AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME POR ELETROCOAGULAÇÃO

Júlia Bitencourt Welter – juliabwelter@gmail.com
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental
Rua Jacob Reinaldo Haupenthal, 1.580, São Pedro
97900-000, Cerro Largo, Rio Grande do Sul

Fernando Henrique Borba – fernando.borba@uffs.edu.br
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

Eduardo Henrique Rotta – eh.rotta@gmail.com
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

Cíntia Regina Kaufmann – cintia_rk@hotmail.com
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

Adeli Beatriz Braun – adelibeatrizbraun@hotmail.com
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

Resumo: *A indústria de curtume em seu processo produtivo faz uso de uma elevada quantidade de água. Consequentemente, gera um grande volume de águas residuárias, que devem ser destinadas ao tratamento adequado antes do descarte em corpos receptores. Usualmente, para se tratar estes tipos de efluentes são aplicados processos convencionais de tratamento, no entanto, estes não tem apresentado boa eficiência e/ou elevado custo. Devido à complexidade do tratamento desta matriz ambiental, novos processos têm sido avaliados, dentre os quais as técnicas eletroquímicas. Seu destaque é devido à elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, simples operacionalidade e de não haver necessidade de aplicação de reagentes químicos no tratamento. Assim sendo, objetiva-se neste trabalho aplicar o processo da eletrocoagulação no tratamento de efluente de curtume. O reator da eletrocoagulação foi operado em sistema batelada utilizando eletrodos de ferro. As faixas limites para estas variáveis foram determinadas a partir de testes experimentais iniciais, sendo os melhores resultados otimizados no planejamento experimental de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), resultando em 28 corridas experimentais. Os melhores resultados foram obtidos em condições experimentais de: pH inicial de 8, intensidade de corrente de 3 A, distância entre os eletrodos de 5 cm e o tempo de eletrólise de 30 minutos, apresentando remoções de 97,4% e de 99,8%, de cor e turbidez, respectivamente. Dentro deste estudo, foi possível verificar que a técnica da eletrocoagulação pode ser aplicada em tratamento de efluentes de curtume, minimizando os impactos ambientais, causados pelo despejo destas águas residuárias no meio ambiente.*

Palavras-chave: *Tratamento de águas residuárias, Efluente de curtume, eletrocoagulação.*

EVALUATION OF A TANNERY EFFLUENT TREATED BY ELECTROCOAGULATION

Abstract: *The tannery industry in its production process makes use of a large amount of water and consequently generates a large volume of wastewater to be sent to the appropriate treatment prior to disposal in receiveing bodies. Usually to treat these kind of effluent, conventional treatment processes are applied, however, these have not shown good efficiency and/or high cost. Due to the complexity of the treatment of this environmental matrix, new processes have been assessed, including electrochemical techniques have been highlighting due to high efficiency in removal of organic and inorganic pollutants, simple operation and there is no need for application of chemical reagents for the treatment. The aim of this paper is to apply the process of Electrocoagulation for treating tannery effluent. The Electrocoagulation reactor was operated in batch system using iron electrodes. The tracks limits for these variables were determined from experimental tests, being the best optimized results in experimental Design Planning Central Composite Rotational (DCCR), resulting in 28 races. The best results were obtained in experimental conditions: initial pH 8, 3A the current intensity, distance between the electrodes of 5cm and 30-minute electrolysis time, showing 97.4% removals and 99.8%, colour and turbidity, respectively. In this study, it was possible to verify that Electrocoagulation technique can be applied in treatment of effluent from tannery, minimizing environmental impacts caused by these dump waste water into the environment.*

Keywords: *Electrocoagulation, Wastewater treatment, Tannery effluent*

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação e conscientização ambiental atual fez com que diversos segmentos da sociedade se mobilizassem na busca de soluções para problemas até então deixados em segundo plano. Estes problemas são, em grande parte, oriundos de atividades produtivas. A defesa do meio ambiente se tornou uma necessidade e, para tanto, é necessário que existam medidas que garantam a proteção, a conservação e o uso sustentável dos recursos naturais. O processo de curtimento do couro, por exemplo, faz uso de mais de 20m³ de água por tonelada de pele processada, o que, por consequência, produz grande volume de efluente a ser tratado. A indústria do couro é conhecida por gerar efluentes com alta carga de poluentes orgânicos e inorgânicos, majoritariamente oriundos da variedade de produtos utilizados no processo produtivo, resultando em altas concentrações de sólidos suspensos, alta salinidade, DQO e turbidez (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004; POSSEBON, 2004; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009; SENGIL *et al.*, 2009).

O efluente de curtume é usualmente tratado por processos físicos, químicos e biológicos. Os físicos consistem nas etapas de gradeamento, filtração, sedimentação, a flutuação e a flotação, atuando apenas sobre as substâncias não dissolvidas, sendo as demais tratadas por agentes químicos, tais como coagulantes a base de alumínio, ferro ou orgânicos e auxiliares de floculação. Os processos biológicos vêm posteriormente, sendo realizados em lagoas, nas quais os micro-organismos atuam sobre a matéria orgânica existente no efluente. No entanto, os processos físico-químicos podem causar poluição secundária devido à adição de reagentes químicos. (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004; SOUZA, 2007; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009; SENGIL *et al.*, 2009).

Tecnologias alternativas de tratamento são estudadas constantemente e, dentro destas, destacam-se os processos eletroquímicos. Tais processos têm sido pesquisados pela comunidade acadêmica pela sua inerente facilidade de operação, reduzida produção de lodo e desnecessidade de uso de reagentes químicos. A eletrocoagulação é um processo eletroquímico de ampla aplicabilidade, sendo eficiente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, na qual é criado um meio físico-

químico particular para desestabilização destes poluentes através da eletrólise e posterior coagulação, adsorção, precipitação e flotação, evitando a necessidade de adição de novos coagulantes (CHEN, 2004; MOLLAH *et al.*, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2007; MOHAMMAD & MUTTUCUMARU, 2008).

A técnica de eletrocoagulação consiste em aplicar determinado potencial elétrico em um ânodo e em um cátodo metálicos – usualmente Al ou Fe – através de fonte externa, fazendo com que o material do ânodo seja oxidado e o do cátodo reduzido. A partir disto são liberados íons metálicos no meio, oriundos do ânodo e microbolhas de hidrogênio, oriundas no cátodo. Estas microbolhas carreiam até a superfície do reator as partículas que são geradas no seu interior (CHEN, 2004; CRESPILHO & REZENDE, 2004; MOHAMMAD & MUTTUCUMARU, 2008).

Os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos ou complexos hidroxi-poliméricos, variando o produto obtido de acordo com o pH do meio aquoso. Esses compostos têm forte afinidade por partículas dispersas e com íons que causam coagulação. Os sólidos de $Fe(OH)_n$ formam uma suspensão gelatinosa capaz de remover os poluentes do efluente a ser tratado por complexação ou atração eletrostática, seguida da coagulação, atuando como os agentes coagulantes utilizados em processos convencionais de tratamento (MOLLAH et al., 2001; CRESPILHO & REZENDE, 2004; MOHAMMAD & MUTTUCUMARU, 2008).

Uma vez conhecida a reação dada pela técnica da eletrocoagulação, ainda há outros fatores que influenciam no processo. O pH afeta diretamente no consumo da energia elétrica, uma vez que se neutro, o consumo é maior, além de estar diretamente relacionado à solubilidade do metal do qual são compostos os eletrodos. A condutividade elétrica afeta na eficiência da corrente, na tensão da célula e no consumo de energia e pode ser aumentada acrescendo compostos salinos, como o cloreto de sódio. A corrente elétrica determina a quantidade de metal que será oxidada no ânodo. A agitação interfere no transporte de massa uma vez que homogeneiza o fluido (CHEN, 2004; CRESPILHO & REZENDE, 2004; THEODORO, 2010).

As principais despesas operacionais se dão pelo desgaste dos eletrodos e do consumo de energia, sendo esta relacionada à intensidade de corrente utilizada, condutividade do efluente, espaçamento e passivação dos eletrodos. Já o desgaste do eletrodo se dá pela dissolução de parte da massa do eletrodo a cada passagem de corrente (o que leva à formação do agente coagulante) (THEODORO, 2010).

De acordo com a literatura, a eletrocoagulação apresenta benefícios frente às outras técnicas de tratamento. Dentre eles: requer equipamentos simples e de fácil operação; há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação a processos convencionais; os flocos formados são mais estáveis, sendo melhor removidos por filtração; há remoção de coloides menores, pois o campo elétrico promove mais rapidamente o contato entre eles, facilitando a coagulação; limita o uso de reagentes químicos, reduzindo custos; as bolhas de gás podem carrear o contaminante à superfície do fluido, facilitando a remoção; a célula eletrolítica requer pouca manutenção; produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos em comparação com tratamentos químicos; trabalha em tempo curto (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILHO & REZENDE, 2004; THEODORO, 2010),.

Os autores ainda apontam algumas desvantagens deste método, sendo as principais: necessidade de substituição dos eletrodos devido ao desgaste; o uso da eletricidade pode encarecer o processo em alguns locais; pode haver formação de um filme óxido impermeável que conduz a perda da eficiência; necessita-se de alta condutividade do efluente e; os hidróxidos gelatinosos formados podem solubilizar-se em alguns casos particulares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram confeccionados os pares de eletrodos de ferro (cátodo e ânodo), sendo a área superficial de cada um deles de 91,5 cm². O efluente em estudo foi coletado no tanque de

homogeneização de um curtume localizado na região noroeste do estado do Rio Grande do Sul. Inicialmente foi medido o pH do efluente. Cada corrida experimental foi realizada utilizando 800 mL de efluente em um béquer de borossilicato de 1000 mL, no qual o par de eletrodos era imerso. Os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente e agitação magnética constante para homogeneizar a solução. Foi utilizada uma fonte externa para aplicação de corrente contínua de intensidade de 1 até 10 A e tensão de voltagem de 0 a 30 V. Os eletrodos foram distanciados através de um suporte o qual permitia que a distância fosse ajustada conforme necessário. Os ensaios foram realizados em tempos diferentes, sendo coletadas alíquotas após o término de cada um para realização das análises físico-químicas determinadas (cor, turbidez e pH final). Para o efluente bruto foram medidos pH igual a 8 e valor de 2918 uC e 355 NTU, para cor e turbidez, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Todos os experimentos realizados ocorreram no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo/RS.

Foram investigados os parâmetros independentes ou variáveis do reator através de um Planejamento Experimental Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). Estes quatro parâmetros - pH inicial, intensidade de corrente (A), distância entre eletrodos (cm) e tempo de eletrólise (min) - foram avaliados em cinco níveis representativos conforme apresentado na Tabela 1, em duplicata, totalizando 56 análises. A avaliação estatística foi realizada com auxílio de software estatístico.

Tabela 1. Parâmetros independentes, coeficientes e níveis de parâmetros no Planejamento Experimental DCCR

	Nível				
Parâmetros	**-2**	**-1**	**0**	**1**	**2**
pH inicial	6	7	8	9	10
i (A)	1	2	3	4	5
Distância entre eletrodos (cm)	4	4,5	5	5,5	6
Tempo de eletrólise (min)	10	20	30	40	50

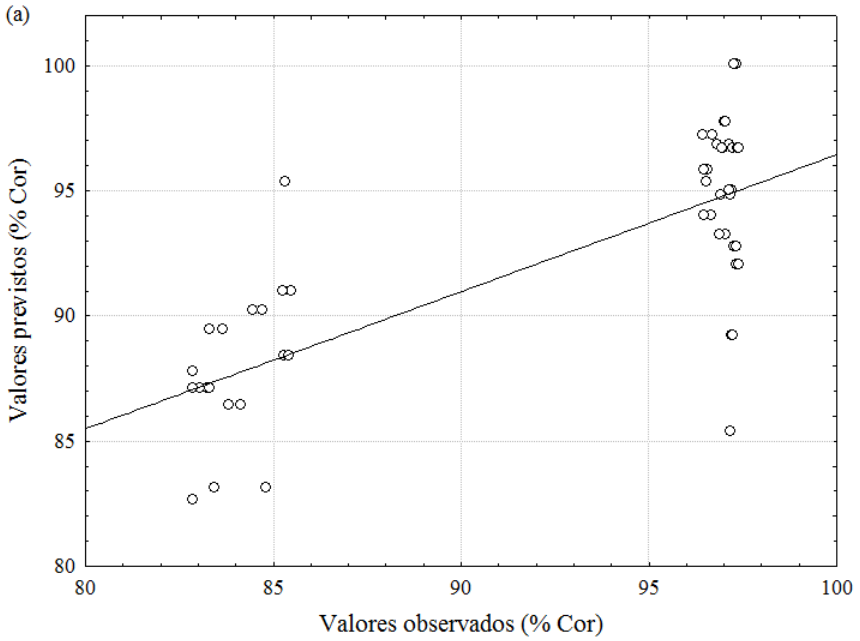
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

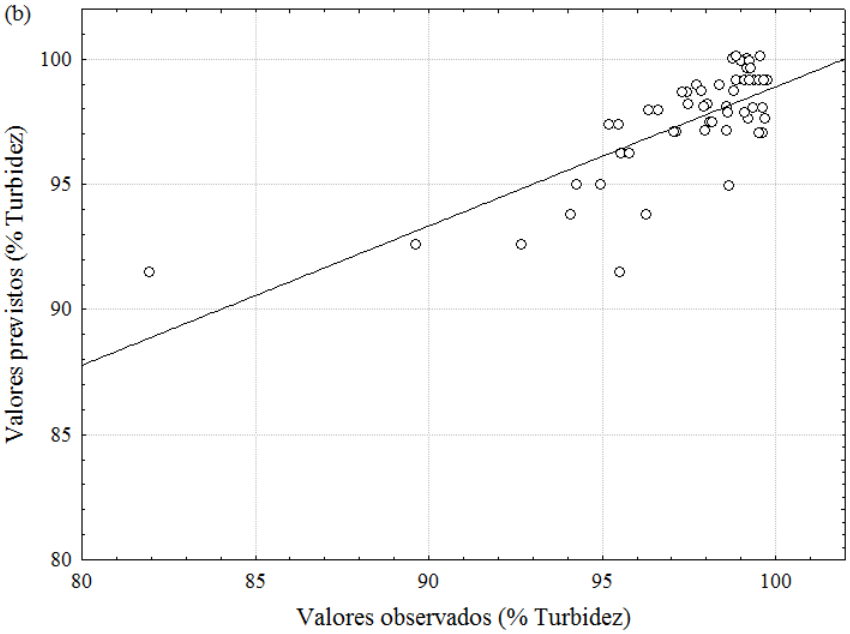
Empregaram-se como variáveis- resposta do DCCR aplicado, a eficiência de remoção de cor e de turbidez, as quais estão associadas à dissociação de poluentes orgânicos e inorgânicos. A remoção da cor apresentou variações entre 82,9 e 97,4% e da turbidez de 89,6 e 99,8%, conforme apresentado na Tabela 2. Estes resultados apresentaram bom ajuste linear entre os valores previstos e observados para redução de cor e de turbidez, conforme apresentado na Figura 1.

Tabela 2. Condições experimentais e resultados da eficiência de redução (%) da cor e da turbidez no tratamento do efluente de curtume pelo processo da eletrocoagulação.

	pH inicial	i (A)	Distância entre eletrodos (cm)	Tempo (min)	% Remoção de Cor		% Remoção de Turbidez	
					a	b	a	b
1	7	2	4,5	20	83,8	84,1	95,2	95,5
2	9	2	4,5	20	83,3	83,7	96,3	96,6
3	7	4	4,5	20	85,5	85,3	98,0	97,5
4	9	4	4,5	20	84,7	84,5	97,5	97,3
5	7	2	5,5	20	85,3	96,5	98,6	97,9
6	9	2	5,5	20	96,7	96,4	98,6	98,0
7	7	4	5,5	20	97,0	97,0	99,2	98,8
8	9	4	5,5	20	96,6	96,5	98,4	97,7
9	7	2	4,5	40	82,9	82,9	95,0	94,3
10	9	2	4,5	40	83,3	83,1	95,5	95,8
11	7	4	4,5	40	83,3	82,9	95,5	90,2
12	9	4	4,5	40	82,9	82,9	92,7	89,6
13	7	2	5,5	40	96,8	97,2	99,0	99,3
14	9	2	5,5	40	97,2	97,1	99,2	99,3
15	7	4	5,5	40	96,7	96,5	98,1	98,2
16	9	4	5,5	40	85,3	85,4	97,2	97,1
17	6	2	5	30	97,3	97,4	99,7	99,2
18	10	2	5	30	97,0	96,9	98,6	99,1
19	8	1	5	30	97,2	96,9	98,8	97,9
20	8	5	5	30	97,3	97,3	99,6	99,5
21	8	3	4	30	97,2	97,2	98,7	98,7
22	8	3	6	30	97,3	97,3	99,6	98,9
23	8	3	5	10	97,2	97,2	99,6	99,4
24	8	3	5	50	84,8	83,4	96,3	94,1
25	8	3	5	30	97,0	96,9	98,9	99,1
26	8	3	5	30	97,4	97,2	99,4	99,2
27	8	3	5	30	97,4	97,4	99,5	99,2
28	8	3	5	30	97,4	97,4	99,8	99,7

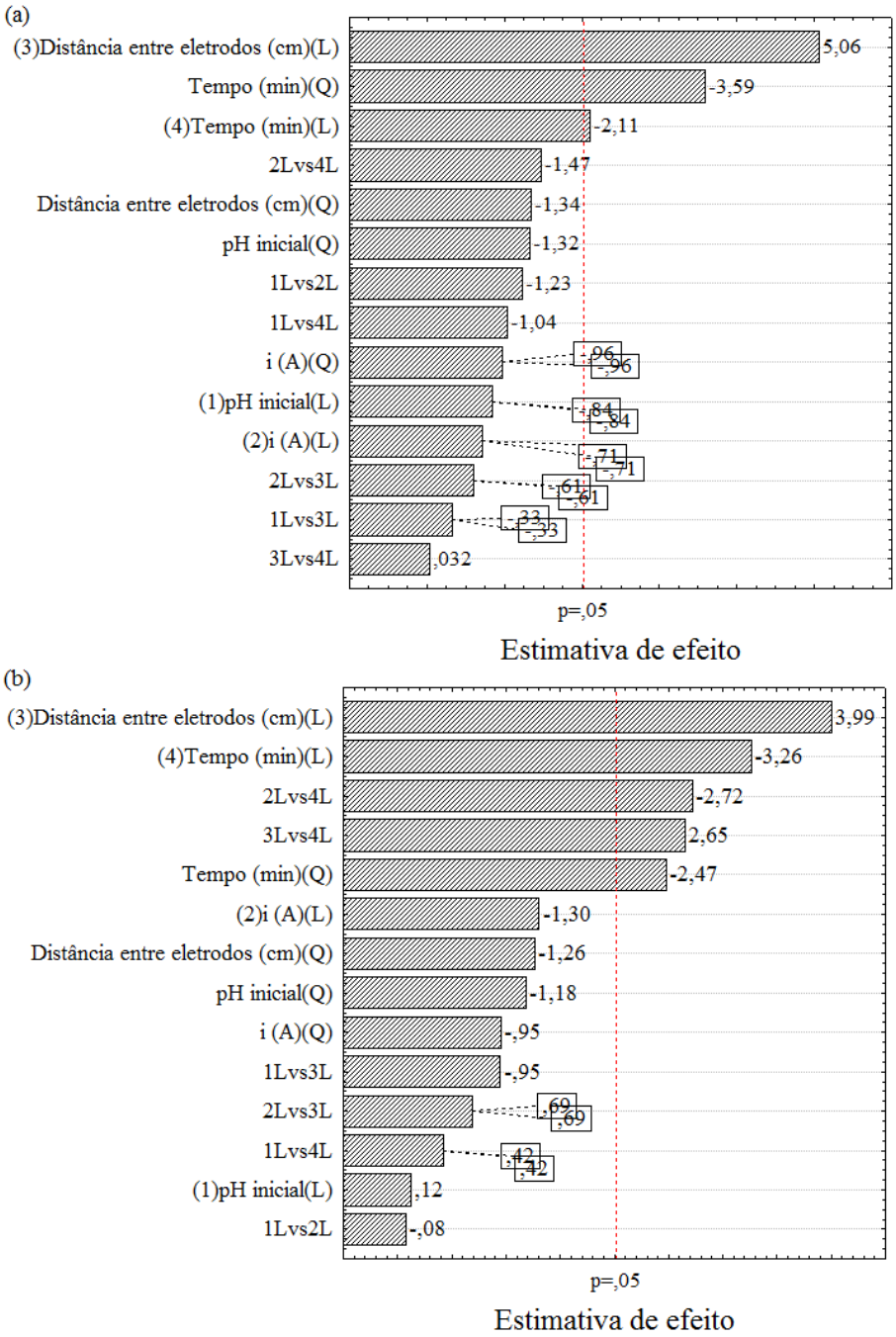
Figura 1. Correlação entre os valores observados na redução da cor (a) e da turbidez (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente de curtume pelo processo da eletrocoagulação.





As respostas experimentais de remoção da cor e da turbidez no processo da eletrocoagulação foram ajustadas de acordo com um modelo linear e um quadrático, apresentados pelo diagrama de Pareto, na Figura 2. Através do diagrama de Pareto pode-se visualizar as variáveis mais significantes para o processo, sendo estas as que apresentam valores superiores ao p-valor. Para ambos os parâmetros de resposta, obtiveram-se como as variáveis mais significantes a distância entre os eletrodos e o tempo de eletrólise.

Figura 2. Diagrama de Pareto para estimativa de efeitos da interação das variáveis do processo da eletrocoagulação na remoção de cor (a) e de turbidez (b) do efluente de curtume, com nível de significância de 95% (p <5%).



A Análise de Variância (ANOVA) indicou que os modelos previstos são válidos no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma boa reprodução das respostas experimentais. A significância dos efeitos dos parâmetros operacionais do reator e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variância (2-way ANOVA), conforme apresentados na Tabela 3. A

ANOVA apresentou nível de significância de 95,8% para remoção de cor e de 95,9% para remoção de turbidez, quando foram calculados na proporção do erro da média quadrática devido à regressão e aos resíduos, sendo 4,21% e 4,06%, respectivamente. Ou seja, o fator resultante da análise ($F_{calculado}$) deve ser maior que o fator de Student ($F_{estatístico}$), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Sendo o $F_{calculado}$ (3,54 e 3,67) maiores que o $F_{estatístico}$ (2,27), verifica-se que o modelo proposto é válido para os valores das respostas experimentais obtidos.

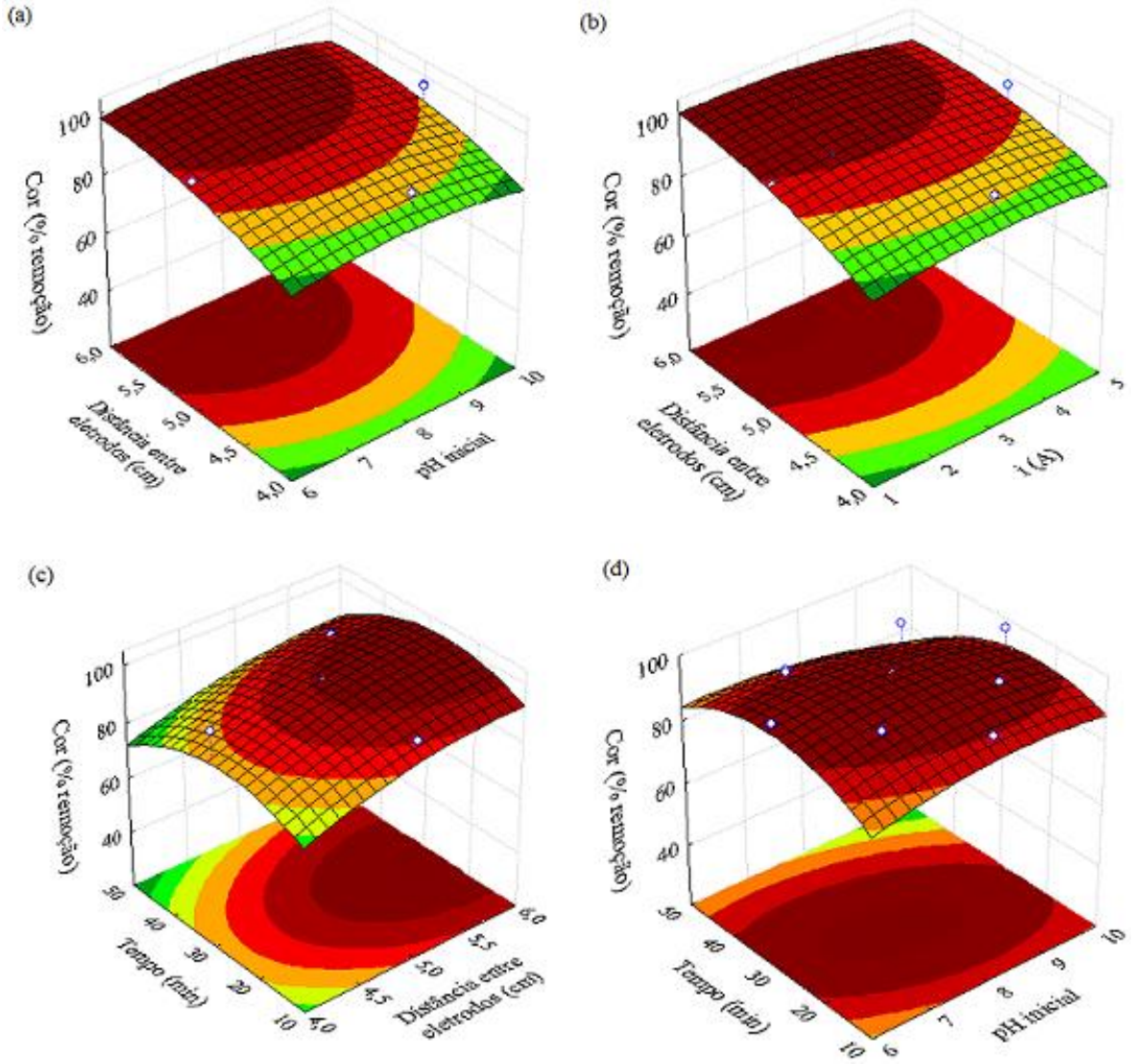
Tabela 3. Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de redução da cor e da turbidez do efluente de curtume tratado pelo processo da eletrocoagulação, ao nível de significância de 95% (p<5%).

Parâmetros	**Fontes de variação**	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média dos quadrados**	**F**		**Nível de significância**
					Calc.	**Estat.**	
Remoção de cor	Regressão	1246,11	14,00	89,01	3,54	2,27	0,04
	Resíduo	1031,11	41,00	25,15			
	Total	2277,22	55,00				
Remoção de turbidez	Regressão	259,69	14,00	18,55	3,67	2,27	0,04
	Resíduo	207,27	41,00	5,06			
	Total	466,96	55,00				

Para obter-se melhor visualização e determinação do ponto ou da região crítica de maior eficiência na remoção da cor e da turbidez, as respostas que apresentam as ações das interações dos parâmetros operacionais do reator são expressas em gráficos tridimensionais mantendo duas das variáveis fixas no ponto central. As Figuras 3 e 4 apresentam os gráficos construídos a partir do modelo estatístico proposto em função das respostas (remoção de cor e de turbidez). Para os parâmetros avaliados no planejamento DCCR foram realizadas 28 corridas experimentais.

Na Figura 3, podem-se observar as respostas experimentais da remoção da cor nos níveis propostos no planejamento DCCR. Para distância entre eletrodos maior que 5cm, pH variando de 6 a 9, intensidade de corrente de 1 até 4 A, verifica-se uma elevada eficiência em faixa de tempo de 20 a 40 minutos, apresentando nestas condições experimentais, remoções de cor de aproximadamente 98%.

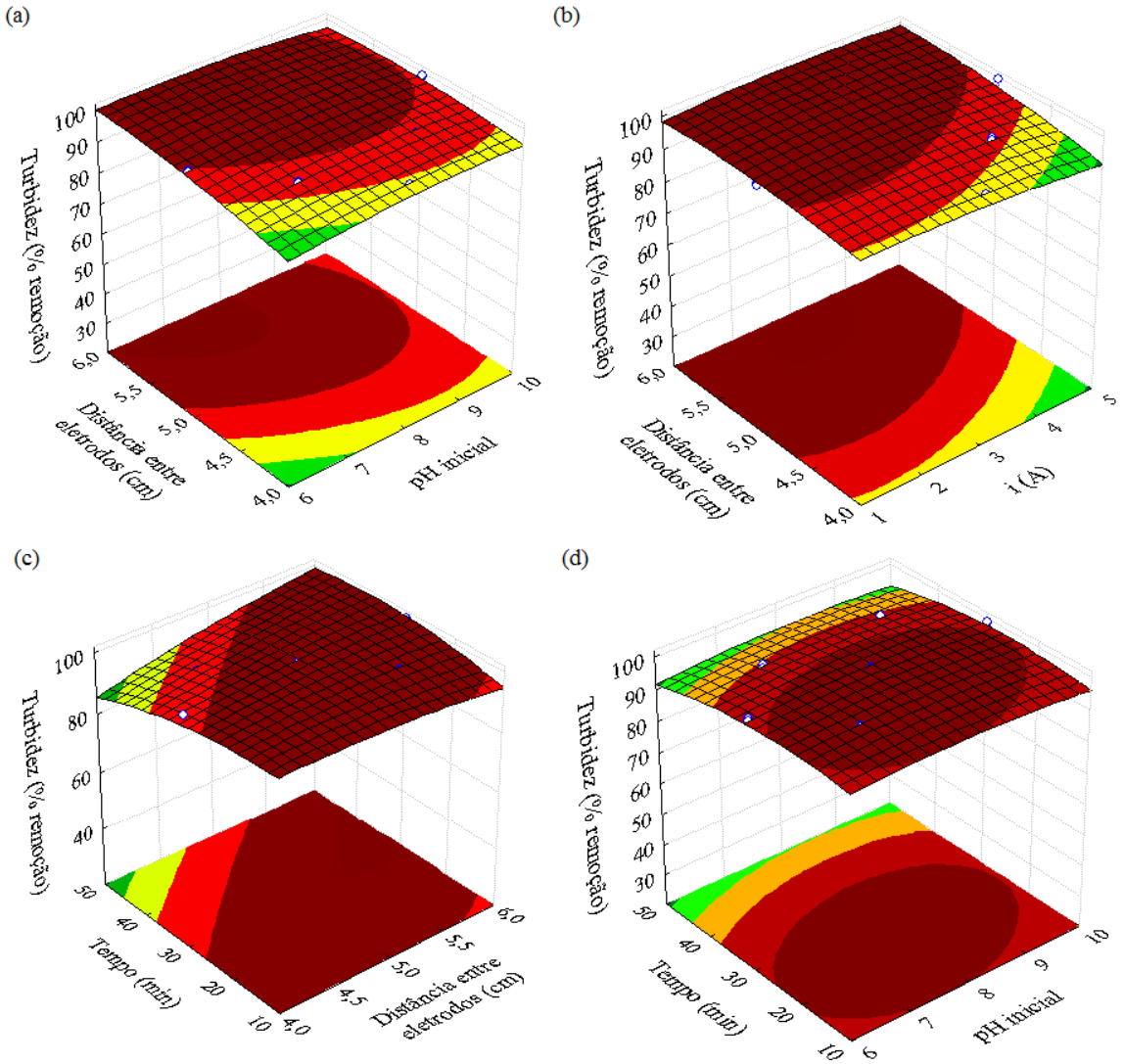
Figura 3. Superfícies de resposta dos resultados experimentais da remoção da cor, obtidos no planejamento DCCR para o processo da eletrocoagulação no tratamento do efluente de curtume.



A Figura 4 apresenta as respostas experimentais da remoção da turbidez nos níveis propostos no planejamento DCCR. Podemos verificar uma elevada eficiência do processo quando operado em todas as faixas de pH e intensidade de corrente propostas no planejamento experimental e distância entre os eletrodos superior a 4,5 cm, conforme apresentado nas Figuras 4a e 4b. Na Figura 4c, ótimos resultados de remoção de turbidez são alcançados em tempos de eletrólise de 25 minutos para ambas as distâncias entre eletrodos, apresentando, contudo, remoções superiores a 99%.

De acordo com os testes experimentais e o desenvolvimento do planejamento estatístico, assim como as análises realizadas, pode-se verificar que as melhores condições operacionais do processo da eletrocoagulação no tratamento do efluente de curtume são encontradas, em: pH igual a 8, intensidade de corrente de 3A, distância entre eletrodos de 5cm e tempo de eletrólise de 30min.

Figura 4. Superfícies de resposta dos resultados experimentais da remoção da turbidez, obtidos no planejamento DCCR para o processo da eletrocoagulação no tratamento do efluente de curtume.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que o efluente de curtume apresenta elevadas concentrações de poluentes e, sendo assim, é evidente a necessidade de buscar alternativas de tratamento eficientes para minimizar os impactos causados por estas indústrias no despejo destes em corpos receptores. O processo da eletrocoagulação apresentou elevada remoção dos parâmetros físico-químicos dos contaminantes quando aplicado neste efluente, o que pode estar relacionado à quebra de compostos orgânicos, revelando ser uma técnica eficaz no tratamento deste tipo de efluente. No entanto, sugere-se que sejam feitas análises de outros parâmetros como COT, DQO e DBO_5, para avaliar se há possibilidade de integrar a técnica a processos biológicos de tratamento, além de testes de toxicidade em diferentes níveis tróficos para verificar se houve a formação de compostos intermediários durante as reações, bem como garantir disposição final segura ao corpo receptor.

A ferramenta estatística serviu de auxílio na determinação das melhores condições operacionais do reator da eletrocoagulação. Uma vez que os custos associados ao processo estão relacionados basicamente ao material do eletrodo e ao consumo de energia elétrica, pode-se dizer que a eletrocoagulação apresenta-se como uma alternativa economicamente viável.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edition, American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

CHEN, G. Eletrochemical Technologies in wastewater treatment. **Separation Purification Technology**, n. 23, p.11-41, 2004.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações.** Editora Rima, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004

ESPINOZA-QUIÑONES *et al*. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**. 151. 59-65. 2009.

MOHAMMAD, M.E., MUTTUCUMARU, S. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management.** 90. 1663-1679. 2009.

MOLLAH, M. Y. A. *et al*. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials.** 114(1–3), 199–210. 2004.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC): science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.

MURUGANANTHAN, M., RAJU, G. B. & PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. **Journal of Hazardous Materials**. 109(1–3), 37–44. 2004.

RODRIGUEZ, J. *et al.* Feasibility assessment of electrocoagulation towards a new sustainable wastewater treatment. **Environ. Sci. Pollut. Res**. 4(7), 477–482. 2007.

SENGIL, I. A., KULAC, S. & OZACAR, M. 2009 Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. 167, 940–946. 2009.

SOUZA, C.N. **Tratamento primário de efluentes brutos de curtume quimicamente aprimorado por sedimentação.** 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande. 2007.