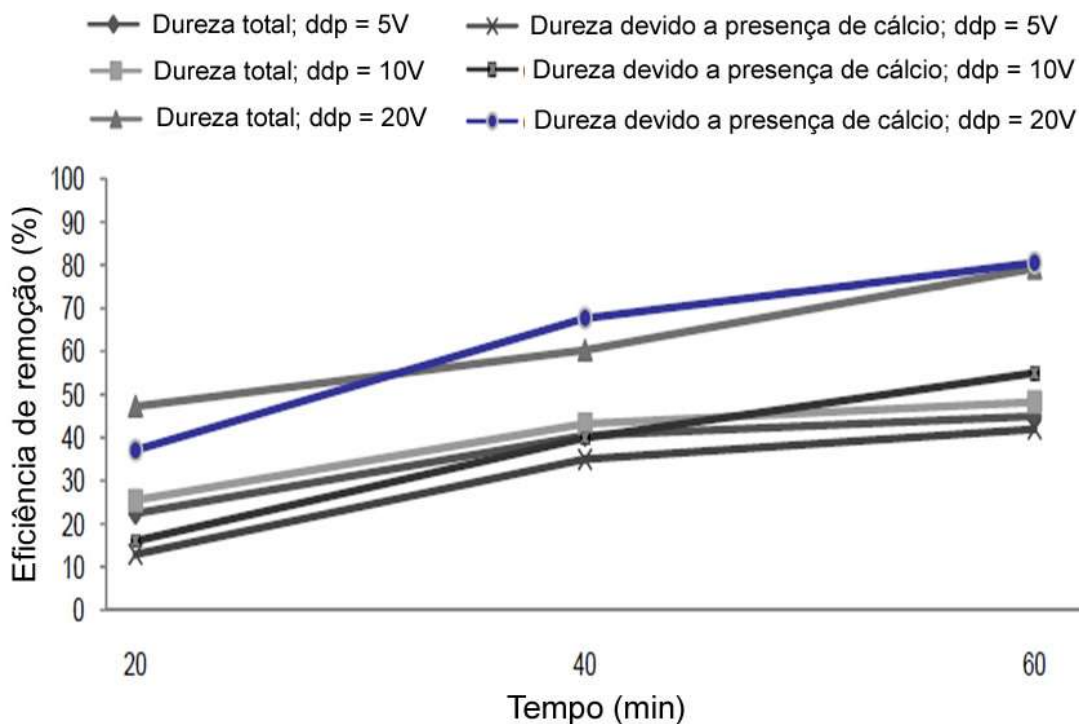


Figura 25 – Eficiência da remoção da dureza total e dureza por cálcio em pH 7,2 (Adaptado de: MALAKOOTIAN & YOUSEFI, 2009, p. 133)

Angelis et al. (1998) estudaram o tratamento eletrolítico aplicado a efluente originário de indústria alimentícia. Sua configuração usou eletrodos de aço carbono. Seus resultados mostram que após 30 min de eletrólise, a DBO caiu em 80%. Outro ponto ressaltado pelo estudo é o fato do tratamento eletrolítico causar a morte de microrganismos. No trabalho os autores mostram que após 10 min de eletrólise, o número de unidades formadoras de colônias (UFC) bacterianas caiu em 100%, para a configuração utilizada. Este resultado pode ser apreciado no gráfico apresentado na figura 26.

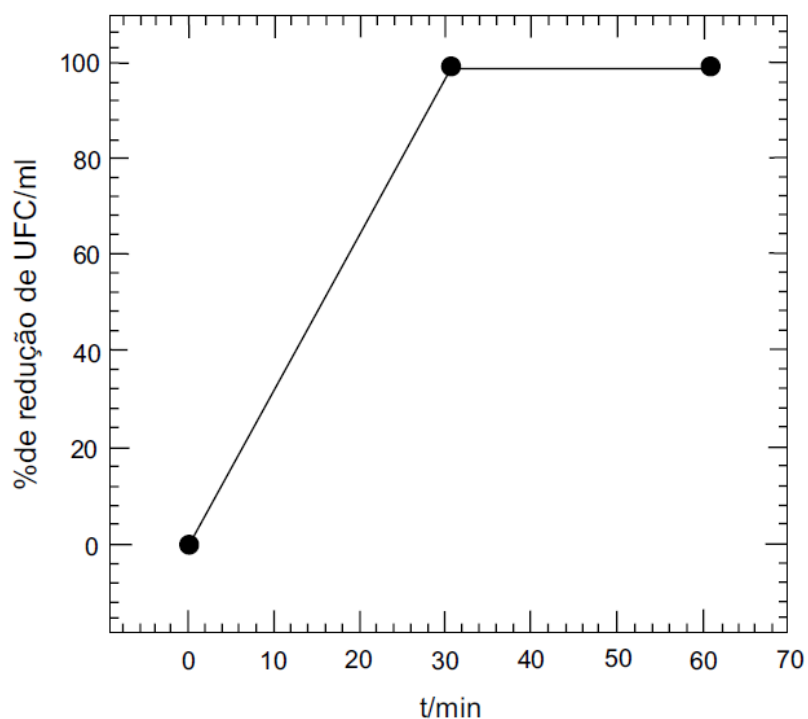


Figura 26 - Porcentagem de redução de unidades formadoras de colônias bacterianas por mL do efluente em função do tempo de eletrólise (In: ANGELIS et al., 1998, p. 23).

4. APLICABILIDADE NO ENSINO MÉDIO

A Química é uma ciência experimental por excelência, e nota-se que atualmente no ensino médio principalmente, existe uma carência de atividades experimentais o que torna o ensino da disciplina bastante teórico e abstrato. Uma das mais frequentes justificativas para a não utilização de práticas experimentais nas aulas do ensino médio é o valor dos reagentes e materiais utilizados além da complexidade de alguns experimentos. No sentido de superar tais dificuldades iniciaram-se, há algum tempo, o estudo e desenvolvimento de práticas caseiras e alternativas para o ensino de química e atualmente encontram-se muitas delas, nas revistas especializadas. Um exemplo é a revista Química Nova na Escola, que tem seu foco justamente na apresentação dos mais diversos conteúdos da química, sempre amparados por uma atividade prática.

Ao inserir uma atividade prática entre aulas teóricas os alunos tendem a ficarem mais interessados. Segundo Terzi & Rossi (2002):

[...] atividades didáticas representam uma importante ferramenta para fortalecer a articulação da teoria com a prática. Isto é bastante desejável por favorecer o sucesso do processo de ensino/aprendizagem, o que nem sempre é tarefa trivial, principalmente quando o tema é a Química.

Assim, por exemplo, um conteúdo sobre ácidos e bases com o uso de indicadores, será mais proveitoso se ao invés de, apenas serem apresentados indicadores comerciais, for produzido o referido indicador com repolho roxo e forem apresentadas situações práticas onde são usadas tais indicadores. Na figura 27 pode-se observar a variação da cor da solução, em função do pH, com a utilização de indicador feito a partir de extrato de amora.



Figura 27 - Variação da cor em função do pH, usando indicador caseiro feito a partir de extrato de amora (In: TERCI & ROSSI, 2002 p. 686).

Nos diversos conteúdos da química, é possível inserir alguma atividade de ordem prática. O presente trabalho, por exemplo, pode ser usado como base para atividades práticas para ilustrar aulas teóricas sobre eletroquímica. Utilizando os conceitos apresentados aqui, é possível ser aplicado de forma mais simples para mostrar aos alunos a aplicação prática de conteúdos como eletroquímica, corrosão, reações de óxido redução, etc.

Ibanez; Singh & Szafran (1998) e Ibanez (2002) mostram um exemplo prático e simples para apresentar os conceitos desenvolvidos no presente trabalho. A primeira etapa é a construção da microcélula eletrolítica a partir de materiais de fácil acesso tais como cliques de papel e tubos de ensaio. Na figura 28 pode-se observar o modelo da célula eletrolítica. No lugar de tubos de ensaio é possível utilizar seringas descartáveis.

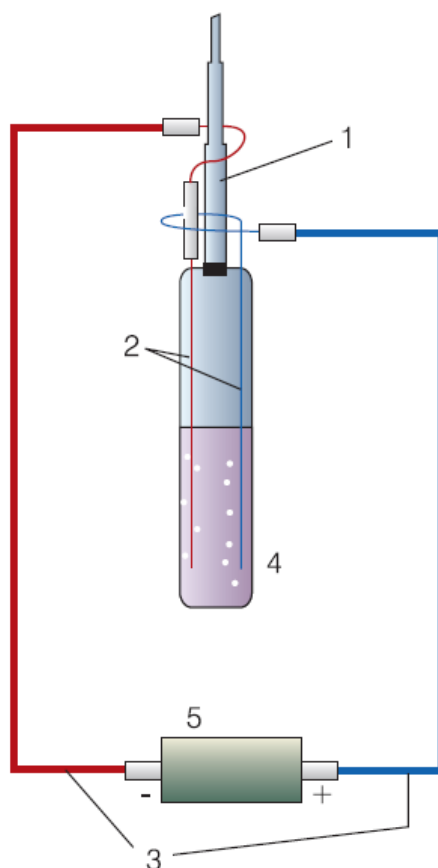


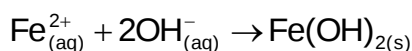
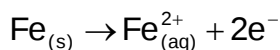
Figura 28 - Microcélula eletroquímica para a remoção de corantes em águas residuais simuladas: 1 - tubo de plástico; 2 - eletrodos de clipe para papel; 3 - jacarés; 4 - pipeta de Beral; 5 - fonte de potência DC (In: IBANEZ, 2002, p. 46)

Segundo Ibanez; Singh & Szafran (1998, p. 1040-1041) a solução sintética pode ser preparada partindo de 4,0 mL de H_2O em um béquer de 10 mL contendo cerca de 100 mg de Na_2SO_4 como um eletrólito inerte e com a adição de umas poucas gotas do indicador azul de timol (pH 1,2 - vermelho; 2,8 - amarelo; 9,2 - azul); esta solução imitará um rejeito contendo corante. Gota a gota, deverá ser adicionado H_2SO_4 0,01 mol/L agitando a solução até que o ponto de viragem rosa seja atingido.

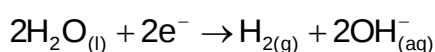
A fonte de tensão pode ser uma bateria de 9 V. A solução sintética deverá ser introduzida na microcélula. Usando jacarés, os cliques deverão ser ligados aos fios da fonte de corrente DC. A partir deste momento, o ânodo da célula começa a ser lentamente dissolvido por oxidação, enquanto que sobre o cátodo bolhas de

hidrogênio serão produzidas e o pH aumentará ao seu redor. Os processos químicos podem ser observados na figura a seguir. O ferro é proveniente dos cliques de papel.

Ânodo:



Cátodo:



Global:

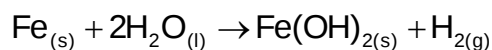


Figura 29 - Reações encontradas na célula eletroquímica (IBANEZ; SINGH & SZAFRAN, 1998, p. 1040).

Consequentemente, o corante indicador imediatamente começará a mudar de cor ao redor do cátodo e um lodo (contendo hidróxido de ferro, como descrito acima) começará a se formar. Dentro de uns poucos minutos haverá lodo suficiente para absorver a maior parte do corante e o experimento poderá ser encerrado. O conteúdo da célula deverá ser agitado e filtrado; o papel utilizado poderá ser o mesmo usado para filtrar café; o filtrado deverá ser reservado; e seu pH deverá ser corrigido até atingir o mesmo pH da amostra controle, afim de comparar as duas soluções.

Tem-se aqui, um experimento simples, porém de grande valia para o educador, pois, permite aos alunos questionamentos sobre diversas áreas da química. Cabe ao professor adequar o potencial dos experimentos à sua necessidade cotidiana, sempre visando construir a “ponte” entre o concreto e o abstrato.

5. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente utilizado neste estudo é proveniente de uma empresa de cosmético, mais exatamente, da lavagem dos tanques destinados à produção de condicionador.

Conforme laudo¹ feito pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná), seguindo as normas do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* publicado pela *American Water Works Association (AWWA)* e *American Public Health Association (APHA)*, o efluente possui alta carga de material graxo. Os dados podem ser observados na tabela 4.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADE
DBO 5 dias	3590,00	mg/L
DQO	5480,00	mg/L
Óleos e graxas	362,00	mg/L
Óleos vegetais	318,00	mg/L
pH	4,10	unidade
Sólidos sedimentáveis	0,10	mL/L

Tabela 4 – Características físico-químicas do efluente utilizado no trabalho.

¹ INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Laudo nº 1674/2009 de 06/04/2009. Londrina – PR.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 MATERIAIS EMPREGADOS

No decorrer dos ensaios foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Fonte de tensão contínua – POLITERM HY3003D;
- Condutivímetro - PHTEK;
- Paquímetro;
- Phmetro – DIGIMED DM20;
- Colorímetro – DIGIMED DM-Cor;
- Turbidímetro – POLICONTROL AP2000;
- Agitador magnético;
- Bastões de vidro;
- Becker de vidro;
- Becker de polietileno;
- Chave comutadora;
- Pipetas graduadas e volumétricas;
- Diodo emissor de luz (LED);
- Fios condutores, secção transversal de 1mm^2 ;
- Materiais de laboratório de uso geral.

6.2 REAGENTES

Durante os experimentos, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de Sódio (NaCl) – Comercial;
- Antiespumante – SILFOAM SE 47 (Wacker Chemie AG).

6.3 O ARRANJO EXPERIMENTAL

A fim de melhor caracterizar o procedimento experimental é necessário tecer alguns comentários relacionados aos principais equipamentos utilizados nos experimentos.

Podemos afirmar que o “coração” do trabalho é a fonte de tensão. Neste trabalho foi feito uso de uma fonte de tensão POLITERM modelo HY3003D. A figura 30, ilustra o equipamento utilizado.



Figura 30 – Fonte de tensão utilizada nos ensaios.

A fonte de tensão utilizada permite a aplicação de tensão ou corrente constante. As principais características do equipamento utilizado, segundo o manual do fabricante², são:

- Alta estabilidade e baixo *ripple*;
- Duplo *display* LCD ou LED para apresentação simultânea da tensão e corrente de saída;
- Saídas Variáveis: 2 Fontes Independentes de 0 ~ 30 V DC / 0 ~ 3 A DC;
- Ajuste da tensão e corrente através de um potenciômetro sensível de precisão para ajuste grosso e fino;
- Resfriamento com ventilação forçada através de ventoinha na parte traseira;
- Circuito de proteção de sobrecarga e inversão de polaridade;
- Isolação entre Chassis e Terminal de Saída; 20 M (500 V DC);
- Alimentação: 115 / 230 V AC $\pm$ 10%, 50 / 60 Hz selecionável;
- Regulação de Linha: L $\pm$ (0,05%+5 mV);
- *Ripple* & Ruído: L 0,5 mV RMS (5 Hz – 1 MHz);
- Corrente de Saída: 0~3 A (continuamente ajustável);
- Regulação de Linha: L $\pm$ (0,1%+5 mA);
- Regulação de Carga: $\pm$ 20 mA;
- *Ripple* e Ruído: L 1 mA RMS;
- Mostrador digital: LCD ou LED 3 dígitos;
- Precisão: L (1,0% Leit. + 2 Díg.);
- Resolução de Tensão: 20 mV;
- Resolução de Corrente: 30 mA.

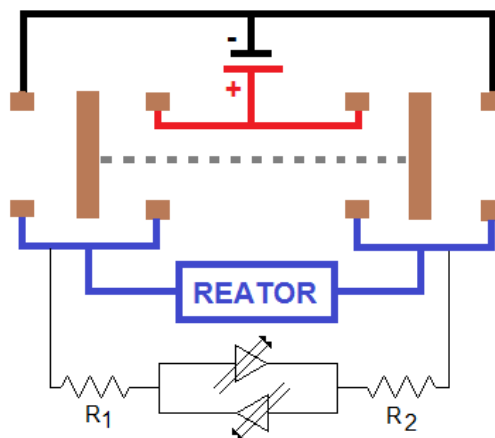
² POLITERM INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO. Manual da fonte de alimentação DC Mod. HY3003. Disponível em: <www.politerm.com.br>. Acesso em: 29 mar. 2010.

Segundo Crespilho et al. (2004), durante o processo de eletrólise a inversão de polaridade diminui a passivação dos eletrodos, aumentando a vida útil destes em até três vezes, além de que diminui a resistividade do sistema. Desta feita, optou-se pela inversão de polaridade durante os ensaios. A inversão de polaridade a intervalos regulares de tempo foi possível através de uma chave manual onde se atuava. Na referida chave existiam três posições: na posição central o sistema ficava desligado, na posição à direita, a aplicação do potencial era direta, ou seja, coincidia com os polos da fonte, já na posição à esquerda, da chave, o sentido da corrente aplicada era o inverso, ou seja, os polos estavam invertidos em relação à fonte de tensão. A fim de auxiliar na identificação, sentido direto ou inverso, foi adicionado dois leds: um azul e outro vermelho, para cada sentido da corrente era acionado um led em específico.

A chave utilizada foi uma de oito polos e três posições. Na figura 31a pode-se ver a referida chave já com as ligações elétricas que permitiam a inversão de polaridade. O circuito elétrico da chave inversora de polaridade pode ser observado na figura 31b.



(a)



(b)

Figura 31 – Chave utilizada na inversão de polaridade(a), Circuito elétrico da chave inversora de polaridade (b).

O recipiente utilizado para conter o efluente foi um *becker* de 2000 mL. Sendo que o volume de efluente para cada ensaio foi de 1000 mL. Os experimentos foram realizados por batelada.

O material empregado para os eletrodos foi o alumínio. Tais eletrodos foram confeccionados a partir de tarugos de alumínio com cerca de 5 cm de largura por 1 cm de espessura e 25 cm de comprimento. Foram construídos 4 eletrodos sendo conectados em paralelo, dois a dois. Na figura 32 é possível observar o eletrodo de alumínio com a furação para suporte e conexão elétrica. Na figura 33 observa-se o conjunto de quatro eletrodos já montados.

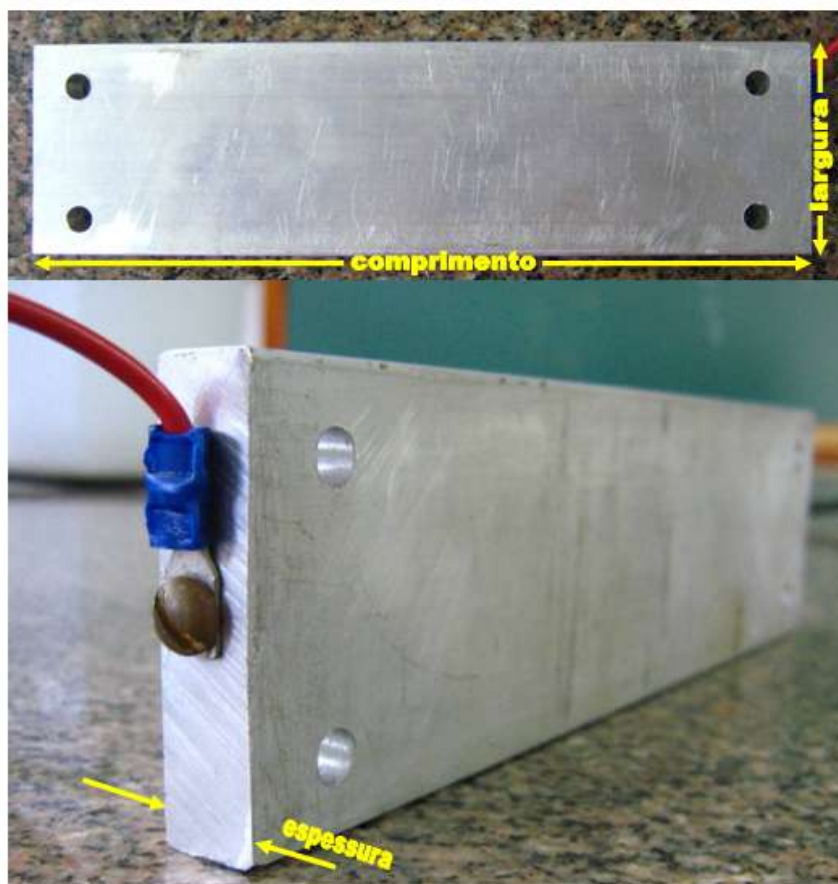


Figura 32 – Fotos do eletrodo, mostrando abaixo a conexão elétrica.

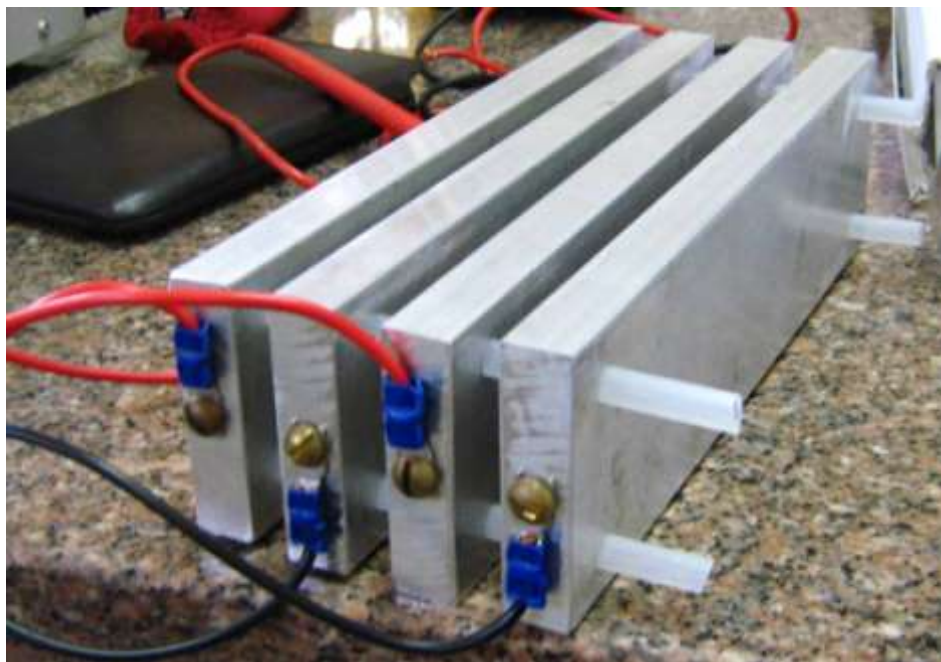


Figura 33 – Foto do conjunto de eletrodos montados.

O esquema do arranjo experimental utilizado nos ensaios pode ser observado na figura abaixo.

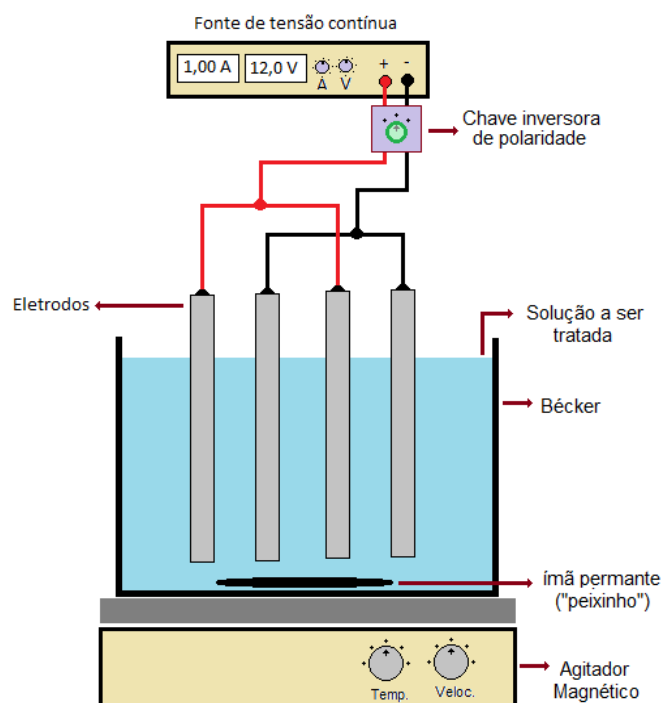


Figura 34 – Esquema do arranjo experimental.

O esquema elétrico do conjunto pode ser visto na figura 35.

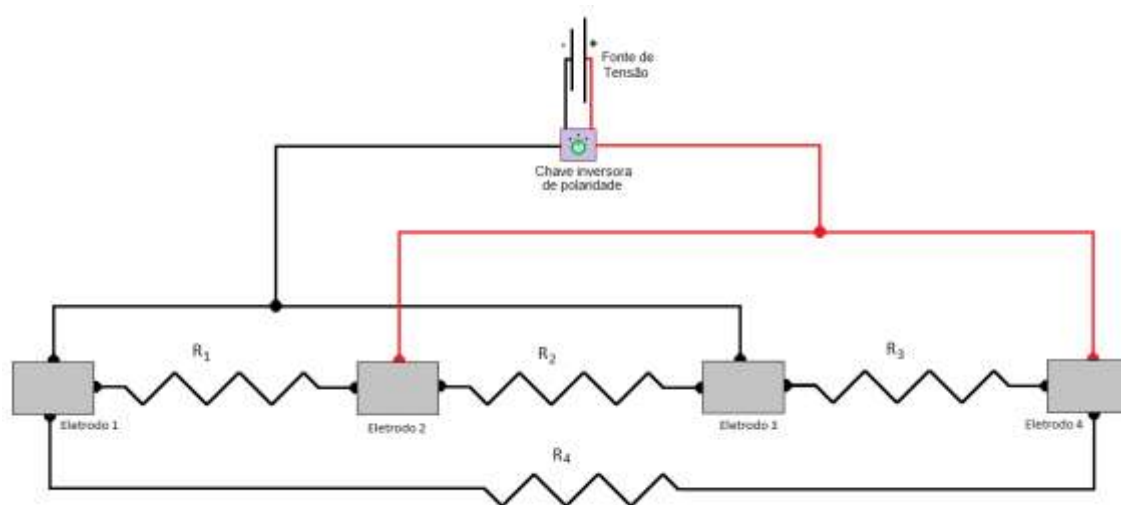


Figura 35 – Diagrama elétrico do arranjo experimental.

Na figura 36 tem-se a foto do sistema experimental utilizado no decorrer dos experimentos.

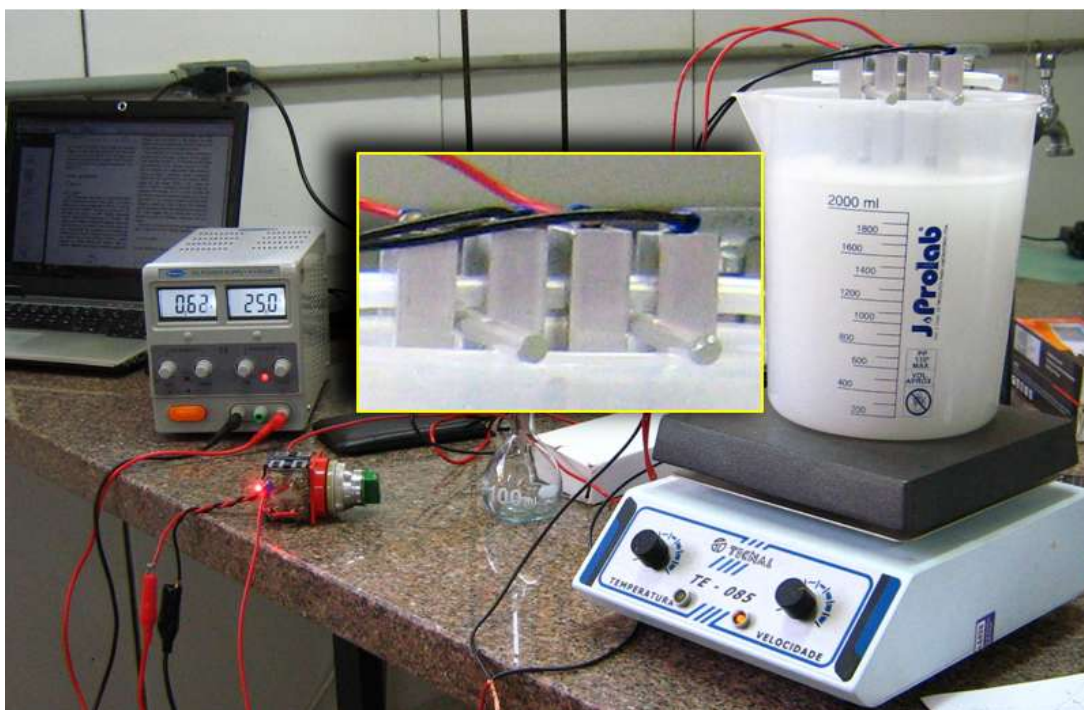


Figura 36 – Foto do arranjo experimental, ao centro detalhe dos eletrodos.

A otimização da eficiência do reator leva em conta as seguintes características: tempo de tratamento, tensão, agitação e composição do eletrodo.

6.4 MEDIDAS FÍSICO-QUÍMICAS

Para a caracterização do rendimento do reator foram feitos, antes e após, os ensaios as seguintes medidas físico-químicas: pH, cor, turbidez e DQO.

6.4.1 pH

As medidas de pH foram efetuadas com o auxílio de um pHmetro Digimed DM-20, com um eletrodo Analyser 2A09-HG.

6.4.2 Cor

As medidas de cor foram realizadas com um colorímetro Digimed DM-Cor.

6.4.3 Turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas por método nefelométrico auxiliado por um turbidímetro Policontrol modelo AP-2000.

6.4.5 DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) que é uma medida do equivalente de oxigênio de uma porção de matéria orgânica na amostra que é susceptível à oxidação por um oxidante forte.

As medidas foram realizadas através dos métodos descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* publicado pela *American Water Works Association* (AWWA) e *American Public Health Association* (APHA), seção 5220 B (ANEXO A).

6.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram feitos em batelada, sendo o volume da amostra de 1 L. Foi mantido a corrente constante em torno de 1,2 A, a fim de atingir a corrente desejada, foi mantido o potencial em torno de 15 V. Considerando que a área dos eletrodos é de 0,0725 m² tem-se que a densidade de corrente (J) foi de 16,5 A.m⁻². Foi feita a adição de NaCl comercial, sendo que a massa de NaCl adicionada ficou em torno de 0,8 g.

Durante o tratamento ocorre a formação de grande quantidade de espuma. Para controlar a formação de espuma, foi adicionado um antiespumante, o SILFOAM SE 47. Este produto foi adicionado com o auxílio de um conta-gotas, quando era notado que a quantidade de espuma começava a aumentar era feito o gotejamento do produto.

O tempo de tratamento foi de 20, 40 e 60 min, com a polaridade sendo invertida a cada 5 min. Decorrido o tempo estabelecido, o agitador foi desligado e a amostra foi deixada em repouso para a separação do sobrenadante.

O tempo de descanso foi de 12 h, após esse período foram colhidas amostras para as medidas de pH, cor e turbidez e DQO.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que o sistema de tratamento utilizado foi eficaz na separação da matéria graxa presente no efluente.

O efluente *in natura*, isto é, assim como recebido, apresentou os seguintes valores:

- pH = 4,00;
- Cor = 850 UC;
- Turbidez = 1163 NTU;
- DQO = 8720 mg.L⁻¹.

Na figura abaixo, é possível observar o aspecto do efluente *in natura*.

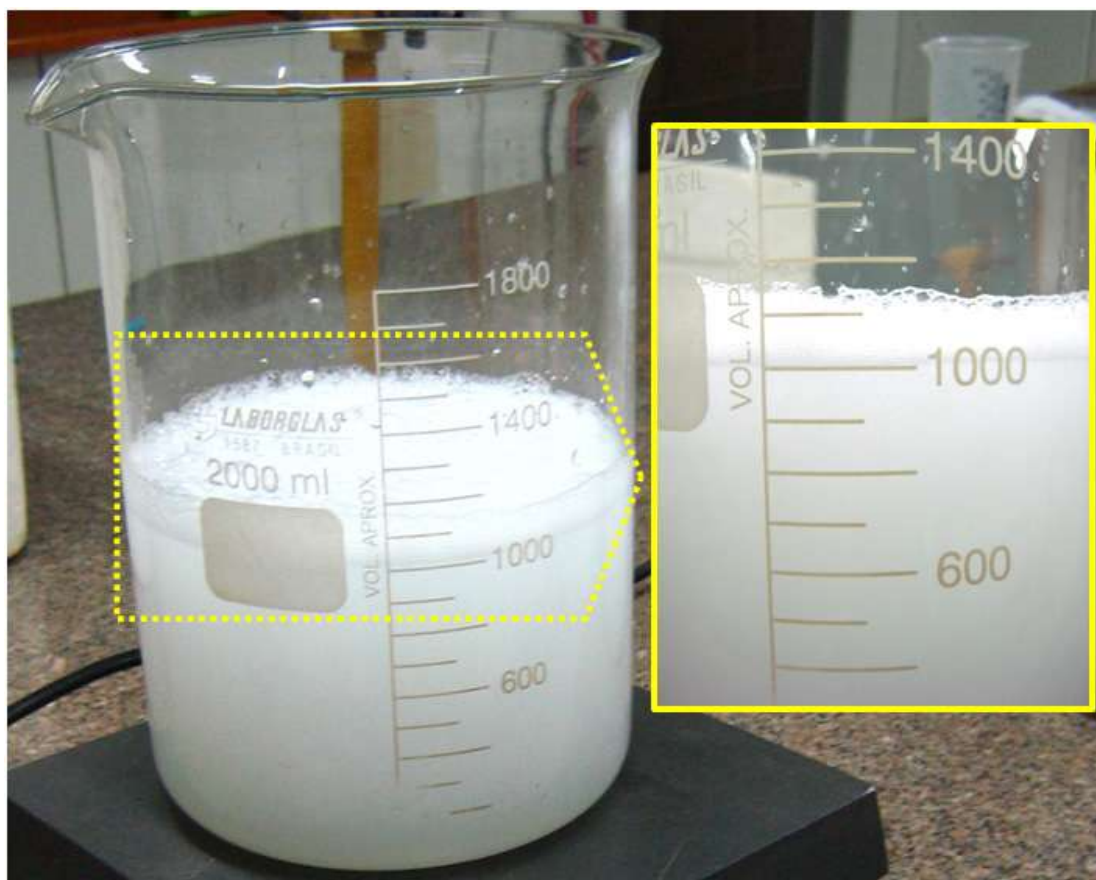


Figura 37 - Aspecto do efluente *in natura*.

Durante os ensaios notou-se que ocorre a formação de grande quantidade de espuma. Isto se deve ao fato do efluente possuir elevada carga de material graxo e ser necessária a agitação do sistema, por meio de um agitador magnético, para homogeneizar o sistema, além disso, durante a eletrólise ocorre a formação de microbolhas que colabora ainda mais para a formação da espuma. A formação de espuma é prejudicial ao experimento, pois, irá ocorrer a perda de material e a consequente diminuição do rendimento do reator.

Mesmo com a adição do antiespumante, ocorre a formação de espuma, como pode ser observada na figura abaixo.



Figura 38 – Aspecto do efluente durante o tratamento eletrolítico.

Ao fim da eletrólise, nota-se a formação de uma camada densa de material graxo na superfície da solução. Devido alta viscosidade deste material, ao retirar os eletrodos, nota-se que este fica aderido no espaço entre as placas de alumínio. Na figura a seguir, pode-se observar este sobrenadante.



Figura 39 – Aspecto do efluente ao final do processo de eletrólise.

Durante o processo eletrolítico, como predito pela lei de Faraday, ocorre o consumo dos eletrodos, após a retirada dos eletrodos da solução, é nítida a formação de pites, que caracterizam a corrosão do eletrodo. Na figura a seguir pode-se observar a comparação dos eletrodos antes de qualquer ensaio e após a realização dos mesmos.



Figura 40 – Eletrodos de consumo, antes e depois da eletrólise.

Após a retirada dos eletrodos de consumo, o efluente tratado, ficava em repouso para separar as fases da solução. Devido ao processo de flotação e por diferença de

densidade o material graxo é levado à superfície e o efluente tratado fica na parte inferior. O máximo de separação ocorre 12 h após o término da eletrólise.

Na figura 41, observa-se a evolução da separação de fases no efluente tratado durante 60 min, em função do tempo, na figura 42 podemos observar o efluente após 12 h de descanso.

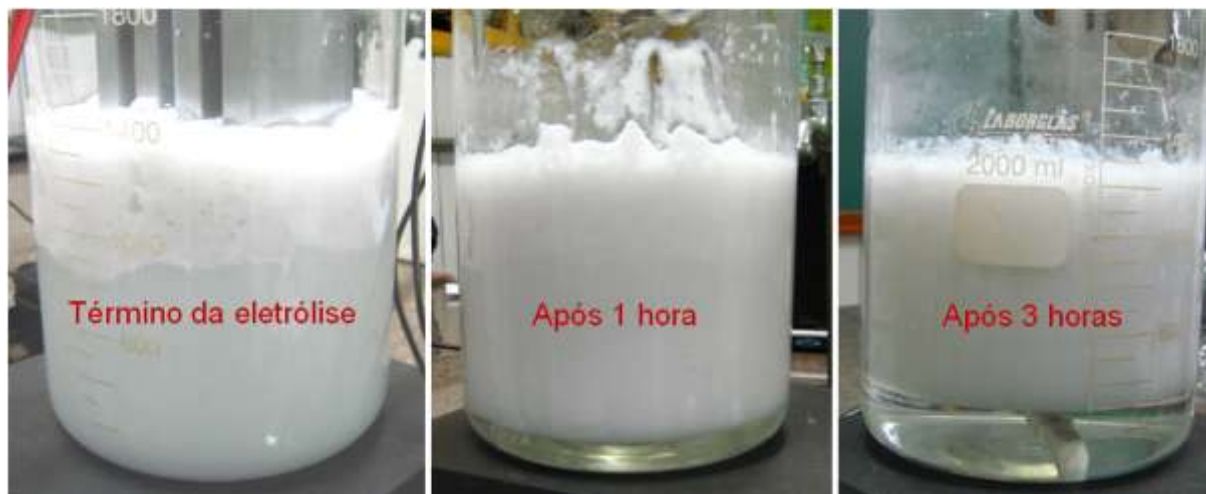


Figura 41 – Evolução da separação de fases após o tratamento durante 60 min.



Figura 42 – Efluente após 12 horas do término da eletrólise.

Ao final do processo, para o tempo de 60 minutos de aplicação, conseguiu-se recuperar 600 mL de efluente tratado. Como havia inicialmente 1 L de efluente bruto, tem-se que o rendimento é de 60%.

Para os tempos de aplicação de 20 e 40 minutos, a separação de fases não é tão evidente quanto na de 60 minutos de tratamento, entretanto, para o tempo de 40 minutos de tratamento conseguiu-se recuperar 500 mL de efluente tratado o que resulta em 50% de rendimento.

Do efluente tratado, foram tomadas amostras para análise. Foram feitas medidas de pH, cor, turbidez e DQO. Na tabela abaixo podemos observar os dados comparativos das medidas antes e após o tratamento eletrolítico para o tempo de tratamento de 60 minutos.

MEDIDAS	EFLUENTE		PORCENTAGEM DE REDUÇÃO [%]
	ANTES	DEPOIS	
pH	4,00	9,13	-228,3*
Cor [UC]	850	14,6	98,3
Turbidez [NTU]	1163	9,67	99,2
DQO [mg.L ⁻¹]	8720	170	98,1

* O valor negativo refere-se ao fato de que o pH sofreu aumento enquanto os demais valores sofreram redução.

Tabela 5 – Comparação dos resultados obtidos antes e após o tratamento eletrolítico, para o tempo de 60 min.

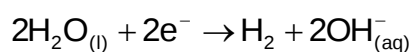
Na tabela 6 pode-se observar a síntese das análises experimentais, para cada tempo de tratamento e a respectiva porcentagem de redução em relação à amostra *in natura*. Nota-se que o valor da DQO medida para o efluente *in natura* é de 8720 mg.L⁻¹ enquanto que no laudo (Tabela 4) é apresentado o valor de 5480 mg.L⁻¹ isto se deve, provavelmente, a variação da composição do efluente visto que esta, depende não somente dos produtos usados na preparação do condicionador mas também da forma como é lavado o tanque de preparo do cosmético. Portanto, as características do efluente são variáveis.

MEDIDA	TEMPO DE TRATAMENTO						
	IN NATURA	20 min		40 min		60 min	
		VALOR	% de Red.	VALOR	% de Red.	VALOR	% de Red.
Cor [UC]	850	366	56,9	141	83,4	14,6	98,3
DQO [mg.L ⁻¹]	8720	1650	81,1	195	97,8	170	98,1
Turbidez [NTU]	1163	369	68,3	119	89,8	9,67	99,2

Tabela 6 - Resultados das análises experimentais para os diversos tempos de tratamento.

O incremento no valor do pH (Tabela 5), deve-se à redução de H₂ no cátodo e a oxidação do alumínio no ânodo, conforme mostra a figura abaixo:

- Cátodo:



- Ânodo:

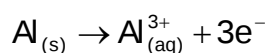


Figura 43 - Reações de óxido-redução para o reator eletrolítico.

Na figura 44 se pode observar, comparativamente, a variação das características do efluente de acordo com o tempo de tratamento. Nota-se que após 40 minutos de tratamento o percentual de redução, para os valores de DQO, não apresenta um valor significativo, visto que em 40 minutos a redução foi de 97,8% e para 60 minutos foi de 98,1%. Entretanto, para os valores de cor e turbidez tem-se uma variação significativa à turbidez, por exemplo, que apresentava o valor de 1163 NTU para o efluente *in natura*, aos 40 minutos de tratamento apresentou 119 NTU e aos 60 minutos de tratamento o valor da turbidez atingiu 9,67 NTU que representou 99,2% de redução.

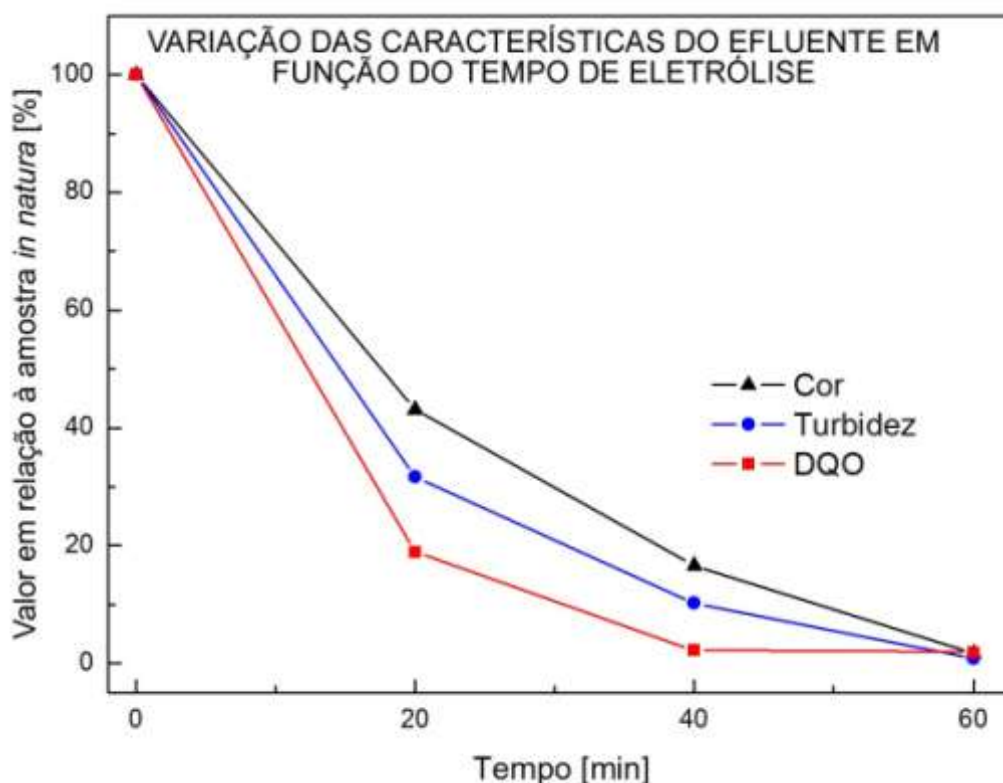


Figura 44 – Redução dos valores para os parâmetros analisados, em função do tempo do tratamento.

Como visto na tabela 5 e tabela 6 o tratamento eletrolítico, para o tempo de 60 minutos, removeu mais de 99% da turbidez e DQO e quase 90% da cor, o que confere ao efluente tratado características superiores ao efluente bruto.

Ao final do tratamento o sobrenadante pode ser aproveitado como aditivo na produção de sabão visto que este possui, basicamente, a mesma composição do condicionador, entretanto é necessário avaliar o teor de alumínio a fim de verificar se não está acima dos valores máximos permitidos pela legislação pertinente.

Segundo a resolução 357/05 do CONAMA, que estabelece os padrões dos corpos receptores, isto é, para os corpos hídricos superficiais que recebem efluentes, temos que para os de água doce classe 4, ou seja, àqueles destinados à navegação e harmonia paisagística, os valores máximos de cor e turbidez são: 75 UC e 100 NTU, respectivamente. Comparando esses valores com os do efluente após o tratamento eletrolítico nota-se que o processo conferiu ao efluente tratado, características que o tornam dentro dos padrões aceitáveis para a referida classe. Tais valores seriam

considerados aceitáveis até mesmo para corpos receptores de água doce classe 1, visto que nestes a resolução 357 do CONAMA admite, por exemplo, turbidez de até 40 NTU. Entretanto, para ser descartado no ambiente, é necessário que se faça mais análises complementares tais como DBO, Óleos e graxas, presença de metais e outros contaminantes, ou seja, é necessária uma caracterização química completa do efluente.

8. CONCLUSÃO

Os dados obtidos mostram que o tratamento eletrolítico do efluente após 60 minutos de passagem de corrente apresentam resultados altamente satisfatório, pois se tem a redução da DQO e turbidez em mais de 99% e mais de 98% de redução da cor. Assim, o efluente, tratado, apresentou valores dentro dos aceitos pela resolução 357/05 do CONAMA, considerando as grandezas analisadas.

REFERÊNCIAS

ANGELIS, Dejanira F.; CORSO, Carlos R.; BIDOIA, Ederio D.; MORAES, Peterson B.; DOMINGOS, Roberto N.; ROCHA-FILHO, Romeu C. Eletrólise de resíduos poluidores I - efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v.21, n. 1, 1998, p. 20-24.

BRAGA, Benedito et al. A crise Ambiental. In: **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. cap. 1, p. 1-6.

CETESB. Diagnóstico da Situação Atual das Estações Eletrolíticas de Tratamento de Esgoto. São Paulo: CETESB, 1989, 88p. apud FERREIRA, Letícia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2006.

CETESB. **Variáveis de qualidade das águas**. São Paulo. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/agua/variaveis.asp>. Acesso em: 07 mai. 2010. Não paginado.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, 2004, p.387-392.

CRESPILHO, F. N., REZENDE, M. O. O. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. São Carlos: Ed. Rima, 2004, 85 p. apud FERREIRA, Letícia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2006.

FERREIRA, Letícia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2006.

FERREIRA, José Antonio Monteiro. **Tratamento de efluentes de laboratório.** McLEOD FERREIRA Consultoria Técnica e Comercial S/C Ltda. Manual técnico. [S.l.: s.n.], [200-?]. Paginação irregular.

FORNARI, Marilda Menchon Tavares. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume.** 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR, Toledo, 2008.

GOMES, Emiliano Almeida. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton.** 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, SE, Aracaju, 2009.

HEMKEMEIER, Marcelo. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola.** 2001. 245 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2001.

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; MITCHELL, Cynthia A. Electrocoagulation as a wastewater treatment. In: THE THIRD ANNUAL AUSTRALIAN ENVIRONMENTAL ENGINEERING RESEARCH EVENT, 3, 1999. Victoria. Austrália. 23-26 November, Victoria 1999. Não paginado.

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; MITCHELL, Cynthia A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **J. Chemosphere**, v 59, 2005, p. 355-367.

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique. **Separation Technology**, n. 6, 1996, p. 9-17.

IBANEZ, Jorge G.; SINGH, M. M. e SZAFRAN, Z. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4. Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 8, 1998, p. 1040-1041.

IBANEZ, Jorge G. Saneamento Ambiental por Métodos Eletroquímicos. I - Tratamento de Soluções Aquosas. **Química Nova na Escola**, n. 15, 2002, p. 45-48.

ILHAN, Fatih; KURT, Ugur; APAYDIN, Omer; GONULLU, M. Talha. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hardazous Materials**, v 154, 2008, p. 381–389.

IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N. ; YILDIZ,Y. S. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. **J. Hazard. Mater.** , v.137, n.2, 21 september 2006, p.1231-1235. Apud FERREIRA, Letícia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2006.

MALAKOOTIAN, M.; YOUSEFI, N. The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water. **Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.** v. 6, n. 2, 2009, p. 131-136.

MARIA, Ronaldo Rocha. **Avaliação da Eficácia no Tratamento de Efluentes Líquidos em Frigoríficos**. 2008. 73 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Faculdade Dinâmica Cataratas – União Dinâmica Faculdades Cataratas, PR, Foz do Iguaçu, 2008.

MIRAPALHETA, Almir; SANTOS, Amaro Carlos; TONHOLO, Josealdo; SOLETTI, João Inácio; ZANTA, Carmem L. P. S. **Desenvolvimento de reatores eletroquímico para tratamento de efluentes da indústria do petróleo**. In: 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007, 6. 2.380-1.

NI'AM, Moh Faiqun; OTHMAN, Fadil; SOHAILI, Johan; FAUZIA, Zulfa. **Combined Magnetic Field and electrocoagulation process for suspended solid removal from wastewater**. In: Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology, Putrajaya, Malaysia, 2006, p. 384-393.

PEREIRA, Aline Figueiredo Soares. **Aplicação da eletroflotação no tratamento de efluente na indústria têxtil**. 2007. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2007.

PEREZ, Nestor. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, 374p. Inclui índice. ISBN 1-4020-7744-0.

RIBEIRO, Vanessa Monteiro; SANTOS, Ronaldo Luiz C.; MILIOLLI, Valéria Souza. **Oxidação Química: Verificação da Eficiência do Reagente Fenton no**

Tratamento de Solo Contaminado com Óleo Cru, In: JIC – CETEM – Jornada de Iniciação Científica, Rio de Janeiro, 2003.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filt. Sep.*, p.877-882, october 1997. apud FERREIRA, Letícia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2006.

SHREVE, R. Norris; BRINK Jr, Joseph A. Tratamento de água e proteção do ambiente. In: **Indústria de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1997. cap. 3, p.22-41.

TERCI, Daniela Brotto Lopes; ROSSI, Adriana Vitorino. Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?. **Quím. Nova**. 2002, vol.25, n.4, pp. 684-688.

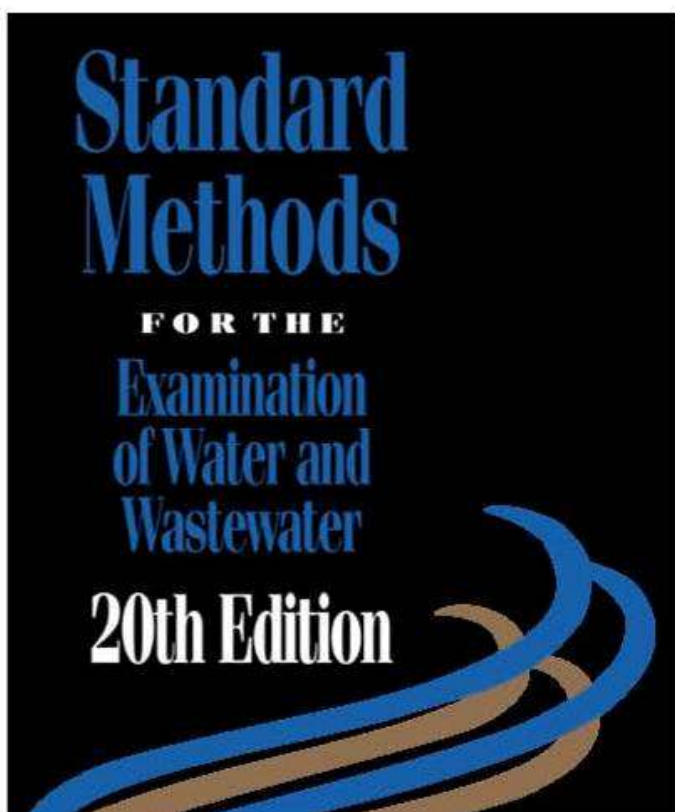
VIEIRA, Andrée de Ridder. **Cadernos de educação ambiental água para vida , água para todos: Livro das Águas**. Brasília: WWF-Brasil, 2006, 68 p. ISBN 85-86440-18-3.

YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. **Sears and Zemansky's university physics: with modern physics**. 12. ed. San Francisco: Pearson Addison-Wesley, 2008. ISBN 0-8053-2187-X.

ANEXOS

**ANEXO A – STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER
AND WASTEWATER – 20TH EDITION, AWWA 1999**

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater



American Public Health Association



Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)*#(1)

5220 A. Introduction

Chemical oxygen demand (COD) is defined as the amount of a specified oxidant that reacts with the sample under controlled conditions. The quantity of oxidant consumed is expressed in terms of its oxygen equivalence. Because of its unique chemical properties, the dichromate ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) is the specified oxidant in Methods Section 5220B, Section 5220C, and Section 5220D; it is reduced to the chromic ion (Cr^{3+}) in these tests. Both organic and inorganic components of a sample are subject to oxidation, but in most cases the organic component predominates and is of the greater interest. If it is desired to measure either organic or inorganic COD alone, additional steps not described here must be taken to distinguish one from the other. COD is a defined test; the extent of sample oxidation can be affected by digestion time, reagent strength, and sample COD concentration.

COD often is used as a measurement of pollutants in wastewater and natural waters. Other related analytical values are biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC), and total oxygen demand (TOD). In many cases it is possible to correlate two or more of these values for a given sample. BOD is a measure of oxygen consumed by microorganisms under specific conditions; TOC is a measure of organic carbon in a sample; TOD is a measure of the amount of oxygen consumed by all elements in a sample when complete (total) oxidation is achieved.

In a COD analysis, hazardous wastes of mercury, hexavalent chromium, sulfuric acid, silver, and acids are generated. Methods Section 5220C and Section 5220D reduce these waste problems but may be less accurate and less representative. (See ¶ 2 below.)

1. Selection of Method

The open reflux method (B) is suitable for a wide range of wastes where a large sample size is preferred. The closed reflux methods (C and D) are more economical in the use of metallic salt reagents and generate smaller quantities of hazardous waste, but require homogenization of samples containing suspended solids to obtain reproducible results. Ampules and culture tubes with premeasured reagents are available commercially. Measurements of sample volumes as well as reagent volumes and concentrations are critical. Consequently, obtain specifications as to limits of error for premixed reagents from manufacturer before use.

Determine COD values of $>50 \text{ mg O}_2/\text{L}$ by using procedures Section 5220B.4a, Section 5220C.4, or Section 5220D.4. Use procedure Section 5220B.4b to determine, with lesser accuracy, COD values from 5 to $50 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

2. Interferences and Limitations

Oxidation of most organic compounds is 95 to 100% of the theoretical value. Pyridine

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

and related compounds resist oxidation and volatile organic compounds will react in proportion to their contact with the oxidant. Straight-chain aliphatic compounds are oxidized more effectively in the presence of a silver sulfate catalyst.

The most common interferent is the chloride ion. Chloride reacts with silver ion to precipitate silver chloride, and thus inhibits the catalytic activity of silver. Bromide, iodide, and any other reagent that inactivates the silver ion can interfere similarly. Such interferences are negative in that they tend to restrict the oxidizing action of the dichromate ion itself. However, under the rigorous digestion procedures for COD analyses, chloride, bromide, or iodide can react with dichromate to produce the elemental form of the halogen and the chromic ion. Results then are in error on the high side. The difficulties caused by the presence of the chloride can be overcome largely, though not completely, by complexing with mercuric sulfate (HgSO_4) before the refluxing procedure. Although 1 g HgSO_4 is specified for 50 mL sample, a lesser amount may be used where sample chloride concentration is known to be less than 2000 mg/L, as long as a 10:1 weight ratio of $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$ is maintained. Do not use the test for samples containing more than 2000 mg Cl^-/L . Techniques designed to measure COD in saline waters are available.^{1,2}

Halide interferences may be removed by precipitation with silver ion and filtration before digestion. This approach may introduce substantial errors due to the occlusion and carrydown of COD matter from heterogeneous samples.

Ammonia and its derivatives, in the waste or generated from nitrogen-containing organic matter, are not oxidized. However, elemental chlorine reacts with these compounds. Hence, corrections for chloride interferences are difficult.

Nitrite (NO_2^-) exerts a COD of 1.1 mg $\text{O}_2/\text{mg NO}_2^- \text{-N}$. Because concentrations of NO_2^- in waters rarely exceed 1 or 2 mg $\text{NO}_2^- \text{-N/L}$, the interference is considered insignificant and usually is ignored. To eliminate a significant interference due to NO_2^- , add 10 mg sulfamic acid for each mg $\text{NO}_2^- \text{-N}$ present in the sample volume used; add the same amount of sulfamic acid to the reflux vessel containing the distilled water blank.

Reduced inorganic species such as ferrous iron, sulfide, manganous manganese, etc., are oxidized quantitatively under the test conditions. For samples containing significant levels of these species, stoichiometric oxidation can be assumed from known initial concentration of the interfering species and corrections can be made to the COD value obtained.

The silver, hexavalent chromium, and mercury salts used in the COD determinations create hazardous wastes. The greatest problem is in the use of mercury. If the chloride contribution to COD is negligible, HgSO_4 can be omitted. Smaller sample sizes (see Section 5220C and Section 5220D) reduce the waste. Recovery of the waste material may be feasible if allowed by regulatory authority.³

3. Sampling and Storage

Preferably collect samples in glass bottles. Test unstable samples without delay. If delay before analysis is unavoidable, preserve sample by acidification to $\text{pH} \leq 2$ using conc H_2SO_4 .

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Blend (homogenize) all samples containing suspended solids before analysis. If COD is to be related to BOD, TOC, etc., ensure that all tests receive identical pretreatment. Make preliminary dilutions for wastes containing a high COD to reduce the error inherent in measuring small sample volumes.

4. References

1. BURNS, E.R. & C. MARSHALL. 1965. Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37:1716.
2. BAUMANN, F.I. 1974. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline waters. *Anal. Chem.* 46:1336.
3. HOLM, T.R. 1996. Treatment of Spent Chemical Oxygen Demand Solutions for Safe Disposal. Illinois State Water Survey, Champaign.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1995. Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand. (Dichromate Oxygen Demand) of Water. D1252-95, American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.

5220 B. Open Reflux Method

1. General Discussion

a. Principle: Most types of organic matter are oxidized by a boiling mixture of chromic and sulfuric acids. A sample is refluxed in strongly acid solution with a known excess of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$). After digestion, the remaining unreduced $K_2Cr_2O_7$ is titrated with ferrous ammonium sulfate to determine the amount of $K_2Cr_2O_7$ consumed and the oxidizable matter is calculated in terms of oxygen equivalent. Keep ratios of reagent weights, volumes, and strengths constant when sample volumes other than 50 mL are used. The standard 2-h reflux time may be reduced if it has been shown that a shorter period yields the same results. Some samples with very low COD or with highly heterogeneous solids content may need to be analyzed in replicate to yield the most reliable data. Results are further enhanced by reacting a maximum quantity of dichromate, provided that some residual dichromate remains.

2. Apparatus

a. Reflux apparatus, consisting of 500- or 250-mL erlenmeyer flasks with ground-glass 24/40 neck and 300-mm jacket Liebig, West, or equivalent condenser with 24/40 ground-glass joint, and a hot plate having sufficient power to produce at least 1.4 W/cm² of heating surface, or equivalent.

b. Blender.

c. Pipets, Class A and wide-bore.

3. Reagents

a. Standard potassium dichromate solution, 0.04167M: Dissolve 12.259 g $K_2Cr_2O_7$.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, in distilled water and dilute to 1000 mL. This reagent undergoes a six-electron reduction reaction; the equivalent concentration is $6 \times 0.04167M$ or $0.2500N$.

b. Sulfuric acid reagent. Add Ag_2SO_4 , reagent or technical grade, crystals or powder, to conc H_2SO_4 at the rate of 5.5 g Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4 . Let stand 1 to 2 d to dissolve. Mix.

c. Ferroin indicator solution. Dissolve 1.485 g 1,10-phenanthroline monohydrate and 695 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in distilled water and dilute to 100 mL. This indicator solution may be purchased already prepared.*#(2)

d. Standard ferrous ammonium sulfate (FAS) titrant, approximately 0.25M: Dissolve 98 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in distilled water. Add 20 mL conc H_2SO_4 , cool, and dilute to 1000 mL. Standardize this solution daily against standard $K_2Cr_2O_7$ solution as follows:

Dilute 25.00 mL standard $K_2Cr_2O_7$ to about 100 mL. Add 30 mL conc H_2SO_4 and cool. Titrate with FAS titrant using 0.10 to 0.15 mL (2 to 3 drops) ferroin indicator.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume } 0.04167M \text{ } K_2Cr_2O_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.2500$$

e. Mercuric sulfate, $HgSO_4$, crystals or powder.

f. Sulfamic acid: Required only if the interference of nitrites is to be eliminated (see Section 5220A.2 above).

g. Potassium hydrogen phthalate (KHP) standard, $HOOC C_6H_4 COOK$: Lightly crush and then dry KHP to constant weight at 110°C. Dissolve 425 mg in distilled water and dilute to 1000 mL. KHP has a theoretical COD¹ of 1.176 mg O_2 /mg and this solution has a theoretical COD of 500 $\mu g O_2$ /mL. This solution is stable when refrigerated, but not indefinitely. Be alert to development of visible biological growth. If practical, prepare and transfer solution under sterile conditions. Weekly preparation usually is satisfactory.

4. Procedure

a. Treatment of samples with COD of >50 mg O_2 /L: Blend sample if necessary and pipet 50.00 mL into a 500-mL refluxing flask. For samples with a COD of >900 mg O_2 /L, use a smaller portion diluted to 50.00 mL. Add 1 g $HgSO_4$, several glass beads, and very slowly add 5.0 mL sulfuric acid reagent, with mixing to dissolve $HgSO_4$. Cool while mixing to avoid possible loss of volatile materials. Add 25.00 mL 0.04167M $K_2Cr_2O_7$ solution and mix. Attach flask to condenser and turn on cooling water. Add remaining sulfuric acid reagent (70 mL) through open end of condenser. Continue swirling and mixing while adding sulfuric acid

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

reagent. CAUTION: *Mix reflux mixture thoroughly before applying heat to prevent local heating of flask bottom and a possible blowout of flask contents.*

Cover open end of condenser with a small beaker to prevent foreign material from entering refluxing mixture and reflux for 2 h. Cool and wash down condenser with distilled water. Disconnect reflux condenser and dilute mixture to about twice its volume with distilled water. Cool to room temperature and titrate excess $K_2Cr_2O_7$ with FAS, using 0.10 to 0.15 mL (2 to 3 drops) ferroin indicator. Although the quantity of ferroin indicator is not critical, use the same volume for all titrations. Take as the end point of the titration the first sharp color change from blue-green to reddish brown that persists for 1 min or longer. Duplicate determinations should agree within 5% of their average. Samples with suspended solids or components that are slow to oxidize may require additional determinations. The blue-green may reappear. In the same manner, reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of sample.

b. Alternate procedure for low-COD samples: Follow procedure of ¶ 4a, with two exceptions: (i) use standard 0.004167M $K_2Cr_2O_7$, and (ii) titrate with standardized 0.025M FAS. Exercise extreme care with this procedure because even a trace of organic matter on the glassware or from the atmosphere may cause gross errors. If a further increase in sensitivity is required, concentrate a larger volume of sample before digesting under reflux as follows: Add all reagents to a sample larger than 50 mL and reduce total volume to 150 mL by boiling in the refluxing flask open to the atmosphere without the condenser attached. Compute amount of $HgSO_4$ to be added (before concentration) on the basis of a weight ratio of 10:1, $HgSO_4:Cl^-$, using the amount of Cl^- present in the original volume of sample. Carry a blank reagent through the same procedure. This technique has the advantage of concentrating the sample without significant losses of easily digested volatile materials. Hard-to-digest volatile materials such as volatile acids are lost, but an improvement is gained over ordinary evaporative concentration methods. Duplicate determinations are not expected to be as precise as in 5220B.4a.

c. Determination of standard solution: Evaluate the technique and quality of reagents by conducting the test on a standard potassium hydrogen phthalate solution.

5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

where:

A = mL FAS used for blank,

B = mL FAS used for sample,

M = molarity of FAS, and

8000 = milliequivalent weight of oxygen $\times$ 1000 mL/L.

6. Precision and Bias

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

A set of synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl was tested by 74 laboratories. At a COD of 200 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 13 mg/L (coefficient of variation, 6.5%). At COD of 160 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 14 mg/L (coefficient of variation, 10.8%).

7. Reference

1. PITWELL, L.R. 1983. Standard COD. *Chem. Brit.* 19:907.

8. Bibliography

- MOORE, W.A., R.C. KRONER & C.C. RUCHHOFT. 1949. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal. Chem.* 21:953.
- MEDALIA, A.I. 1951. Test for traces of organic matter in water. *Anal. Chem.* 23:1318.
- MOORE, W.A., F.J. LUDZACK & C.C. RUCHHOFT. 1951. Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. *Anal. Chem.* 23:1297.
- DOBBS, R.A. & R.T. WILLIAMS. 1963. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal. Chem.* 35:1064.

5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method

1. General Discussion

- a. *Principle:* See Section 5220B.1a.
 - b. *Interferences and limitations:* See Section 5220A.2. Volatile organic compounds are more completely oxidized in the closed system because of longer contact with the oxidant. Before each use inspect culture-tube caps for breaks in the TFE liner. Select culture-tube size according to block heater capacity and degree of sensitivity desired. Use the 25- × 150-mm tube for samples with low COD content because a larger volume sample can be treated.
- This procedure is applicable to COD values between 40 and 400 mg/L. Obtain higher values by dilution. Alternatively, use higher concentrations of dichromate digestion solution to determine greater COD values. COD values of 100 mg/L or less can be obtained by using a more dilute dichromate digestion solution or a more dilute FAS titrant. Overall accuracy can be improved by using an FAS titrant which is less than the 0.10M solution specified below. Higher dichromate concentrations or reduced FAS concentrations probably require titrations to be done in a separate vessel, rather than in the digestion vessel, because of the volumes of titrant required.

2. Apparatus

- a. *Digestion vessels:* Preferably use borosilicate culture tubes, 16- × 100-mm, 20- × 150-mm, or 25- × 150-mm, with TFE-lined screw caps. Alternatively, use borosilicate ampules, 10-mL capacity, 19- to 20-mm diam.

Digestion vessels with premixed reagents and other accessories are available from commercial suppliers. Contact supplier for specifications.*#(3)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

b. Block heater or similar device to operate at $150 \pm 2^\circ\text{C}$, with holes to accommodate digestion vessels. Use of culture tubes probably requires the caps to be outside the vessel to protect caps from heat. CAUTION: *Do not use an oven because of the possibility of leaking samples generating a corrosive and possibly explosive atmosphere. Also, culture tube caps may not withstand the 150°C temperature in an oven.*

c. Microburet.

d. Ampule sealer: Use only a mechanical sealer to insure strong, consistent seals.

3. Reagents

a. Standard potassium dichromate digestion solution, 0.01667M: Add to about 500 mL distilled water 4.903 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, 167 mL conc H_2SO_4 , and 33.3 g HgSO_4 . Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. Sulfuric acid reagent: See Section 5220B.3b.

c. Ferroin indicator solution: See Section 5220B.3c. Dilute this reagent by a factor of 5 (1 + 4).

d. Standard ferrous ammonium sulfate titrant (FAS), approximately 0.10M: Dissolve 39.2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in distilled water. Add 20 mL conc H_2SO_4 , cool, and dilute to 1000 mL. Standardize solution daily against standard $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ digestion solution as follows:

Pipet 5.00 mL digestion solution into a small beaker. Add 10 mL reagent water to substitute for sample. Cool to room temperature. Add 1 to 2 drops diluted ferroin indicator and titrate with FAS titrant.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume 0.01667M } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.1000$$

e. Sulfamic acid: See Section 5220B.3j.

f. Potassium hydrogen phthalate standard: See Section 5220B.3g.

4. Procedure

Wash culture tubes and caps with 20% H_2SO_4 before first use to prevent contamination. Refer to Table 5220.I for proper sample and reagent volumes. Make volumetric measurements as accurate as practical; use Class A volumetric ware. The most critical volumes are of the sample and digestion solution. Use a microburet for titrations. Measure H_2SO_4 to ± 0.1 mL. The use of hand-held pipettors with non-wetting (polyethylene) pipet tips is practical and adequate. Place sample in culture tube or ampule and add digestion solution. Carefully run sulfuric acid reagent down inside of vessel so an acid layer is formed under the sample-digestion solution layer. Tightly cap tubes or seal ampules, and invert each several times to mix completely. CAUTION: *Wear face shield and protect hands from heat produced*
 © Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

when contents of vessels are mixed. Mix thoroughly before applying heat to prevent local heating of vessel bottom and possible explosive reaction.

Place tubes or ampules in block digester preheated to 150°C and reflux for 2 h behind a protective shield. CAUTION: *These sealed vessels may be under pressure from gases generated during digestion. Wear face and hand protection when handling. If sulfuric acid is omitted or reduced in concentration, very high and dangerous pressures will be generated at 150°C.* Cool to room temperature and place vessels in test tube rack. Some mercuric sulfate may precipitate out but this will not affect the analysis. Remove culture tube caps and add small TFE-covered magnetic stirring bar. If ampules are used, transfer contents to a larger container for titrating. Add 0.05 to 0.10 mL (1 to 2 drops) ferroin indicator and stir rapidly on magnetic stirrer while titrating with standardized 0.10M FAS. The end point is a sharp color change from blue-green to reddish brown, although the blue-green may reappear within minutes. In the same manner reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of the sample.

5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2\text{/L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

where:

A = mL FAS used for blank,

B = mL FAS used for sample,

M = molarity of FAS, and

8000 = milliequivalent weight of oxygen $\times$ 1000 mL/L.

Preferably analyze samples in duplicate because of small sample size. Samples that are inhomogeneous may require multiple determinations for accurate analysis. Results should agree within $\pm 5\%$ of their average unless the condition of the sample dictates otherwise.

6. Precision and Bias

Sixty synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by six laboratories. At an average COD of 195 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 11 mg O₂/L (coefficient of variation, 5.6%). At an average COD of 208 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 10 mg O₂/L (coefficient of variation, 4.8%).

5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

1. General Discussion

a. Principle: See Section 5220B.1a. When a sample is digested, the dichromate ion

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

oxidizes COD material in the sample. This results in the change of chromium from the hexavalent (VI) state to the trivalent (III) state. Both of these chromium species are colored and absorb in the visible region of the spectrum. The dichromate ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorbs strongly in the 400-nm region, where the chromic ion (Cr^{3+}) absorption is much less. The chromic ion absorbs strongly in the 600-nm region, where the dichromate has nearly zero absorption. In 9M sulfuric acid solution, the approximate molar extinction coefficients for these chromium species are as follows: Cr^{3+} – 50 L/mole cm at 604 nm; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 380 L/mole cm at 444 nm; Cr^{3+} – 25 L/mole cm at 426 nm. The Cr^{3+} ion has a minimum in the region of 400 nm. Thus a working absorption maximum is at 420 nm.

For COD values between 100 and 900 mg/L, increase in Cr^{3+} in the 600-nm region is determined. Higher values can be obtained by sample dilution. COD values of 90 mg/L or less can be determined by following the decrease in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ at 420 nm. The corresponding generation of Cr^{3+} gives a small absorption increase at 420 nm, but this is compensated for in the calibration procedure.

b. Interferences and limitations: See Section 5220C.1b.

For this procedure to be applicable, all visible light-absorbing interferents must be absent or be compensated for. This includes insoluble suspended matter as well as colored components. If either type of interference occurs, the test is not necessarily lost because COD can be determined titrimetrically as in 5220C.

2. Apparatus

a. See Section 5220C.2. Ensure that reaction vessels are of optical quality. Other types of absorption cells with varying path lengths may be used. Use the extinction coefficients of the ions of interest for this approach.

b. Spectrophotometer, for use at 600 nm and/or 420 nm with access opening adapter for ampule or 16-, 20-, or 25-mm tubes. Verify that the instrument operates in the region of 420 nm and 600 nm. Values slightly different from these may be found, depending on the spectral bandpass of the instrument.

3. Reagents

a. Digestion solution, high range: Add to about 500 mL distilled water 10.216 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, 167 mL conc H_2SO_4 , and 33.3 g HgSO_4 . Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. Digestion solution, low range: Prepare as in 3a, but use only 1.022 g potassium dichromate.

c. Sulfuric acid reagent: See Section 5220B.3b.

d. Sulfamic acid: See Section 5220B.3f.

e. Potassium hydrogen phthalate standard: See Section 5220B.3g.

4. Procedure

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

a. Treatment of samples: Measure suitable volume of sample and reagents into tube or ampule as indicated in Table 5220.I. Prepare, digest, and cool samples, blank, and one or more standards as directed in Section 5220C.4. *Note the safety precautions.* It is critical that the volume of each component be known and that the total volume be the same for each reaction vessel. If volumetric control is difficult, transfer digested sample, dilute to a known volume, and read. Premixed reagents in digestion tubes are available commercially.

b. Measurement of dichromate reduction: Cool sample to room temperature slowly to avoid precipitate formation. Once samples are cooled, vent, if necessary, to relieve any pressure generated during digestion. Mix contents of reaction vessels to combine condensed water and dislodge insoluble matter. Let suspended matter settle and ensure that optical path is clear. Measure absorption of each sample blank and standard at selected wavelength (420 nm or 600 nm). At 600 nm, use an undigested blank as reference solution. Analyze a digested blank to confirm good analytical reagents and to determine the blank COD; subtract blank COD from sample COD. Alternately, use digested blank as the reference solution once it is established that the blank has a low COD.

At 420 nm, use reagent water as a reference solution. Measure all samples, blanks, and standards against this solution. The absorption measurement of an undigested blank containing dichromate, with reagent water replacing sample, will give initial dichromate absorption. Any digested sample, blank, or standard that has a COD value will give lower absorbance because of the decrease in dichromate ion. Analyze a digested blank with reagent water replacing sample to ensure reagent quality and to determine the reagents' contribution to the decrease in absorbance during a given digestion. The difference between absorbances of a given digested sample and the digested blank is a measure of the sample COD. When standards are run, plot differences of digested blank absorbance and digested standard absorbance versus COD values for each standard.

c. Preparation of calibration curve: Prepare at least five standards from potassium hydrogen phthalate solution with COD equivalents to cover each concentration range. Make up to volume with reagent water; use same reagent volumes, tube, or ampule size, and digestion procedure as for samples. Prepare calibration curve for each new lot of tubes or ampules or when standards prepared in ¶ 4a differ by $\geq 5\%$ from calibration curve. Curves should be linear. However, some nonlinearity may occur, depending on instrument used and overall accuracy needed.

5. Calculation

If samples, standards, and blanks are run under same conditions of volume and optical path length, calculate COD as follows:

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ in final volume} \times 1000}{\text{mL sample}}$$

Preferably analyze samples in duplicate because of small sample size. Samples that are inhomogeneous may require multiple determinations for accurate analysis. These should not

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

differ from their average by more than $\pm 5\%$ for the high-level COD test unless the condition of the sample dictates otherwise. In the low-level procedure, results below 25 mg/L may tend to be qualitative rather than quantitative.

6. Precision and Bias

Forty-eight synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by five laboratories. At an average COD of 193 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 17 mg O₂/L (coefficient of variation 8.7%). At an average COD of 212 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 20 mg O₂/L (coefficient of variation, 9.6%). Additional QA/QC data for both high- and low-level procedures may be found elsewhere.¹

7. Reference

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1995. Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water. D1252-95, ASTM Annual Book of Standards. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.

8. Bibliography

- JIRKA, A.M. & M.J. CARTER. 1975. Micro semi-automated analysis of surface and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 47:1397.
- HIMEBAUGH, R.R. & M.J. SMITH. 1979. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 51:1085.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**Endnotes****1 (Popup - Footnote)**

* APPROVED BY STANDARD METHODS COMMITTEE, 1997.

2 (Popup - Footnote)

* GFS Chemicals, Inc., Columbus, OH, or equivalent.

3 (Popup - Footnote)

* Hach Co., Bioscience, Inc., or equivalent.