

### 3 Fundamentos da Eletrocoagulação

A Eletrocoagulação é um processo com múltiplos mecanismos operando sinergeticamente para remover o poluente da água. Uma variedade de opinião existe na literatura sobre os principais mecanismos e configurações do reator, sendo requerida uma aproximação holística para o tratamento da eletrocoagulação e os parâmetros controladores [3].

#### 3.1 Principais Parâmetros na Eletrocoagulação

Muitos estudos foram dirigidos para conseguir a remoção de um poluente específico, manipulação de parâmetros tais quais: condutividade, pH, densidade de corrente, materiais dos eletrodos, entre outros, sem a exploração de mecanismos fundamentais envolvidos no processo [45], particularmente aqueles que prevêem parâmetros de projeto para a otimização da performance desta técnica [46].

No reator de eletrocoagulação, a taxa de adição de coagulante é determinada pela cinética dos eletrodos. As reações nos eletrodos são heterogêneas e acontecem na região interfacial entre os eletrodos e a solução. Existem gradientes de potencial e concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Assim a espécie química a ser reduzida ou oxidada deve ser transportada desde o seio até a superfície do eletrodo, portanto, nos extremos; as reações químicas são limitadas pela transferência de carga ou transferência de massa (processo de transferência de massa), antes que a transferência de elétrons aconteça na superfície. Em muitos casos práticos tanto a transferência de massa como carga são relevantes na determinação da taxa de reação.

A tensão da eletrólise é fortemente dependente da densidade de corrente, da condutividade do efluente, da distância entre os eletrodos e o estado da superfície dos eletrodos. O sobrepotencial é uma medida do grau de polarização, isto é, o desvio do valor de equilíbrio do eletrodo ( $E_0$ ), (equação 3-1)

$$\eta = E - E_0 \quad (3-1)$$

sendo:

$$\begin{aligned} E &= \text{potencial suministrado a célula.} \\ E_0 &= \text{potencial de equilíbrio.} \end{aligned}$$

Um modelo envolvendo termos de sobrepotencial de ativação, sobrepotencial de concentração e a queda ôhmica, pela resistência da solução, foi proposto por Vik et al. [38], mas este modelo não prediz diretamente a voltagem da eletrólise, já que contém termos não conhecidos tais como: sobrepotencial de ativação e sobrepotencial de concentração.

Quando a corrente passa através de um reator eletroquímico, tem que superar a diferença de potencial de equilíbrio, sobrepotencial no anodo, sobrepotencial no catodo e queda de potencial ôhmico pela solução. O sobrepotencial no anodo inclui sobrepotencial de ativação e sobrepotencial de concentração, além de um possível potencial de passivação, como resultado do filme impermeável na superfície do anodo, entretanto, o sobrepotencial no catodo é principalmente composto de sobrepotencial de ativação e sobrepotencial de concentração. Análises teóricas e experimentais demonstraram que o pH da água e taxa de fluxo tem pouco efeito na voltagem da eletrólise no processo de eletrocoagulação [47].

A equação abaixo consiste na expressão matemática que traduz as contribuições dos superpotenciais na formação do potencial entre os eletrodos.

$$U_0 = E_0 + \eta_{a,a} + \eta_{a,c} + \eta_{p,a} + |\eta_{c,a}| + |\eta_{c,c}| + \frac{d_e}{k} \cdot \delta \quad (3-2)$$

sendo:

$$\begin{aligned} U_0 &= \text{Potencial aplicado ao sistema, V.} \\ E_0 &= \text{potencial de equilíbrio.} \\ \eta_{a,a} &= \text{sobrepotencial de ativação no anodo, V.} \\ \eta_{a,c} &= \text{sobrepotencial de ativação no catodo, V.} \\ \eta_{p,a} &= \text{sobrepotencial de passivação no anodo, V.} \\ |\eta_{c,a}| &= \text{sobrepotencial de concentração no anodo, V.} \\ |\eta_{c,c}| &= \text{sobrepotencial de concentração no catodo, V.} \\ d_e &= \text{distância entre os eletrodos, m.} \\ k &= \text{condutividade, mho/m.} \\ \delta &= \text{densidade de corrente, A/m}^2. \end{aligned}$$

Na figura 3.1 mostra-se a variação de concentração dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  perto do anodo. A concentração de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  perto do anodo é relativamente baixa e podem ser desprezados. A corrente total no circuito é composto principalmente pela migração e difusão do cátion  $\text{Al}^{3+}$ .

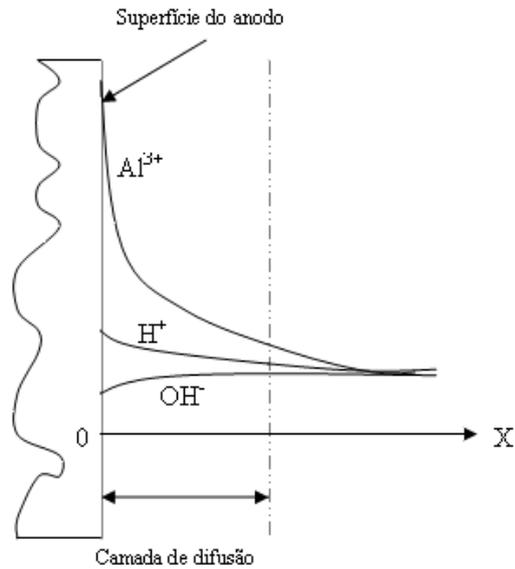


Figura 3.1: Mudança na concentração de  $Al^{3+}$ ,  $H^+$  e  $OH^-$  perto do anodo.[48]

Na figura 3.2 mostra-se a variação da concentração de  $H^+$  e  $OH^-$  perto do catodo, já que  $H^+$  é reduzido para produzir gás hidrogênio, o valor de pH perto do catodo é alcalino, mesmo que o seio da solução seja ácido. A concentração de  $OH^-$  perto do catodo é maior que  $H^+$ , assim, a corrente é influenciada pela difusão e migração de  $OH^-$ .

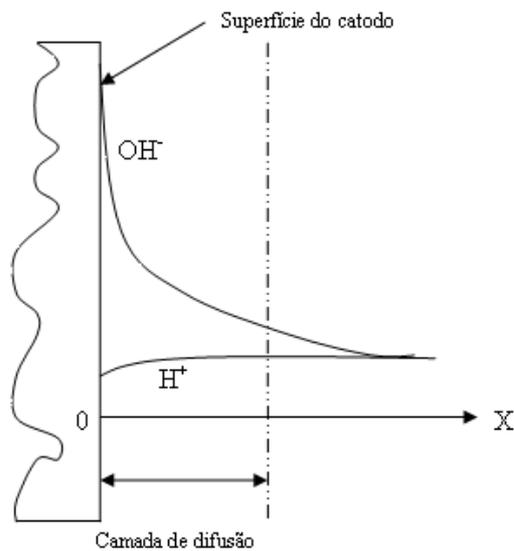


Figura 3.2: Mudança da concentração de ions  $H^+$  e  $OH^-$  perto do catodo.[48]

### 3.1.1

#### Densidade de Corrente

Este item controla a taxa de produção do agente coagulante, das bolhas geradas e o tamanho delas.

Pode ser calculado pela equação:

$$\delta = \frac{I}{A_{anodo}} \quad (3-3)$$

sendo :

$\delta$  = densidade de corrente, A/m<sup>2</sup>.

$I$  = corrente elétrica, A.

$A_{anodo}$  = área total dos anodos, m<sup>2</sup>.

Um aumento na densidade de corrente promove uma maior dissolução dos eletrodos formando assim, uma maior quantidade de agente coagulante e concomitantemente, maior geração de gases de hidrogênio e de oxigênio, o que acarreta no maior transporte do material coagulado. Também há um aumento mais acentuado no valor do pH [3].

Outro item que é afetado pela densidade de corrente é o diâmetro das bolhas, que aumenta à medida que uma maior densidade de corrente é aplicada no sistema. Também se pode esperar, ao trabalhar com valores maiores de densidade de corrente um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando num maior custo de operação.

Entretanto, valores muito altos (acima de o valor ótimo) não são produtivos para o sistema, pois o excesso na quantidade de bolhas geradas na célula eletrolítica conduz à coalescência entre elas e não à agregação com os contaminantes, reduzindo assim a eficiência de remoção [49]. O fenômeno da coalescência, que é o aumento do tamanho das bolhas por incorporação das menores, é favorecida por:

- Presença de bolhas com diferentes diâmetros, quando as maiores incorporam as menores pela maior velocidade de ascensão das primeiras.
- Agitação muito violenta, pois isto prejudica a flotação do efluente.
- Presença de grandes superfícies em contato com as fases líquida/gás, pois nelas se depositam as microbolhas que coalescem mais facilmente [50].

### 3.1.2

#### Material de Eletrodo

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Para o tratamento da água potável, ele deve ser atóxico, ter baixo custo e estar facilmente disponível [50].

Porém, geralmente o eletrodo de ferro apresenta a desvantagem de o efluente ficar com uma cor residual verde ou amarela bastante forte, durante e após o tratamento. Esta coloração é proveniente dos íons  $Fe^{2+}$  (cor verde) e  $Fe^{3+}$  (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável não apresentando coloração residual.

No trabalho apresentado por Kobya et al. [30], quando testados sob as mesmas condições, os resultados para DQO, turbidez e sólidos suspensos foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro. Esta preferência também foi verificada pelos autores Chen et al. [19]. Entretanto, ao comparar a remoção do arsênico com eletrodos de ferro e alumínio, Kumar et al. [50] verificaram que o eletrodo de ferro era melhor, pois este apresentava 99% de remoção contra 37% para alumínio. Esta diferença foi atribuída à capacidade de adsorção do  $Al(OH)_3$  para  $As^{3+}$  por ser muito menor que a do  $Fe(OH)_3$ .

O alumínio é o anodo de sacrifício mais frequentemente usado num reator de eletrocoagulação. O cátion de alumínio pode atuar de várias maneiras (dependendo das propriedades do poluente, pH e concentração da solução), podendo interagir diretamente com o poluente, hidrolisar para formar um complexo hidróxi-alumínio ou formar precipitado. Assim a especiação do cátion é vital para a compreensão do todo o processo .

É sabido que no processo da Eletrocoagulação as principais reações que acontecem no eletrodo de alumínio durante a eletrólise são:

Anodo



Catodo

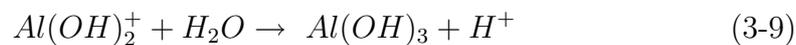
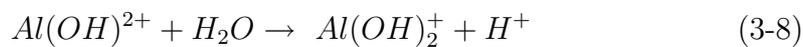
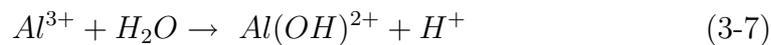


De acordo com muitos autores [19, 46, 51, 52] quando o potencial de anodo é suficientemente alto, as reações secundárias podem acontecer, gerando

oxigênio (reação 3-6).



Os íons de alumínio ( $Al^{3+}$ ) produzidos por dissolução eletrolítica no anodo (equação 3-4) têm imediatamente reações espontâneas de hidrólise, gerando várias espécies monoméricas de acordo com a seguinte seqüência (As moléculas coordenadas de água foram omitidas ).



Reações de hidrólise (reações 3-7 até 3-9) fazem a vizinhança de anodo ácida, contrariamente a geração de hidrogênio no catodo (equação 3-5) faz a vizinhança do catodo alcalina. O produto catiônico hidrolisado de alumínio pode reagir com íons  $OH^-$  para converter-se finalmente em amorfos  $Al(OH)_{3(s)}$  de acordo com a cinética da precipitação.

A geração de espécies de Al no processo de EC é geralmente explicada em termos de dois principais mecanismos: neutralização de cargas dos colóides negativamente carregados, por produtos catiônicos hidrolisados, e a incorporação de impurezas no precipitado amorfo (floculação por varredura). A importância relativa destes mecanismos depende fortemente do pH e da dosagem de coagulante.

Cañizares et al. [3] fizeram estudos num processo contínuo de Eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, e observou que fora da faixa de pH 5-9 não se produz quebra da emulsão e conseqüentemente nenhuma diminuição da DQO, dentro desta faixa se obtém remoção de até 80%. As espécies predominantes nestas condições, (pH = 5-9) são cátions poliméricos de hidro-alumínio (especialmente o tricamer) e o precipitado amorfo de hidróxido de alumínio. A superfície destes últimos pode estar carregada positiva ou negativamente pela adsorção de íons da solução.

Fora desta faixa de pH (5-9) as espécies que promovem a desestabilização, são os íons monoméricos de hidróxido-alumínio, que incluem cátion tais como:  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$  na faixa ácida e anion tais como:  $Al(OH)_4^-$  na faixa

alcalina já que a união das gotículas de óleo acontece para mais de uma ao mesmo tempo (bridging flocculation). É claro que isso não é promovido pelas espécies monoméricas e, conseqüentemente, só cátions poliméricos de hidróxi-alumínio ou precipitados carregados, podem promover a quebra da emulsão. Cada espécie iônica monomérica de alumínio pode atuar só para uma gotícula. Entretanto, o tamanho dos poros poliméricos e especialmente dos precipitados podem atuar sobre mais de uma gotícula.

As espécies de alumínio presentes durante a faixa de pH são apresentadas na figura 3.3 e é chamado de diagrama de distribuição das espécies de alumínio presentes durante a hidrólise, a qual é dependente da concentração total de alumínio e pH.

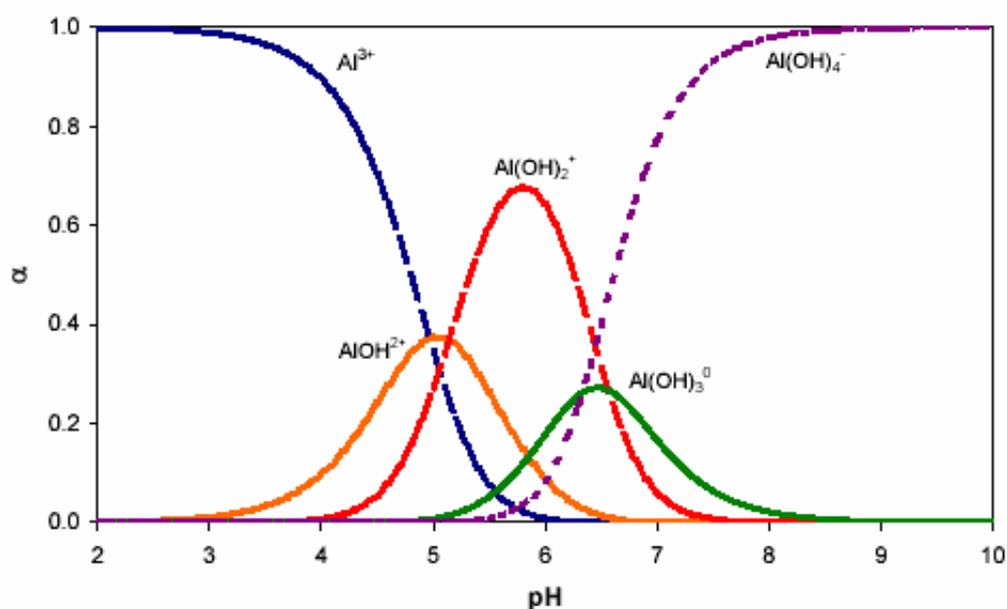


Figura 3.3: Diagrama de distribuição para Al-H<sub>2</sub>O considerando só espécies mononucleares [53].

O diagrama de Pourbaix para o alumínio é apresentado na figura 3.4 feito no HSC, e é importante na determinação da região de predominância das espécies presentes.

Por outro lado, para o caso de os eletrodos serem de ferro, a oxidação produz hidróxido de ferro, e são propostos dois mecanismos para a produção deste hidróxido metálico [54].

Mecanismo 1.

Anodo.

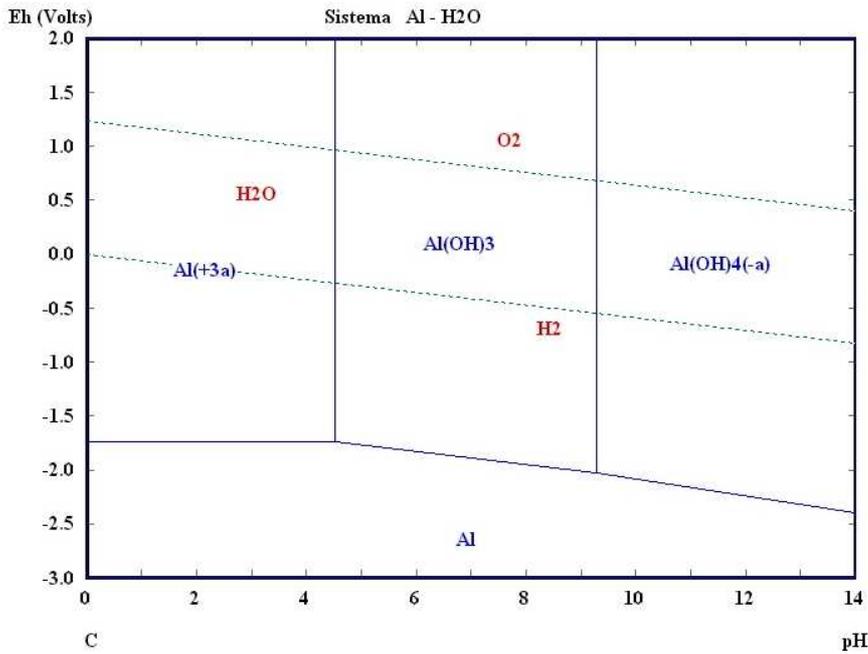
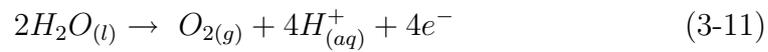
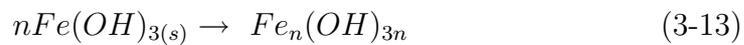
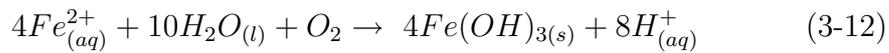


Figura 3.4: Diagrama de Pourbaix para Al-H<sub>2</sub>O, 25 °C



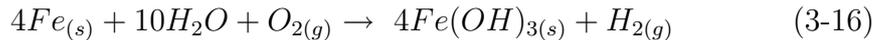
A espécie gerada e o oxigênio dissolvido na solução reagem para formar o Fe(OH)<sub>3</sub>.



Catodo

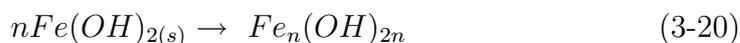
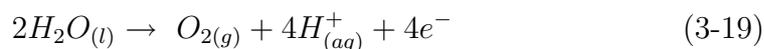


Global:



Mecanismo 2

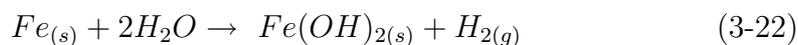
Anodo



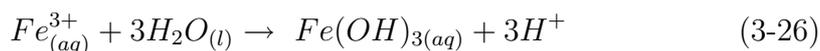
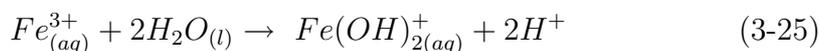
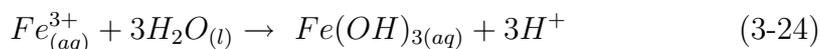
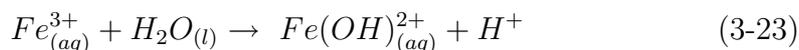
Catodo



Global



Os íons  $Fe^{3+}$  podem sofrer hidrólise e, dependendo do pH da solução, as espécies  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$  podem estar presentes em condições ácidas [55]. As reações envolvidas são:



Sob condições alcalinas,  $Fe(OH)_6^-$  e  $Fe(OH)_4^-$  podem estar presentes [56]. Os diagramas de solubilidade do Fe (II) e do Fe (III) constam na Figura 3.6.

Outra apresentação das reações segundo a faixa de pH é :

Para  $pH < 4$ .

Anodo:



Catodo:

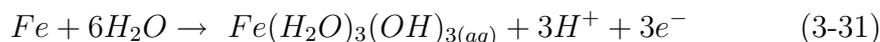
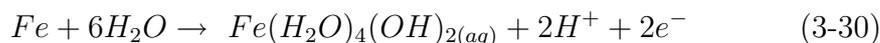


A eletroquímica é dependente da termodinâmica e cinética. A eletrocoagulação é considerada como um acelerado processo de corrosão. A taxa de reação dependerá da geração de  $H_2$ . Esta reação acontecerá rápido ou lentamente para valores de pH baixos (ácidos fortes). Para um ácido fraco a taxa vai depender do valor de pKa do ácido. O  $Fe^{2+}$  e/ou  $Fe^{3+}$  pode reagir com o ânion associado ao ácido.

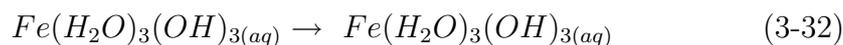
Para  $4 < \text{pH} < 7$

Anodo

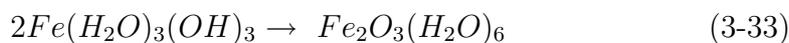
Reações :3-27 e 3-28



Inicia a precipitação do hidróxido de Fe (III) (flóculos de cor amarelo)



Ferrugem também pode formar.



Catodo:

Reação 3-29



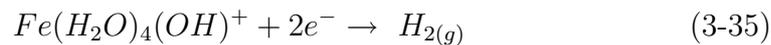
Tem-se maior geração de hidrogênio mas a  $[H^+]$  vem da hidrólise do ferro e do ácido fraco.

Para  $6 < \text{pH} < 9$ .

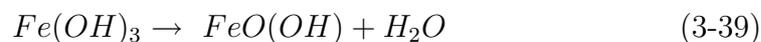
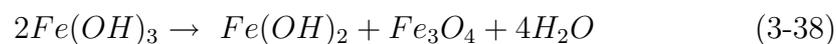
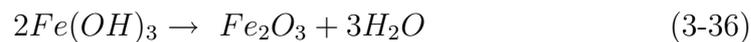
Anodo

Reações: 3-27 e 3-28.

Continua a precipitação de hidróxido de Fe(III) e também pode ocorrer a precipitação de Fe(II), apresentando um floculo de cor verde .



O pH da mínima solubilidade de  $Fe(OH)_n$  fica na faixa de 7-8 , os floculos são formados pela polimerização dos oxihidróxidos de ferro. A formação de ferrugem (hidróxidos desidratados) acontece como segue Praga et al. [45]:

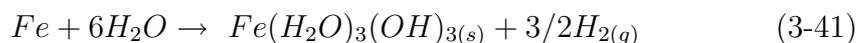


Catodo.

reação: 3-29.

Tem-se uma maior geração de  $H_2$ , mas o  $H^+$  vem da hidrólise de ferro e ácidos fracos.

As reações globais são:



As condições através da célula não são constantes; as concentrações das espécies e pH estão mudando. O processo parece acontecer numa região paralela à linha de geração de hidrogênio e à direção de mudança segunda a linha mostrado no diagrama de Pourbaix, figura 3.5. A predominância de hidróxidos de Fe (III) em quase toda a faixa de pH pode-se apreciar no diagrama 3.6 o qual indica ser a principal espécie atuante na remoção do óleo.

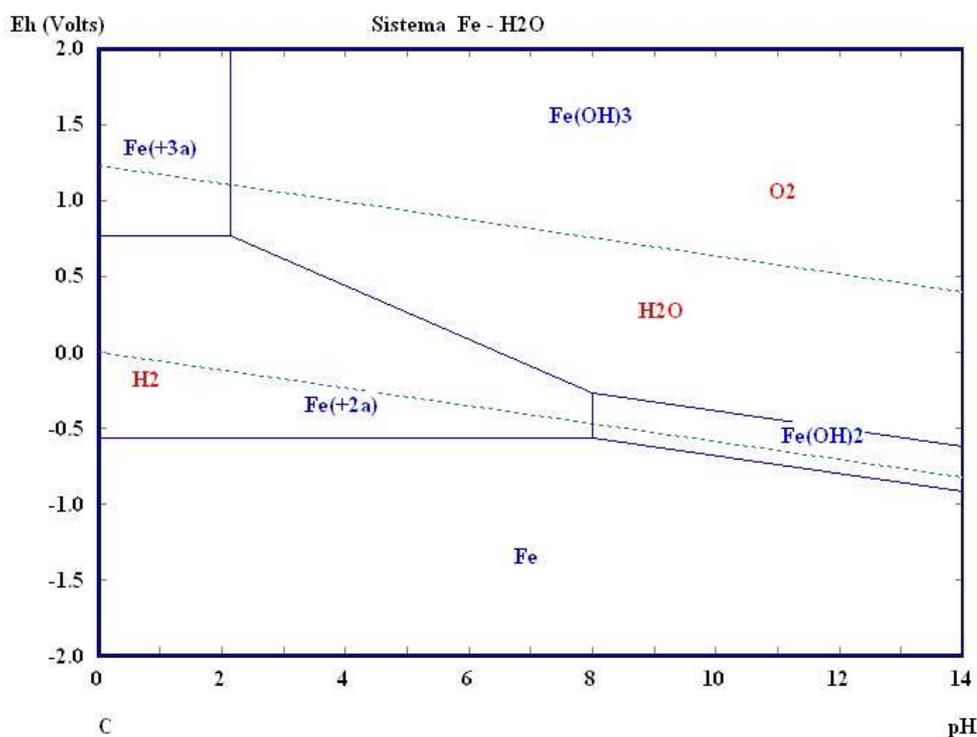


Figura 3.5: Diagrama de Pourbaix para Fe-H<sub>2</sub>O [3].

### 3.1.3

#### Consumo de Eletrodos

Conforme a Lei de Faraday, que está intimamente ligada à eletrocoagulação, a massa do eletrodo consumida está diretamente relacionada com a corrente aplicada e é definida matematicamente pela equação [49, 57]:

$$m_{el} = \frac{I.t.M}{F.z} \quad (3-42)$$

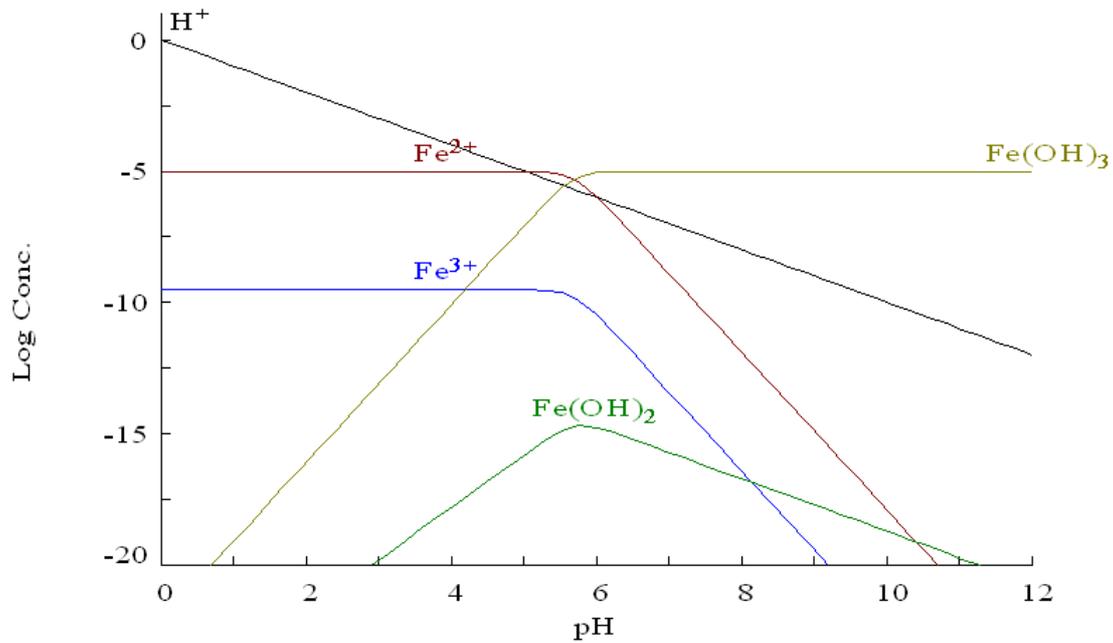


Figura 3.6: Diagrama logC-pH para Fe-H<sub>2</sub>O

sendo:

$m_{ele}$  = Quantidade máxima do eletrodo consumida, g.

$I$  = Corrente aplicada, A.

$t$  = Tempo de aplicação da corrente, s.

$M$  = Massa molar do elemento predominante no eletrodo, g/mol.

$z$  = Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo.

$F$  = Constante de Faraday, 96,500 C/mol.

Embora esta quantidade calculada seja um valor teórico, geralmente há boa concordância com o valor determinado experimentalmente. Entretanto podem ser detectados erros se a geometria do conjunto de eletrodos não for adequadamente determinada e se o reator não estiver operando próximo à sua condição ótima [55].

### 3.1.4

#### Arranjo de eletrodos

Dentre as várias geometrias possíveis para a configuração dos eletrodos, as mais utilizadas são:

Os eletrodos monopolares conectados em paralelo, como mostra-se na figura 3.7 (a), os anodos e catodos estão conectados em paralelo, a corrente é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência das células individuais. Assim uma baixa diferença de potencial é requerida numa conexão deste tipo, quando é comparado com uma conexão em série.

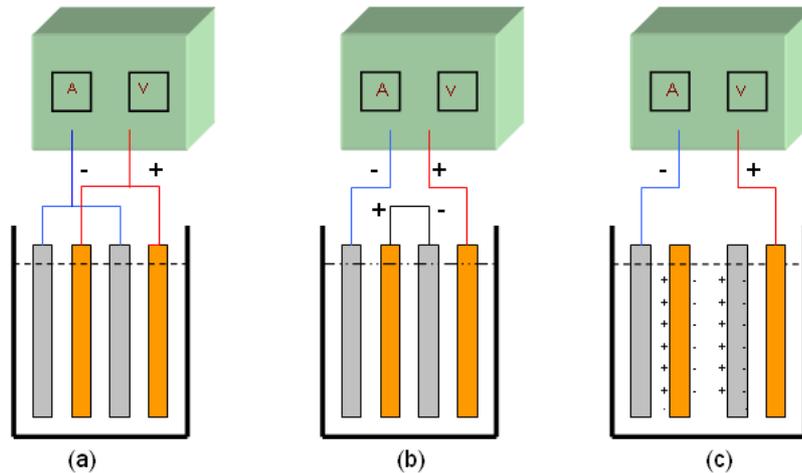


Figura 3.7: Arranjo de eletrodos, a) Sistema monopolar em paralelo, b) Sistema monopolar em série, c) Sistema bipolar em série.

Nos eletrodos monopolares conectados em série cada um dos eletrodos de sacrifício é internamente conectado com outro, já que o voltagem da célula se soma, figura 3.7 (b).

Os eletrodos bipolares conectados em série, pode-se ver na figura 3.7 (c), que este tipo de sistema não tem conexão elétrica entre os eletrodos. Apenas os eletrodos externos são conectados na fonte de tensão. Os eletrodos externos são monopolares e os internos são bipolares. Esta conexão é fácil de montar e tem um menor custo de manutenção durante a operação, mas a grande distância entre os eletrodos de alimentação de tensão pode produzir uma diminuição no fluxo de corrente na solução. (desviação nos eletrodos bipolares) [58].

Segundo Hemkemeier [59] & Mollah et al. [55], no arranjo em série, cuja resistência é maior do que no arranjo em paralelo, é necessária uma maior diferença de potencial para uma mesma corrente fluir em todos os eletrodos.

Já no arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre as placas e o conjunto dos eletrodos de sacrifício, conectando internamente com cada um, sem que haja contato com eletrodos de fora.

Na prática, outros fatores além do consumo específico de energia elétrica podem influenciar na seleção do melhor arranjo de eletrodos, a maior facilidade de conexão de múltiplos eletrodos é conseguida usando uma configuração bipolar, especialmente quando separações muito pequenas são requeridas para minimizar as perdas por potencial ôhmico em efluentes de baixa condutividade [58].

### 3.1.5 pH

A importância do pH na redução da DQO e turbidez já foi apreciada por Kobya et al. [30], na qual altas reduções da DQO são conseguidas num meio ácido para ambos tipos de eletrodos (Al e Fe). Assim, para altas reduções da turbidez, um meio ácido é preferível para o alumínio; e meio neutro para o ferro. Conforme explicado por Chen et al. [19] e por Daneshvar et al. [54] ocorre um aumento do pH quando seu valor inicial é baixo (até 7). Entretanto, quando este for superior a 9, a tendência é de haver uma diminuição durante o tratamento. Por apresentar este comportamento, a eletrocoagulação é classificada como uma técnica neutralizadora de pH. Porém, esta conduta não tem efeito significativo na eficiência de remoção dos contaminantes.

A mudança no pH durante o processo de tratamento depende do pH inicial da solução e do tipo de material do eletrodo. Henn [49], mostrou no caso de eletrodo de alumínio, que quando o pH inicial for inferior a 8, o pH final é maior que o inicial. E acima deste ponto, o pH final é menor.

Para eletrodos de ferro, o pH final é sempre maior que o inicial, porém, a diferença entre eles diminui quando o pH inicial for superior a 8.

### 3.1.6 Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos é uma variável importante quando se deseja otimizar os custos de operação da unidade. Por isso se recomenda, de acordo com Rezende & Crespilho [57], quando a condutividade do efluente for relativamente alta, utilizar maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor afastamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

De acordo com Den & Huang [60], ao testar um sistema de tratamento sob a mesma corrente elétrica, não houve diferença de eficiência de remoção para diferentes espaçamentos entre os eletrodos. Por isso, a distância entre eles é considerada apenas como um fator de otimização de custos, conforme explicado no início. Já os autores Modirshahla et al. [61] afirmaram, no seu trabalho, que com o aumento da distância entre os eletrodos, menos interações dos íons da solução com o coagulante formado irão ocorrer.

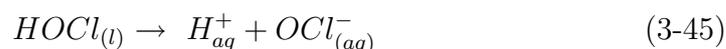
A diferença de conclusão entre os dois autores citados pode ser atribuída a uma possível divergência no valor da condutividade de cada efluente, pois caso ele tenha sido alto no primeiro trabalho (variação entre 100 e 140  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), realmente não haveria alteração na eficiência de remoção, pois mesmo com

uma maior distância entre os eletrodos, haveria uma condutividade mínima na solução que transportaria a corrente. Já no segundo trabalho, não houve citação do valor da condutividade do efluente. Entretanto, é legítimo supor que ela tenha sido inferior ao do outro estudo, pois aumentando a distância entre os eletrodos, as interações diminuiriam e não haveria uma condutividade mínima para assegurar o transporte da corrente elétrica. Portanto, para que não haja diferença de remoção com a alteração do espaçamento entre os eletrodos, a solução tratada deve ter um valor mínimo de condutividade elétrica.

### 3.1.7

#### Condutividade elétrica do efluente

A condutividade elétrica do efluente é uma variável que afeta a eficiência de corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica, além de ser importante no momento de otimizar os parâmetros do sistema, pois um alto valor de condutividade associado ao pequeno afastamento entre os eletrodos minimiza o consumo de energia, porém, não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes, como indicado no trabalho de Daneshvar et al. [54]. Quando a condutividade elétrica de um efluente for muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém isto conduz à oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons  $OCl^-$ , que são um forte oxidante capaz de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente. [62] As reações são [32]:



De acordo com Gao et al. [63] o consumo de energia não diminui significativamente quando a condutividade da solução for superior a 1,5 mS/cm.

#### 3.1.7.1

##### Passivação dos Eletrodos

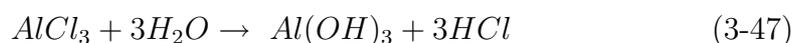
A eletrocoagulação requer a corrosão do alumínio ou ferro. O equilíbrio eletroquímico para os sistemas alumínio/ferro - água já foram apresentados nas figuras 3.4 e 3.5, assim as ótimas condições de corrosão de alumínio/ferro (condições de pH e potencial na qual o alumínio vai para a solução) são vistos nestes diagramas, Eh-pH. Neste contexto a Passivação reduz o desempenho da eletrocoagulação, inibindo a corrosão.

A Passivação dos eletrodos de alumínio tem sido amplamente observado e reconhecido como negativos na eficiência do reator [64, 65]. A formação desta camada inibidora, usualmente um óxido, sobre a superfície do eletrodo evita a dissolução do metal e a transferência de elétrons, limitando a presença de coagulante na solução. Quanto maior o tempo, mais a camada de passivação aumenta, reduzindo a eficiência do processo da eletrocoagulação.

Novikova et al. [64] pesquisaram numerosos métodos para a prevenção e/ou controle da passivação, incluindo a mudança da polaridade nos eletrodos, a adição de agentes inibidores e a limpeza hidro-mecânica dos eletrodos, concluindo que a maior eficiência foi alcançada com a limpeza periódica dos eletrodos.

A presença do íon cloro na solução também foi reportada decrescer a passivação e assim aumentar a eficiência do processo de remoção. [37, 64, 66–68]. Todos os autores concordam que a corrosão por picadura, por íon cloro na superfície do metal, é o responsável do aumento da eficiência. Alternativamente, Mameri et al. [35] propuseram um mecanismo da ação do íon cloro na redução da passivação (camada de óxido sobre o alumínio), como é mostrado nas equações 3-44, 3-45. Jiang [58] fez um estudo sob a Passivação e sugeriu que a Passivação anódica pode ser prevenida usando eletrodos de polaridade reversível, otimizando o desenho do reator e pela presença de íons cloro.

O trabalho de Mouedhen et al. [69] mostra que para quebrar o filme passivo anódico, e principalmente, reduzir a tensão no processo de eletrocoagulação, o eletrólito deve conter um mínimo de 60 ppm de íon  $\text{Cl}^-$ . O mecanismo exato pelo qual o cloro atua não é ainda inteiramente compreendido.



A corrente direta na tecnologia da EC (DCE) é inerente com a formação de uma capa impermeável de óxido no catodo assim como o desgaste de anodo, devido à oxidação. Isso produz perdas na eficiência na EC. Estas limitações da DCE podem ser minimizadas pela adição de eletrodos de sacrifício em paralelo na configuração da célula. Entretanto muitos preferem o uso da corrente alternada na Eletrocoagulação (ACE). Acredita-se que a energização cíclica retarda o mecanismo normal de ataque nos eletrodos melhorando favoravelmente a vida do eletrodo. Além disso, os campos elétricos no separador ACE não produzem transporte eletroforético das partículas carregadas devido

à frequente mudança da polaridade, induzindo interações dipolo-dipolo no sistema contendo espécies carregadas não esféricas. Conseqüentemente, campos elétricos de AC podem quebrar a estabilidade no balance dipolar das estruturas existentes no sistema, o que não é possível num separador DCE usando campos elétricos DC [70].

Finalmente, a presença de certos íons influencia no processo de coagulação. Neste contexto, os íons sulfato contrariamente aos íons monovalentes, tais como nitrato, ou cloro promovem marcadamente a precipitação de hidróxidos de alumínio pela redução das cargas dos produtos hidrolisados de alumínio. Assim, o sulfato atua como catalisador para a precipitação de hidróxido de alumínio e para a coagulação.

### 3.2

#### Projeto e operação do reator de Eletrocoagulação

A literatura não revela alguma aproximação sistemática no desenho e operação de um reator de Eletrocoagulação. Os desenhos reportados na escala de bancada, piloto e industrial, são reatores isolados dentro de unidades totalmente integradas nos sistemas de purificação de águas. A figura 3.8 resume uma variedade de reatores e condições de operação. Não existe um reator de eletrocoagulação dominante em uso, como exemplo temos os eletrodos usados que mudam no que diz respeito a material, desenho e modo de operação, tais como eletrodos de pratos simples, de anéis e pellets em camadas compactas. Do mesmo jeito, a operação do reator muda enormemente reportando densidades de corrente na faixa de 0,01 até 2000 A/m<sup>2</sup> [70].

O principal no desenvolvimento de uma tecnologia tem sido, geralmente, a remoção de um poluente particular e não a compreensão da eletrocoagulação no sentido geral. A maioria das pesquisas e publicações estão “centradas no poluente”, sendo uma solução para um particular problema, e uma desvantagem já que o conhecimento é limitado para um caso específico. Isto resultou em uma prova repetida da viabilidade do processo, mas não conveniente numa aplicação geral na remoção de poluentes. O último requer que a eletrocoagulação seja compreendida por meio de uma aproximação “centrada cientificamente”.

Os reatores de eletrocoagulação foram classificados como mostra a figura 3.8. A primeira distinção nos desenhos foi, a operação do reator no sistema de batelada ou contínuo; o segundo critério foi o tipo de (poluente) tecnologia usada na separação.

Reatores que ignoram os efeitos da flotação são chamados como processos de coagulação. Aqueles que integram à flotação no desenho são classificados

Tabela 3.1: Principais diferenças nos reatores de batelada e contínuos. [53]

Batelada	Contínuos
Volume constante	Alimentação constante
Mudança das concentrações com o tempo	Concentrações constantes com o tempo
Eficiência é dependente do tempo	Eficiência é dependente do tempo.
Operação dinâmica	Operação no estado estacionário
Boa mistura (composição uniforme)	A composição muda

como processos de coagulação e flotação. Se uma separação adicional não é requerida, isto é, a separação acontece in situ dentro do reator de eletrocoagulação, as referências são citadas na tabela 3.1.

As decisões de desenho são resumidas em:

- Operação de batelada ou contínua.
- Reatores de coagulação ou coagulação e flotação.

A maioria dos reatores de eletrocoagulação reportados na literatura são contínuos, tais reatores têm uma alimentação de poluente contínuo, com o sistema operando com condições pseudo estacionárias. A principal desvantagem de tal sistema é o requerimento fixo de coagulante. O processo de batelada tipicamente tem um volume fixo e as concentrações mudam com o tempo (com o proceder das reações).

Segundo Cañizares et al. [3], a desestabilização da emulsão O/A é favorecida na operação descontínua, devido à adição mais progressiva do coagulante, o qual promove a formação de pequenas partículas de precipitados de hidróxi-alumínio carregadas e a formação de espécies iônicas poliméricas.

Um parâmetro de desenho básico pode ser a área superficial do eletrodo relacionado ao volume do reator ( $SA/V$ ), o qual é uma medição superficial do subministro de coagulante e bolhas ao sistema (numa base volumétrica). A densidade de corrente, definida como a corrente por unidade ativa do eletrodo é outro parâmetro óbvio de escalonamento.

Alguns valores reportados na literatura para  $SA/V$  e densidade de corrente são apresentados na tabela 3.2, [70].

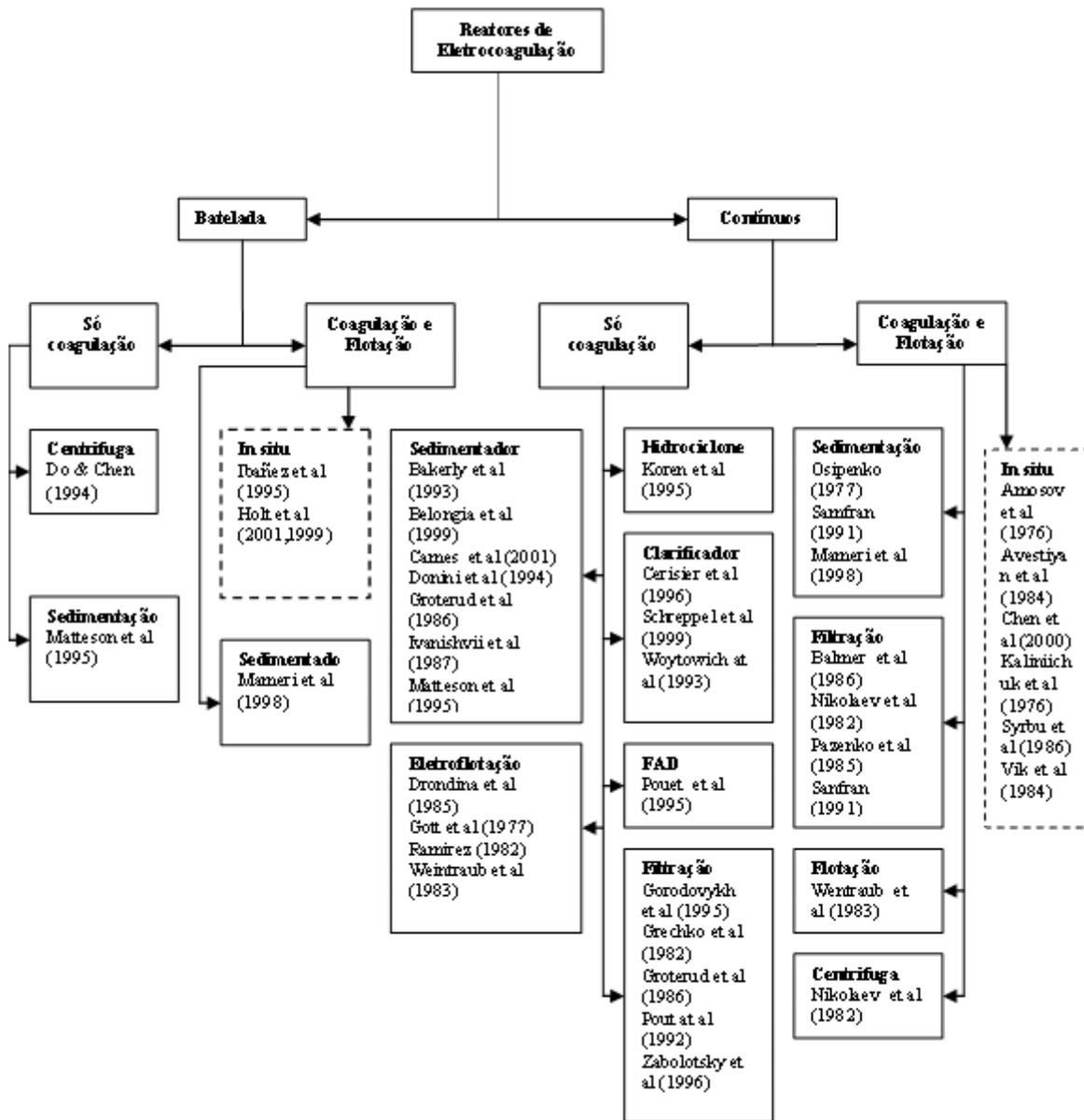


Figura 3.8: Classificação dos reatores de eletrocoagulação [53].

Tabela 3.2: Parâmetro SA/V ótimos, encontrados por diversos pesquisadores [53].

Referência	Densidade de Corrente(A/m <sup>2</sup> )	SA/V
Naneri et al (1998)	5 - 300	6.9 - 34.6
Osipenko and Pogorelyi(1977)	3.4 - 27	10,5
Holt et al. (2001)	8.3	18.8
Amosov et al (1976)	100	30,8
Novikova et al (1982)	80 - 130	42,5