

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Ela Leila del Socorro
Estrada de Sifuentes e aprovada pela Comissão
Nulfastrina em 06.03.92.

Amoras

ESTUDO DO TRATAMENTO ELETROLÍTICO DAS ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DE UMA INDÚSTRIA DE DOCES

Ela Leila del Socorro Estrada de Sifuentes.
M. Sc., Engenheira de Alimentos

Orientadora :
Profa. Dra. Iracema de Oliveira Moraes.†

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de
Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

I. Moraes

. Prof^a. Dra. Iracema de Oliveira Moraes.

Carlos Osamu Hokka

. Prof. Dr. Carlos Osamu Hokka.

Eugenio Foresti

. Prof. Dr. Eugênio Foresti.

Enny T. Martucci

. Prof^a. Dra. Enny T. Martucci.

Ranulfo Monte Alegre

. Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre.

Suplente

. Prof^a. Dra. Adilma Regina Pippa Scamparini.

Suplente

. Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho.

AGRADECIMENTOS

- À *Prof^a*. Dra. Iracema de Oliveira Moraes, pelas sugestões e estímulos dados durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho.
- Ao Prof. Wolfgang Wiendl pelo auxílio na elaboração de todo este trabalho.
- Aos amigos e colegas peruanos e brasileiros que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.
- À Companhia Campineira de Alimentos por ceder as amostras do efluente analisado.
- À Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, particularmente ao Departamento de Engenharia de Alimentos, por possibilitarem a realização deste trabalho.
- À Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM) pelas facilidades concedidas durante o período de execução desta tese.
- À Organização dos Estados Americanos (OEA) e à CAPES, pela concessão de Bolsas durante a execução deste trabalho.
- Ao Fundo de Apoio à Pesquisa da UNICAMP-FAP pelo auxílio financeiro ao projeto “Tratamento Eletrolítico de Esgotos Industriais”, processo N^o. 554/89.

- À Associação Brasileira de Indústrias de Alimentos (ABIA), pelo custeio da confecção desta tese.

**A minhas queridas filhas Leyla e Natalia pelas horas que nos roubou o
presente trabalho.**

A meus pais e irmãos com amor e gratidão.

RESUMO

Foram feitos experimentos para obter as melhores condições de tratamento das águas residuárias provenientes de uma indústria de doces, utilizando um processo eletrolítico.

Na caracterização do efluente constatou-se um elevado conteúdo de matéria orgânica expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO)(12350mg/l). Embora este resíduo industrial não seja tóxico, é fortemente poluente.

Fizeram-se experimentos com eletrodos de ferro, analisando a influência de diversos fatores (pH, grau de agitação, adição de eletrólitos, voltagem), na remoção da matéria orgânica.

Dos resultados obtidos, calculou-se o Coeficiente Aparente de remoção de matéria orgânica (K) para cada caso. O maior valor deste parâmetro foi obtido trabalhando nas seguintes condições : 10 volts (10V), no eletrodo de 11 placas verticais com amperagem de 9 amperes (9A).

De acordo com os experimentos usando voltagens diferentes, concluiu-se que a remoção de matéria orgânica expressa como DQO, realiza-se seguindo a relação :

$$C = C_o.e^{-KE}$$

Os resultados obtidos, no processo em batelada mostraram redução de 74 % de sólidos totais, 87 % de óleos, 68 % da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), 73.4 % da Demanda Química de Oxigênio (DQO), 95,5 % de P e, 66 % de N . No processo contínuo obtiveram-se menores percentagens de redução; porém o pH e a temperatura mantiveram-se nos valores permitidos pela legislação.

As condições ótimas de processamento foram :

- Voltagem : 10 V.
- Amperagem : 9A.
- pH : 7,0
- Agitação : 200 r.p.m.
- Tempo de processamento : 20 min.

SUMMARY

Experiments were made to obtain the best treatment conditions to process wastewater from candy industries.

During the characterization of the influent was determined a high content of organic matter expressed as Chemical Oxygen Demand (COD) (12350mg/l). From the other characteristics, it was concluded that this wastewater is not toxic but it is a strong pollutant.

An electrolytic process with iron electrodes was used to study the influence of some parameters (pH, agitation, electrolyte addition and voltage), on the organic material removal.

The Apparent Coefficient of organic material removal (K) was determined for each case. The optimum value was obtained using 10 volts in an iron electrode of 11 vertical sheets with an electric current of 9 amperes (9A). The correlation between these parameters was :

$$C = C_o.e^{-KE}$$

Final results show a reduction of : 74 % of total solids, 87 % of oils, 65 % of Biochemical Oxygen Demand (BOD), 73,4 % of Chemical Oxygen Demand (COD), 95,5 % of P and, 66 % of N . Continuous process obtained lower reductions, even though, the pH and temperature values were those accepted by legislation.

The optimum processing conditions were obtained in continuous system :

- Voltage : 10V.
- Current intensity : 9 A.

- pH : 7,0
- Agitation : 200 r.p.m.
- Processing time : 20 min.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO DO TRABALHO	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Águas Residuárias.	6
3.1.1	Generalidades.	6
3.1.2	Características.	9
3.2	Tratamento das Águas Residuárias.	12
3.2.1	Operações.	12
3.2.2	Classificação.	15
3.3	Processos Biológicos.	19
3.4	Processos Químicos	23
3.5	Processos Eletroquímicos	28
3.5.1	Eletrólise	30
3.5.2	Eletrocoagulação	40
3.5.3	Processo Eletrolítico de Tratamento de Águas Residuárias	54
4	MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1	Material	62
4.1.1	Água Residuária	62

4.1.2	Equipamentos para Eletrólise	62
4.1.3	Equipamentos de Tratamento	64
4.1.4	Material e Equipamentos Auxiliares	64
4.2	Metodologia	65
4.2.1	Caracterização das Águas Residuárias	65
4.2.2	Determinação dos Parâmetros no Processo	67
4.2.3	Determinação do Mecanismo de Remoção da Matéria Orgânica	71
4.2.4	Otimização do Processo	71
4.2.5	Caracterização da Espuma	72
4.3	Métodos Analíticos	72
4.3.1	Demanda Química de Oxigênio	72
4.3.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio	73
4.3.3	pH	73
4.3.4	Sólidos	73
4.3.5	Sólidos Sedimentáveis	73
4.3.6	Gorduras	74
4.3.7	Nitrogênio	74
4.3.8	Fosfatos	74
4.3.9	Ferro	74
4.3.10	Cloretos	74
4.3.11	Alcalinidade Potenciométrica	75
4.3.12	Estabilidade Relativa	75
4.3.13	Análise Microbiológica	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	Características das Águas Residuárias	76
5.2	Determinação dos Parâmetros do Processo	81

5.2.1	Determinação da Voltagem Otima	99
5.2.2	Análise do Mecanismo de Remoção	106
5.2.3	Otimização do Processo	113
5.3	Caracterização da Espuma	115
6	CONCLUSÕES	117
7	BIBLIOGRAFIA	119
8	APÊNDICE	129
8.1	Valores Médios	129
8.2	Método para mais de 30 amostras	129

Lista de Figuras

1. Relação : Grau de Purificação - Custo.	2
2. Reações Bioquímicas na Natureza.	8
3. Esquema do Circuito Eletroquímico da Reação.	29
4. Esquema da Ponte de Corrente Alternada para medir a Condutividade.	32
5. Condutividade Específica em Função da Concentração.	34
6. Variação da Condutividade Equivalente em Função da Diluição.	36
7. Etapas de uma Reação Global no Eletrodo.	40
8. Modelo Coloidal.	45
9. Sistema Elétrico.	63
10. Processo Descontínuo.	66
11. Processo Contínuo.	66
12. Sistema de Tratamento de Águas Residuárias da Companhia Campineira de Alimentos.	77
13. Relação entre Potencial Aplicado e Corrente Elétrica para determinação da Resistência Elétrica.	82

14. Variação da Resistência Elétrica da Água Residuária com o Número de Placas de Ferro e Adição de Eletrólitos.	84
15. Influência da Agitação na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	87
16. Influência da Agitação no valor do Coeficiente Aparente na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	88
17. Influência da Adição de Eletrólitos na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	90
18. Influência da Adição de Eletrólitos no valor do Coeficiente Aparente na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	91
19. Influência do pH na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	92
20. Influência do pH no Coeficiente Aparente na Remoção de Matéria Orgânica em Processo Descontínuo.	93
21. Diagrama de Estabilidade de Coagulação.	95
22. Variação da Resistência em Função do Número de Placas do Eletrodo.	96
23. Velocidade de Remoção de Matéria Orgânica em Função do Número de Placas do Eletrodo.	97
24. Remoção de Matéria Orgânica, como DQO em Relação à Energia.	98
25. Influência da Voltagem, realizando o Processo com o Eletrodo de Ferro de Duas Placas.	100

26. Influência da Voltagem, usando-se o Eletrodo de Ferro de Sete Placas.	101
27. Influência da Voltagem, usando-se o Eletrodo de Ferro de Onze Placas.	102
28. Remoção da DQO usando o Eletrodo de Ferro de Duas Placas.	103
29. Remoção da DQO usando o Eletrodo de Ferro de Sete Placas.	104
30. Remoção da DQO usando o Eletrodo de Ferro de Onze Placas.	105
31. Coeficiente Aparente em Relação à Voltagem usada em Processo Descontínuo.	107
32. Comportamento da DQO, pH e Temperatura (T) no Processo em Batelada, usando-se uma Voltagem de 5 Volts.	109
33. Comportamento da DQO, pH e Temperatura (T) no Processo em Batelada, usando-se uma Voltagem de 10 Volts.	110

Lista de Tabelas

1. Poluentes Comuns.	7
2. Composição Média do Esgoto Sanitário.	10
3. Composição Média de Despejos Industriais.	12
4. Características Físicas, Químicas e Biológicas.	13
5. Contaminantes Importantes.	14
6. Processos de Purificação.	15
7. Características das Águas Afetadas por Processos de Tratamentos Convencionais.	16
8. Eficiência do Processo, indicada como % de Remoção.	17
9. Substâncias Utilizadas como Precipitantes.	25
10. Programação da Amostragem Composta.	68
11. Preservação das Amostras.	68
12. Amostragem Simples.	78
13. Características do Efluente.	80
14. Influência da Área de Reação e da Adição de NaCl.	85
15. Influência da Agitação no Processo.	86
16. Influência da Variação do pH no Processo.	89
17. Influência da Área de Reação na Resistência	

Elétrica do Sistema (pH=7).	94
18. Influência da Voltagem no Processo.	106
19. Composição do Efluente Tratado.	111
20. Vazões de Alimentação no Processo Contínuo.	113
21. Processo Contínuo.	114
22. Análises Microbiológicas.	115
23. Caracterização da Espuma.	116

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A vida neste planeta depende da presença de um número de elementos distribuídos numa correta forma e em adequada concentração. Outros elementos não utilizados nos processos biológicos não devem estar presentes na biosfera ou, se presentes, só em muito baixas concentrações.

Quando estas condições não são cumpridas, a vida não é possível, ou é deteriorada. Portanto, é da maior importância entender a deterioração ambiental, assim como os fatores que a causam.

Não obstante estas considerações, eliminar uma forma de poluição pode criar outra forma nova : caso do lodo na maioria dos processos atualmente desenvolvidos. Por conseguinte, o planejamento e manejo do problema não é resolvido até que o depósito final do resíduo seja determinado.

Por outro lado, tendo em conta que entre o grau de purificação e o custo do tratamento existe uma relação exponencial (Fig. 1), que acompanhada dos possíveis efeitos colaterais aumenta o problema, a solução não consiste só em eliminar a poluição, mas também em tomar as medidas necessárias para o seu controle.

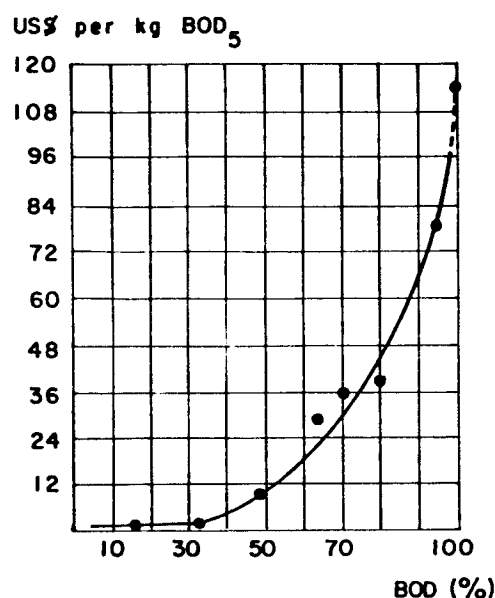


FIG. 1. RELAÇÃO : GRAU DE PURIFICAÇÃO - CUSTO [47].

Muitos problemas na poluição das águas naturais são atribuídos às águas residuárias domésticas e industriais. Cada tipo de indústria produz diferentes tipos de poluidores específicos que em pequenas quantidades, geralmente, não produzem problemas no ambiente; entretanto, em áreas onde há concentração de estabelecimentos industriais, normalmente, ocorrem problemas de grande envergadura resultantes da propriedade aditiva dos agentes contaminantes.

O crescimento das indústrias alimentícias produz um incremento, tanto nas descargas destas águas residuárias como na quantidade de substâncias químicas que entram nas correntes de águas superficiais. Modificações na forma de operar a fábrica e no processamento, são procedimentos que ajudam na conservação das águas e/ou previnem

uma grande poluição das águas residuárias.

Nas indústrias alimentícias, os resíduos líquidos constituem os mais sérios problemas, embora esses, geralmente não englobem em si, substâncias tóxicas ou nocivas. A magnitude do problema está relacionada ao grande volume que as mesmas liberam diariamente. Estes resíduos necessitam de tratamentos antes de serem lançados aos cursos naturais de água. O uso de tecnologias alternativas é essencial para reduzir a poluição a níveis não perigosos, porém, num planejamento a longo prazo deve-se incluir o controle da produção industrial.

Os tratamentos, que resultam na degradação de matéria orgânica a teores aceitáveis, consistem fundamentalmente em digestão aeróbia e anaeróbia por microrganismos comumente presentes na natureza. Apesar disto, métodos biológicos, largamente aplicados no tratamento de diversos tipos de despejos, geralmente são impraticáveis ou não garantem a necessária qualidade no tratamento de águas residuárias que contêm substâncias bio-resistentes.

Existem outras dificuldades nos processos biológicos que induzem à preferência para os processos físico-químicos :

- Dificuldade na remoção de impurezas orgânicas nos fluidos provenientes do tratamento secundário;
- Dificuldade na operação e controle dos processos biológicos, devido a variações na carga poluidora; falta de equipamentos com controle automático e operários treinados adequadamente;
- O tratamento biológico é relativamente lento;
- As estações para o tratamento são grandes e precisam de altos investimentos.

Nos últimos anos, diferentes métodos combinados de tratamentos biológicos e físico-químicos estão sendo desenvolvidos; entre eles, o tratamento físico-químico com adição

de substâncias químicas, os quais, com frequência envolvem o uso de grandes doses de aditivos causando a poluição secundária dos líquidos (devido ao incremento do conteúdo de sais).

Na atualidade estão sendo utilizados, preferencialmente, tratamentos com métodos físico-químicos. Estes métodos, na maioria dos casos permitem a recuperação de produtos valiosos, simplificam o fluxograma do processo, e proporcionam melhor controle nas operações.

Embora a vantagem econômica dos processos físico-químicos não tenha sido ainda bem esclarecida, o desenvolvimento e a implementação de métodos eletroquímicos, matéria de estudo do presente trabalho, manifestam-se como uma clara tendência de evolução da tecnologia do tratamento de águas residuárias.

Capítulo 2

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo básico desta pesquisa é a determinação dos parâmetros ótimos : voltagem, tempo de operação e pH, para o tratamento eletrolítico das águas residuárias de uma indústria de doces.

Os objetivos específicos serão os seguintes:

1. Determinação dos parâmetros ótimos no processo eletrolítico, com a finalidade de obter um efluente de qualidade comparativa à obtida num tratamento secundário.
2. Determinação do mecanismo de remoção da matéria orgânica no processo de eletrólise.
3. Otimização do tratamento num processo contínuo.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Águas Residuárias.

Águas residuárias da indústria alimentícia são poluentes quase que exclusivamente devido ao alto teor de matéria orgânica que possuem, matéria orgânica essa proveniente de perdas, que durante o processamento vão para o esgoto [10].

3.1.1 Generalidades.

Um poluente pode ser definido como qualquer material ou conjunto de condições que produzem uma tensão ou alteração desfavorável num organismo individual, numa população, comunidade ou ecossistema, além do ponto normalmente encontrado em condições ambientais normais [47].

A faixa de tolerância à tensão, depende em grau considerável do tipo de organismo e do tipo de poluente. Em geral os poluentes podem ser classificados em dois grupos :

1. agentes que são potencialmente danosos em uma ampla faixa de concentração.
2. agentes que tem um efeito deletério somente abaixo ou acima de determinada concentração.

A tabela 1, indica os maiores poluentes que podem ser encontrados, assim como o grau de tensão atual e futura que eles causam.

TABELA 1.- POLUENTES COMUNS [47].

Poluente	1981	2000-2030
Metais pesados	90	130
Resíduos reativos	35	120
Resíduos sólido	35	120
Pesticidas	30	130
Fertilizantes químicos	30	50
Monóxido de carbono	10	15
Resíduos orgânicos	20	40
Oxidantes fotoquímicos	15	20
Óxidos de nitrogênio	20	36
Lixo	20	40

O grau máximo de tensão ambiental é 225 e é obtido pela multiplicação dos valores dos seguintes fatores:

1. persistência (1 a 5).
2. influência geográfica (1 a 5).
3. complexidade de interações e efeitos (1 a 9).

Klein citado por Sax [80], classifica os diversos tipos de poluição dentro das categorias seguintes :

- químicos (compostos orgânicos e inorgânicos).
- físicos (temperatura, sólidos suspensos, radioatividade, cor).
- fisiológicos (sabores e aromas).

- biológicos (virus, bactérias, protozoários).

Cada comunidade produz resíduos poluentes, tanto líquidos quanto sólidos. A porção líquida - águas residuárias- é essencialmente a água que a comunidade elimina depois de ter sido usada em diversas atividades residenciais, comerciais e industriais [62].

A matéria orgânica contida nas águas residuárias é instável e decompõe-se rapidamente através de reações químicas e bioquímicas (Fig. 2) [22].

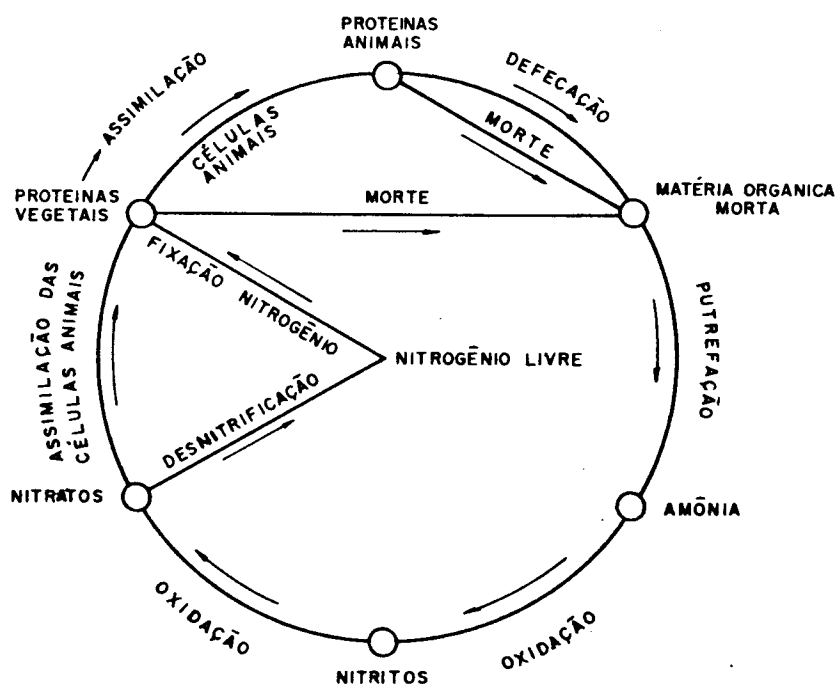


FIG. 2. REAÇÕES BIOQUÍMICAS NA NATUREZA [66].

No processo de decomposição aeróbia, o oxigênio livre é consumido com rapidez

pelas bactérias aeróbias ou facultativas. Em condições anaeróbias, inicia-se o processo de *putrefação* durante o qual os compostos orgânicos complexos são transformados em outros compostos mais simples; este processo é acompanhado do desprendimento de compostos voláteis como H_2S , CO_2 , metano, sendo que alguns produzem cheiro desagradável. A etapa final na decomposição é a oxidação, na qual são formados compostos estáveis, simples e não ofensivos, como os nitratos [66].

Além disso, as águas residuárias geralmente contêm numerosos microrganismos patogênicos causadores de diversas doenças. Por estas razões, a remoção, tratamento e disposição destes agentes poluentes não só é desejável como necessária numa sociedade industrializada [72].

3.1.2 Características.

A natureza e concentração dos contaminantes nas águas residuárias depende de sua origem.

Os líquidos residuários a serem esgotados podem ser assim classificados [8]:

1. Esgoto doméstico incluindo as águas negras e as águas de lavagem;
2. Águas residuárias das indústrias, também chamadas despejos ou resíduos líquidos industriais;
3. Águas de infiltração;
4. Águas pluviais.

Esgoto Doméstico.

É constituído por águas que contém matéria fecal e com elevado teor de matéria orgânica. A grande maioria destas águas contém aproximadamente 300 ppm de sólidos

suspensos e quase 500 ppm de matéria volátil. O maior componente dos sólidos suspensos é a celulose, sendo que uma grande percentagem da matéria orgânica está na forma de ácidos graxos, carboidratos e proteínas [10]. A tabela 2 mostra algumas características do esgoto sanitário.

TABELA 2.- COMPOSIÇÃO MÉDIA DO ESGOTO SANITÁRIO [66].

Características	
DBO	308,0 mg/l
Sólidos suspensos	295,0 mg/l
Temperatura	21,4°C
pH	6,8
Turbidez	400,0

Natureza dos Despejos Industriais.

Na indústria, de modo geral, a água pode ser uma matéria prima do processamento que entra na composição dos produtos acabados, ou ser utilizada como meio de transporte, como agente de limpeza, em sistemas de refrigeração ou como vapor na produção de energia [21].

Neste tipo de águas destacam-se :

1. águas residuárias orgânicas - provenientes de indústrias de gêneros alimentícios, indústrias têxteis, etc. Caracterizam-se pelo alto teor em matéria orgânica. Raramente contém organismos patogênicos.

2. águas residuárias tóxicas ou agressivas - provenientes de indústrias de metais, produtos químicos, etc. Podem ser responsáveis por ações corrosivas nas tubulações. Geralmente não hospedam organismos patogênicos.
3. águas residuárias inertes - provenientes de indústrias de cerâmica, lavagem de areias, etc. Podem ocasionar incrustações em canalizações de esgotos e poluição física de cursos de água.

Atualmente os poluentes industriais que mais preocupam são os orgânicos, especialmente os sintéticos e os metais pesados. A poluição por matéria orgânica vem crescendo muito, principalmente pela expansão das indústrias.

A quantidade e a concentração dos despejos de uma determinada indústria variam dentro de amplos limites, dependendo dos processos de fabricação empregados e dos métodos de controle dos despejos.

Segundo Braile e Cavalcanti [22], efluentes da indústria alimentícia contém alto teor de matéria orgânica, mas não são tóxicos. Características dos despejos de algumas indústrias alimentícias são apresentadas na tabela 3.

3.2 Tratamento das Águas Residuárias.

No planejamento do tratamento das águas residuárias o conhecimento das propriedades físicas e dos componentes químicos e biológicos, dos efluentes em estudo, é básico (Tabela 4).

Os contaminantes de maior interesse no tratamento destas águas, são mostradas na tabela 5 [22].

TABELA 3.- COMPOSIÇÃO MÉDIA DE DESPEJOS INDUSTRIAIS [22].

Indústria	DBO (mg/l)	Sólidos suspensos (mg/l)	pH
Conservas de milho	1770	688	7,1
Queijo	13700	4500	8,0
Usina de açúcar	726	1130	4,5
Cervejarias	1529	800	5,0 - 10,0
Matadouros	1000	820	6,5 - 8,4
Conservas de carnes	2720	4200	6,0 - 8,0

3.2.1 Operações.

Os sistemas de tratamento convencionais são planejados para a degradação e estabilização dos poluidores das águas residuárias.

Quando estes poluidores são descarregados nas correntes naturais, diversas alterações na qualidade da água ocorrem, dependendo da estação climática e da hidrografia do sistema.

O grau de poluição pode ser medido física, química e biologicamente, dependendo da natureza dos contaminantes.

Existe uma grande variedade de operações unitárias utilizadas para o tratamento das águas residuárias (Tabela 6) [74].

A tabela 7 apresenta as características das águas que são afetadas pelo uso de algumas operações unitárias convencionais.

TABELA 4.- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS. [38].

Características	Origem
Propriedades Físicas: Cor Aroma Sólidos Temperatura	Resíduos domésticos e industriais Águas industriais e em decomposição Erosão, infiltrações. Águas domésticas e industriais Resíduos domésticos e industriais
Constituintes químicos: Carboidratos Óleos e graxas Pesticidas Proteínas Alcalinidade Cloretos Metais pesados Nitrogênio pH Sólidos Compostos tóxicos	Águas domésticas, comerciais, industriais Águas domésticas e comerciais Águas Agrícolas Águas domésticas e industriais Resíduos domésticos, infiltrações Águas domésticas e industriais Águas industriais Águas domésticas Resíduos industriais Resíduos domésticos, industriais Resíduos industriais
Constituintes biológicos Animais Vegetais Protistas Víruses	Estações de tratamento de água Estações de tratamento Águas domésticas Águas domésticas

TABELA 5.- CONTAMINANTES IMPORTANTES [22].

Contaminantes	Razões
Sólidos suspensos	Podem prejudicar a fotossíntese e induzir a decomposição anaeróbia do lodo que pode precipitar
Substâncias orgânicas	Principalmente proteínas, carboidratos e óleos. Sua estabilização requer oxigênio e ocorre o desenvolvimento de condições sépticas.
Patogênicos	Transmitem doenças
Nutrientes	Principalmente nitrogênio e fósforo que em quantidades excessivas induzem o crescimento indesejável da vida aquática
Orgânicos refratários Metais pesados Sólidos inorgânicos	São muito difíceis de tratar convencionalmente Tem que ser removidos caso a água seja reusada Cálcio, sódio.

A análise de cada operação pode ser feita :

1. através do desenvolvimento de modelos matemáticos, ou
2. por meio da construção ou concepção de um modelo físico onde se produz a reação desejada.

O sistema global de tratamento, dependendo do tipo e qualidade da água residuária, pode fazer uso dos processos alternativos indicados , seja em forma seqüencial ou paralela [12].

Embora, o grau de purificação obtido por meio do uso combinado das operações possa ser muito elevado (Tabela 8), o projeto do processo depende basicamente das considerações econômicas e ambientais [87].

TABELA 6.- PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO. [74].

Físicos	Físico-químicos	Biológicos
Peneiramento	Adsorção	Tratamentos com
Sedimentação	Troca de íons	bacterias,
Flotação	Eletrodialise	leveduras, fungos
Centrifugação	Eletrólise	e outros micro e
Filtração	Osmose reversa	macrorganismos e
Evaporação	Destilação	vegetais.

3.2.2 Classificação.

Segundo Ramalho [74], os tratamentos dos resíduos orgânicos podem ser classificados em :

1. **Tratamentos Primários :** Têm como objetivo a eliminação dos sólidos suspensos, facilmente sedimentáveis. Operações como : peneiramento, sedimentação, precipitação e flotação, são consideradas como tratamentos primários. É possível eliminar entre 40 – 60% de sólidos ou 25 – 35% da Demanda Bioquímica de Oxigênio.
2. **Tratamentos Secundários :** Geralmente são conhecidos como Tratamentos Biológicos, e são aplicados essencialmente para a remoção da matéria orgânica dissolvida e em estado coloidal. Os métodos utilizados são diversos : lagoas aeradas, filtração por esgotamento, lodos ativados, etc.
3. **Tratamentos Terciários :** O objetivo destes tratamentos é a remoção de matéria coloidal por meio da aplicação de substâncias químicas: coagulação e floculação química. Não há remoção de sólidos dissolvidos, porém apresentam incremento de sólidos totais pela adição dos produtos químicos. Este tipo de tratamento é caro e precisa de equipamento especial.

TABELA 7.- CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS AFETADAS POR PROCESSOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS. [44].

Característica	Aeração	Sedimentação	Coagulação Filtração	Filtração lenta	Desinfecção
Bactéria	0	++	++++ 1	++++	++++
Cor	0	+++	++++	++	0
Turbidez	0	+++	++++	++++ 2	0
Odor	++++ 3	+	++	0	++++ 4-5
Dureza	+	0	--	0	0
Corrosividade	+++ 6 --- 7	0	-- 8	0	0
Fe e Mn	+++ 10	+ 9	++++ 9	++++ 9	0 11

Símbolos empregados :

Efeitos Favoráveis	Grau	Efeitos Adversos
++++	muitíssimo	----
+++	muito	---
++	pouco	--
+	ligeiramente	-
0	sem efeito	0

Observações:

(1) Um pouco irregularmente; (2) Porém os filtros sujam-se ou entopem muito depressa; (3) Exceção para os odores devidos a clorofenóis; (4) Supercloração seguida da descloração; (5) Cloração normal; (6) Pela remoção de CO_2 ; (7) Com a adição de Oxigênio; (8) A coagulação com Sulfato de Alumínio libera CO_2 ; (9) Após aeração; (10) Aeração seguida de uma unidade separadora; (11) Pode remover Ferro e ter efeito sobre a cor.

TABELA 8.- EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS, INDICADA COMO % DE REMOÇÃO [87].

Operação	DBO (20°C)	Sólidos suspensos	Bactéria	DQO
Peneiramento	5-10	2-20	10-20	5-10
Sedimentação	25-40	40-70	25-75	20-35
Precipitação Química	50-85	70-90	40-80	40-70
Lodo ativado	55-95	55-95	90-98	50-80
Filtração	50-95	50-92	90-95	50-80
Lagoas de estabilização	90-95	85-95	95-98	70-80
Cloração			98-99	

4. **Tratamentos Avançados :** São processos sofisticados posteriores ao tratamento secundário. Objetiva a remoção de poluidores específicos como íons metálicos, odores, aromas. Compreendem operações como: micropeneiramento, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise, adsorção. Em alguns casos, é necessário o pré-tratamento dos efluentes.

Muitos estudiosos dos processos de tratamento de águas residuárias [9] afirmam que apesar de vários métodos físicos, químicos e físico-químicos propostos como substitutivos, o tratamento biológico é o único meio comprovado de resolver economicamente o problema de redução de matéria orgânica a baixas concentrações.

Os lodos obtidos das unidades de operação necessitam também de tratamento antes de serem eliminados.

Disposição do Lodo.

O tratamento da maior parte de águas residuárias, produz uma quantidade considerável de lodo químico ou biológico cujos principais componentes são as substâncias minerais e/ou orgânicas que foram separadas durante o processo de tratamento. O seu

volume é tanto maior quanto mais avançado é o grau de tratamento utilizado, e sua disposição deve ser feita de uma maneira tal que a qualidade do meio ambiente não seja adversamente afetada [21].

Alguns autores [62] mencionam os muitos fatores que afetam a quantidade de lodo biológico, ou secundário, produzida. Para o sistema de lodos ativados de alta taxa, que remove de 70 a 80 % da DBO, a produção de lodo biológico será de 0,7 a 0,8 Kg de sólidos secos por Kg de DBO reduzida. Nos sistemas de aeração prolongada, a produção do lodo será mais baixa por causa do aumento da oxidação do material celular.

Por outra parte, um processo eletrolítico com adição de cal [29], produz uma quantidade de lodo equivalente a 0,5 - 1 % do afluente inicial tratado.

Hokka [42], no estudo cinético de tratamento de águas residuárias de abatedouro avícola, verificou que o comportamento destes lodos é bastante similar a suspensões de lodo ativado de sistemas de tratamento de esgoto doméstico.

Quando os despejos orgânicos são tratados por sistemas anaeróbios, a quantidade de lodo produzida é muito pequena, mas a qualidade do efluente final nunca pode ser comparada com a dos sistemas aeróbios. Sob o ponto de vista técnico, a propriedade mais importante do lodo é seu teor de água, muito relacionada com o seu armazenamento, transporte e disposição final. O aspecto, a cor e o cheiro já dão freqüentemente indícios sobre a condição do lodo. O lodo urbano fresco é acinzentado ou amarelado, contendo fragmentos facilmente reconhecíveis de resíduos domésticos; tem mau cheiro e seca com dificuldade. A água intersticial é turva e malcheirosa [44].

A seleção do melhor método de tratamento do lodo depende das características e volume a tratar [47].

Lodos provenientes de tratamento com processos químicos, geralmente, não podem ser digeridos. O lodo digerido é preto (devido a seu teor em sulfeto de ferro) e tem cheiro desagradável. Pode ser seco até a consistência de humus em uma semana, quando espa-

lhado sobre um leito de areia, em camada de 0,2 m de profundidade. A água intersticial é clara e se separa rapidamente dos grânulos de lodo preto. Com a digestão, o grau de estabilização do lodo é incrementado fazendo sua disposição mais fácil [35].

A secagem do lodo é uma etapa de tratamento previo à incineração [75]. A incineração é um meio efetivo, principalmente na disposição de despejos tóxicos, pois os seus constituintes são decompostos em formas não tóxicas ou são combinados com outras substâncias, minimizando os problemas de toxidez.

A incineração é um método caro pois muitos despejos tóxicos tem baixo poder calorífico, sendo necessário adicionar um combustível suplementar. Mais ainda, é indispensável investir em custosos equipamentos de limpeza de gas [90].

Gibs e Angelidis [35] encontraram significativas diferenças no conteúdo de metais entre os lodos digeridos e não digeridos. Os lodos não digeridos contem 1,5 vezes a mais de carbono orgânico; por sua vez, o lodo digerido anaerobiamente apresenta maior conteúdo de metais na fase oxidável. Os autores indicam a atividade microbiana e as reações físico-químicas ocorridas durante a digestão, como responsáveis por estas diferenças.

Há muita variação nos custos de tratamento de lodo e sua disposição, uma vez que a combinação dos processos é grande e os custos são influenciados por variáveis, tais como o preço do terreno, distâncias de transporte e, possíveis aplicações (agricultura).

3.3 Processos Biológicos.

São utilizados principalmente como sistemas de tratamento secundários, embora em algumas situações sejam aplicados como sistemas primários ou terciários. População microbiana e oxigênio são os fatores mais importantes na biodegradação e assimilação de resíduos orgânicos. Alguns microrganismos são aeróbios, outros facultativos e outros estritamente anaeróbios; a maioria são heterótrofos mas existem também autótrofos

[28].

Sistemas de tratamento como lagoas de estabilização facultativa e terciária, permitem a combinação dos processos de tratamento e, conseqüentemente, a combinação das reações de decomposição [62].

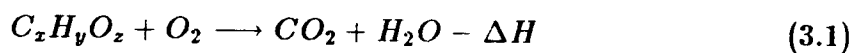
Em geral, não há uma espécie ou grupo de organismos responsáveis pelas complexas ações de biodegradação no sistema. Existem relações simbióticas e complementares entre os grupos de microrganismos e outra biota, precisando-se de um equilíbrio para encontrar a eficiência ótima. No processo, entre os microrganismos, os animais e plantas superiores realiza-se uma série de reações que estabilizam a matéria orgânica dos resíduos pela síntese de matéria celular e oxidação completa (respiração) até CO_2 e H_2O (ou H_nX) produzindo-se NH_3 (ou NH_4^+) a partir do nitrogênio orgânico. Bacterias como *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* realizam a nitrificação do NH_3 até NO_2^- e NO_3^- ; enquanto os heterótrofos denitrificantes, sob condições anaeróbias, reduzem estes compostos a N_2 [74].

Oxidação Biológica.

Pode-se considerar que a oxidação biológica dos resíduos orgânicos é realizada em três etapas [66] :

1. Uma intensa remoção inicial de matéria orgânica expressa como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) por adsorção, a qual é reservado na célula como fonte de energia.

Oxidação da matéria orgânica :



O grau de remoção depende do tipo de resíduo e das condições ecológicas do sistema.

2. Remoção de matéria orgânica expressa como Demanda Bioquímica de Oxigênio em proporção direta ao crescimento microbiano.

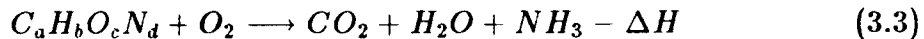
Síntese do material celular :



Parte da substância orgânica é usada na síntese celular , e parte é oxidada e armazenada como energia.

3. Oxidação do material celular através da respiração endógena.

Respiração endógena :



Degradação Anaeróbia

Em condições anaeróbias ocorrem dois processos básicos [28]:

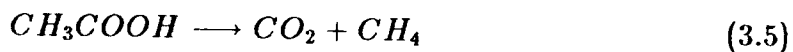
1. Uma hidrólise dos compostos complexos, produzida por enzimas extracelulares.

Fermentação ácida :



2. Gaseificação dos produtos obtidos na etapa anterior, obtendo-se CO_2 e CH_4 como os principais constituintes da fase gasosa.

Fermentação alcalina :

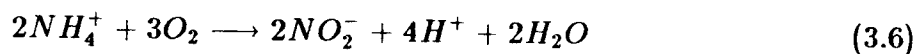


Nitrificação e Denitrificação

A eliminação de amônia e de nitrato é importante porque estes produtos são tóxicos tanto para o homem como para os animais.

O processo de nitrificação é realizado por microrganismos aeróbios autótrofos como *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* [75]. Estas bactérias transformam o NH_4^+ até NO_2^- e NO_3^- segundo as reações :

Nitrosomonas sp.

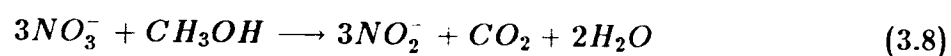


Nitrobacter sp.

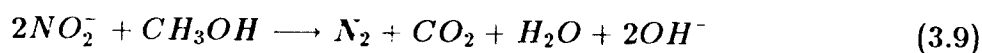


A denitrificação é realizada por heterótrofos anaeróbios segundo as reações :

Redução do Nitrato



Redução do Nitrito



Embora estas reações de degradação possam ocorrer, tanto no sistema aeróbio quanto no sistema anaeróbio, condições aeróbias produzem oxidação mais completa da matéria orgânica.

Através de um controle adequado das condições ambientais, quase todas as águas residuárias podem ser tratadas biologicamente [62].

Wiendl [88] comentou a importância de alguns dos principais parâmetros para o dimensionamento e consequente determinação dos custos das unidades de tratamento, dentre os parâmetros, o tempo de detenção dos esgotos.

Nos processos biológicos, puros ou associados a processos físico-químicos, esse tempo varia desde algumas horas até vários dias. A essa variação de tempo de detenção associam-se os custos de estruturas civis, de equipamentos eletromecânicos, mão de obra, etc. No entanto, os processos eletrolíticos exigem tempo de detenção de alguns minutos, e o custo de energia elétrica não é consideravelmente maior que os custos de muitos processos biológicos [88].

3.4 Processos Químicos

Muitas características consideradas convenientes nas águas residuárias, podem ser removidas pelo uso de produtos químicos cuja ação se faz sentir de diversas maneiras [10].

Nos processos de precipitação química, a remoção de matéria orgânica, especialmente impurezas finamente divididas em suspensão, é realizada essencialmente através

de reações químicas [83]. Porém, o tratamento químico pode ser feito visando, entre outras, as seguintes alterações :

- remoção das partículas em suspensão, obtida mediante produtos capazes de coagular colóides e de formar partículas floculantes dotadas de grande capacidade de adsorção.
- ajuste do pH da água, mediante o uso de álcalis ou de ácidos, a fim de que certas reações ou fenômenos se realizem.
- redução da corrosividade das águas residuárias.
- remoção de excesso de sais de cálcio e de magnésio, responsáveis pela dureza destas águas, por meio da adição de produtos capazes de se combinarem com os mesmos, formando compostos insolúveis.
- redução do teor de compostos presentes nas águas pela ação oxidante de certos produtos.
- controle de problemas de sabor e de odor por meio de produtos que, ou se combinam quimicamente com os agentes causadores do problema ou exercem uma ação de adsorção, removendo-os das águas.
- remoção ou controle de desenvolvimento de microrganismos mediante o uso de desinfetantes.
- adição ou remoção de fluor, a fim de que seu teor nas águas fique dentro dos limites em que sua ação é benéfica.

O grau de tratamento obtido depende da quantidade de produto químico usado, assim como do controle do processo. Metcalf e Eddy [62] indicam uma possível remoção

de 80 a 90 % do total de material suspenso, de 30 a 60 % da DQO, e de 80 a 90 % das bactérias, com aplicação da precipitação química onde os fenômenos de coagulação e precipitação são duas etapas importantes.

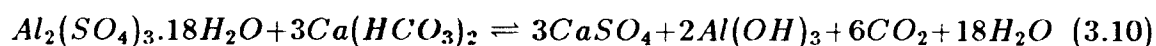
Os produtos químicos interagem com substâncias normalmente presentes nas águas residuárias, ou com outras substâncias adicionadas com esse propósito, apresentadas na tabela 9 [84].

TABELA 9.- SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS COMO PRECIPITANTES [84].

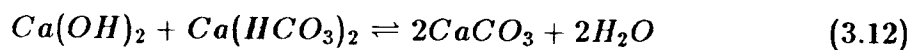
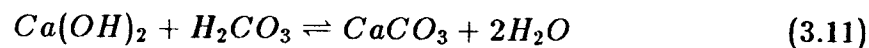
Produto	Fórmula	Peso Molecular
Sulfato de Alumínio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,70
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,00
Cal	$Ca(OH)_2$	56,00
Cloreto férrico	$FeCl_3$	162,10
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	400,00

Algumas das reações que explicam os princípios da clarificação são os seguintes [84,7]:

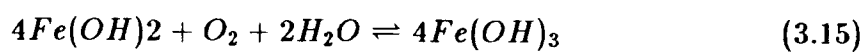
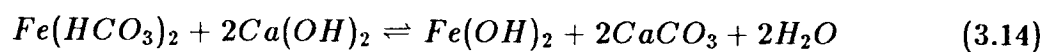
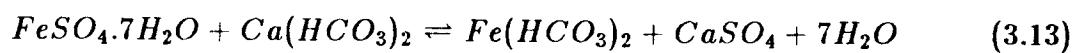
- Relativas a Sulfato de Alumínio :



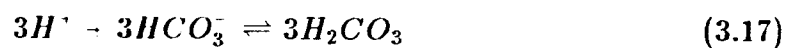
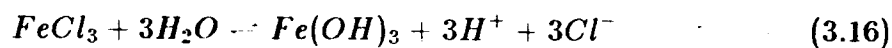
- Relativas ao Hidróxido de Cálcio :



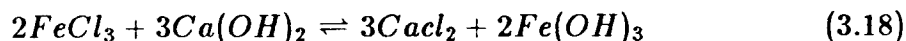
- Relativas ao Sulfato ferroso e Hidróxido de Cálcio :



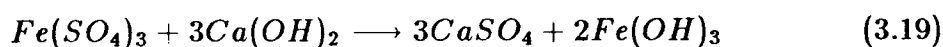
- Relativas ao Cloreto férrico:



- Relativas ao Cloreto férrico e Hidróxido de Cálcio :



- Relativas ao Sulfato férrico e Hidróxido de Cálcio :



Na realidade, a teoria das reações na precipitação química é muito complexa. As reações apresentadas explicam-na parcialmente, no entanto, estas não procedem necessariamente da maneira indicada. Amiúde elas são incompletas, e numerosas reações colaterais com outras substâncias presentes nas águas residuárias, podem ocorrer [44].

Na química dos colóides em solução ou suspensão aquosa, alguns autores [59,54] indicaram a influência de outros fatores, como a hidratação; porém, Mukerjee [64] concluiu que a formação dos hidratos em compostos com superfícies densamente carregadas não é importante devido ao efeito viscoelétrico.

Segundo Matijevic et alii [60], dependendo da concentração e do pH do meio, o Nitrato de Alumínio pode ora coagular ora estabilizar um colóide liofóbico em sua maior parte carregado negativamente. O ponto crítico da mudança depende principalmente das espécies hidrolizadas presentes na solução.

Embora a dosagem de coagulante normalmente utilizada na prática e os correspondentes valores de pH ocorram em regiões de supersaturação com respeito ao hidróxido metálico, isto não implica que a precipitação dessa espécie ocorra rapidamente, indicando que um certo grau de supersaturação deva ser atingido para que se tenha uma taxa elevada de precipitação, a qual irá depender da temperatura e concentração

dos colóides da suspensão. Na região localizada acima dessa supersaturação crítica há formação de um precipitado amorfo, capaz de envolver as impurezas da água e removê-las por sedimentação. Com baixa concentração de colóides, não há número suficiente de partículas para fornecer a oportunidade de contato em um tempo razoável.

Em estudos realizados utilizando Sulfato de Alumínio como coagulante, relações matemáticas foram obtidas [7]. O modelo matemático obtido indica que a redução de matéria suspensa nos flocos é influenciada em maior proporção pelo volume do floco.

Jameel [45], após analisar 12 produtos químicos, determinou que o cloreto ferroso ($FeCl_2$) foi o produto mais eficiente no controle de sulfetos nos esgotos públicos. O controle de H_2S e compostos relacionados com sulfetos e sulfatos, é de prioridade por razões de saúde.

É de grande importância considerar as desvantagens que os processos químicos apresentam, em comparação com processos físicos. A principal desvantagem consiste em que os processos químicos são processos cumulativos onde a adição de certas substâncias, para a remoção de impurezas, resulta num aumento de constituintes dissolvidos. Outra desvantagem é a alta dependência do custo dos produtos químicos em relação aos custos da energia.

3.5 Processos Eletroquímicos

Quando as águas residuárias são tratadas pela ação de uma corrente elétrica direta, acontece uma variedade de processos físico-químicos, químicos e eletroquímicos [55].

Os fenômenos físicos que acompanham as reações eletroquímicas diferenciam-se essencialmente dos fenômenos que acompanham os processos puramente químicos. Assim, para as reações eletroquímicas, a estrutura da superfície que separa o eletrodo e a solução desempenha um papel muito importante [27]. Possui também suma importância a orientação dos fluxos de oxidante e de redutor em direção à superfície dos eletrodos, e a dos

produtos da reação, dos eletrodos para a solução. A maior importância de todas estas diferenças consiste em que, no caso da aplicação do método eletroquímico, uma parte considerável da energia química da reação se transforma em energia elétrica, enquanto que em condições de volume constante toda a energia de uma reação química simples desprende-se em forma de calor [73].

Como mostra a fig. 3, a realização de uma reação eletroquímica requer um certo sistema em forma de **circuito eletroquímico** cujos elementos fundamentais são os eletrodos metálicos (ou de semicondutores), o condutor de segunda classe (solução, massa fundida ou um eletrólito sólido) e as superfícies de separação das fases (interfaces) : entre o metal e o eletrólito, entre dois metais distintos e entre dois eletrólitos distintos. As propriedades de todos estes elementos determinam a regularidade do fluxo da corrente no circuito eletroquímico, assim como a do equilíbrio eletroquímico [25].

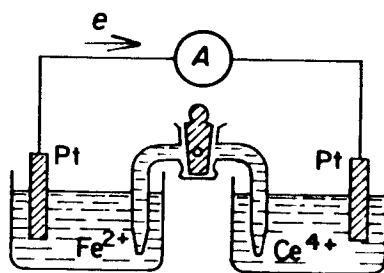


FIG. 3. ESQUEMA DO CIRCUITO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO [25].



A eletroquímica é um ramo da química que estuda as propriedades físico-químicas dos sistemas iônicos, assim como os processos e fenômenos que se observam nas superfícies de separação das fases com participação das partículas carregadas (eletrons ou íons).

Os objetivos principais dos processos eletroquímicos aplicados a águas residuárias que contêm diversas impurezas são [15,16,24,89,67]:

- remoção de impurezas orgânicas dissolvidas em forma de produtos não tóxicos e insolúveis como resultado da oxidação anódica e redução catódica destas substâncias.
- remoção de impurezas inorgânicas dissolvidas pela aplicação de eletrodialise.
- remoção de sólidos insolúveis finamente divididos e dispersados pelo uso de eletrocoagulação e do processo de eletroflotação.

3.5.1 Eletrólise

Quando se introduzem dois eletrodos na solução de um eletrólito e se aplica uma diferença de potencial suficiente, da ordem de alguns volts, nota-se a ocorrência de reações químicas nos eletrodos [34]. O processo da passagem da corrente por um condutor eletrolítico com todas as alterações químicas e migratórias associadas, denomina-se **eletrólise**.

O mecanismo deste processo resume-se em :

1. Os eletrons entram e saem da solução em consequência das alterações químicas que acontecem nos eletrodos, e
2. Os eletrons passam pela solução devido à migração iônica, entrando tantos quantos saem.

O eletrodo que aceita eletrons se chama ânodo, enquanto que o eletrodo que cede eletrons chama-se cátodo. Estes eletrodos são dois condutores que tem como função a introdução da fonte e do receptor de eletrons na solução [67].

Para classificar as reações que acontecem como resultado da carga que existe nos eletrodos, é conveniente diferenciar entre *eletrodos inertes*, normalmente formados por um condutor de platina, que servem só para transferir eletrons à solução ou retirá-los da mesma, e os *eletrodos reativos* que participam quimicamente na reação. O mais simples dos eletrodos reativos é um metal que pode contribuir à formação de íons metálicos ou à aceitação de íons metálicos procedentes da solução.

Os processos de transformação da substância nos eletrodos obedecem às **Leis de Faraday** :

1. A quantidade da substância que se deposita no eletrodo ao passar uma corrente continua através deste, é proporcional a intensidade da corrente e a duração de eletrólise.
2. Se a corrente elétrica que passa através do eletrodo for contínua, a massa da substância depositada será proporcional ao equivalente químico desta substância.

A reação química durante a eletrólise no ânodo não é sempre uma deposição iônica, as vezes é uma reação de oxidação tal como a passagem dos íons ferrosos a férricos. De forma similar, a reação no cátodo pode ser de redução como acontece com o iodo molecular que se transforma em íons iodo [67].

Condutividade Específica e Equivalente das Soluções de Eletrólitos

A condutividade elétrica da solução de eletrólito deve-se aos fluxos de migração dos íons presentes na solução dada. Para serem evitadas as complicações causadas pela difusão simultânea, ao se estudar a condutividade elétrica das soluções, o experimento

deve-se realizar de maneira a não criar um gradiente de potencial químico durante o movimento dos íons. Isso pode ser atingido utilizando-se corrente alternada. Ao ser aplicada sobre a solução uma diferença de potencial com uma corrente alternada, os íons oscilam perto de uma certa posição média e o grad $\mu_i = 0$ [25]. Geralmente a condutividade elétrica duma solução se determina por meio de uma ponte de corrente alternada (fig. 4), confrontando a resistência da célula eletroquímica R_{quim} com a da caixa de resistências R_c . Se a ponte se encontrar no estado de equilíbrio, ou seja, se não houver tensão alternada nos bornes do oscilógrafo O, cumprir-se-á a relação

$$R_{quim}/R_c = R_1/R_2 \quad (3.20)$$

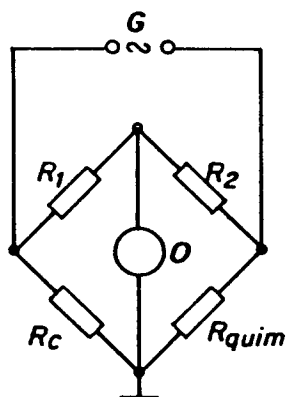


FIG. 4. ESQUEMA DA PONTE DE CORRENTE ALTERNADA PARA MEDIR A CONDUTIVIDADE [25].

Dados os valores de R_1, R_2 e R_c , é fácil determinar o valor da resistência R_{quim} .

Para se atingir o estado de equilíbrio da ponte, deve-se fazer variar a resistência da caixa R_c , se $R_1 = \text{const.}$ e $R_2 = \text{const.}$, ou fazer variar a relação R_1/R_2 (por meio da reocorda), se $R_c = \text{const.}$

Igualmente como para os condutores metálicos comuns, a resistência das soluções calcula-se por meio da fórmula

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.21)$$

onde :

ρ = resistência específica (Ohm.m).

l – comprimento do condutor (distância entre os eletrodos) (m).

A = área da secção transversal do condutor (para as soluções, a área dos eletrodos) (m^2).

$\frac{1}{\rho} = \chi$, é a condutividade específica ($Ohm^{-1} \times m^{-1} = \frac{S}{m}$)

$$\chi = \frac{l}{AR} \quad (3.22)$$

A condutividade específica da solução caracteriza a condutividade do volume da solução limitado por dois eletrodos de $1\ m^2$ cada um, paralelos, situados a 1 m de distância, um do outro .

Visto que a resistência a medir R_{quim} depende da geometria do sistema, das dimensões dos eletrodos e da distância entre eles, praticamente sempre se determina a constante da célula eletrolítica $\chi \cdot R_{quim} = \frac{l}{A}$, utilizando uma solução padrão com valor conhecido de χ .

A condutividade específica em função da concentração nas soluções aquosas de certos eletrólitos apresenta-se na fig. 5. Sendo c o número de moles numa unidade de volume, quando $c \rightarrow 0$, o valor de χ tende à condutividade específica da água pura que é aproximadamente igual a $10^{-5} \frac{S}{m}$ e se deve à presença de íons H_3O^+ e OH^- resultantes da dissociação da água : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. A medida que aumenta a concentração do eletrólito, χ primeiramente aumenta conforme o aumento do número de íons na solução. No entanto, quanto maior for a quantidade de íons na solução, mais intensamente manifestar-se-á a interação íon-íon. Esta última freia o movimento dos íons e a sua associação e é por isso que a dependência entre a condutividade específica e a concentração do eletrólito quase sempre atinge um máximo [25].

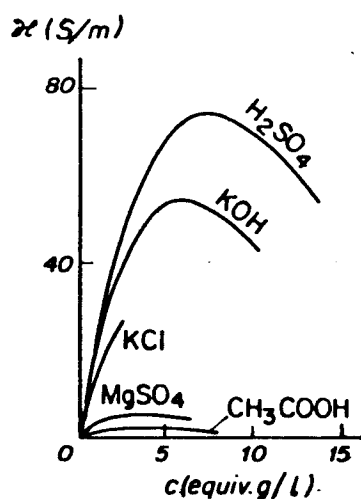


FIG. 5 CONDUTIVIDADE ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO [25].

Para por em relevo os efeitos da interação íon-íon, a condutividade específica χ relaciona-se com a concentração (C) :

$$\Lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C} \quad (3.23)$$

onde :

C - número de equivalente grama por litro (equiv.g . l⁻¹).

A grandeza Λ denomina-se **condutividade equivalente** e é a condutibilidade elétrica do volume do eletrólito que contenha 1 equivalente grama de substância dissolvida que se encontra entre dois eletrodos paralelos situados a 1 m de distância, um do outro.

A dimensão da condutividade equivalente é igual a $\frac{m^2}{Ohm \times equiv.g} = m^2 \times \frac{S}{equiv.g}$.

Quanto menor for a concentração da solução, maior parte do seu volume corresponderá a 1 equivalente grama e, por conseguinte, maior área de eletrodos será coberta pela solução. Deste modo, o aumento da *seção transversal* do condutor compensa a diminuição do número de portadores de corrente por unidade de solução que ocorre ao diluí-la. Por isso, se os fluxos de migração não dependessem da interação íon-íon, Λ ficaria constante em todas as concentrações. Nos sistemas reais, a condutividade equivalente depende da concentração, esta dependência manifestando-se tanto mais intensamente, quanto maior for a concentração da solução (Fig. 6).

Se $c \rightarrow 0$, a grandeza Λ tende a seu valor limite Λ° que corresponde à ausência da interação íon-íon. Nas soluções de eletrólitos fracos cuja interação íon-íon conduz à formação de moléculas neutras a concentrações de íons reduzidas, não se pode observar experimentalmente a aproximação de Λ ao valor máximo.

Na solução de eletrólito binário a corrente transporta-se por meio dos cátions e ânions. Por isso a densidade de corrente i em condições de grad $\mu_i = 0$, pode-se

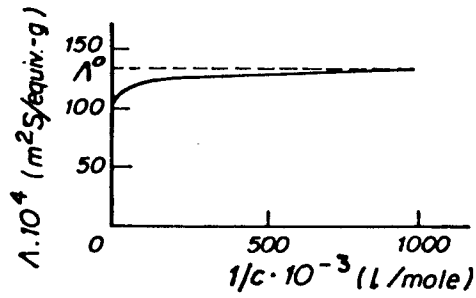


FIG. 6. VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EQUIVALENTE EM FUNÇÃO DA DILUIÇÃO. (PARA A SOLUÇÃO AQUOSA DE KCl) [25].

expressar assim :

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= z_+ e_o N_A \mathbf{j}_+ + z_- e_o N_A \mathbf{j}_- \\ &= -z_+ F u_+ c_+ \text{grad} \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad} \varphi \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde :

$\mathbf{i}$ - densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$).

e_o - carga eletrónica ($0.16022 \times 10^{-18} \text{ C}$).

N_A - Número de Avogadro ($6,022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$\mathbf{j}$ - fluxo dos íons ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$).

F - constante de Faraday ($96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

u - mobilidade iónica ($\text{m}^2\cdot\text{volts}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

$\text{grad } \varphi$ - gradiente de potencial (V).

z - carga de íons do eletrólito.

c - concentração molar (mol.m^{-3}).

Da equação da eletroneutralidade na solução de um eletrólito fraco se obtém $z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ \nu_+ c = \alpha |z_-| \nu_- c$, portanto, pode-se expressar i como :

$$i = -\alpha z_+ \nu_+ c F \text{ grad} \varphi (u_+ + u_-) \quad (3.25)$$

onde :

α - grau de dissociação do eletrólito.

ν - número de íons resultantes da dissociação de uma molécula.

Por outro lado, a densidade de corrente i pode ser expressa com base na lei de Ohm:

$$i = -\chi \text{ grad} \varphi = -z_+ c_+ \Lambda \text{ grad} \varphi \quad (3.26)$$

Das duas equações anteriores se chega à conclusão que

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (3.27)$$

onde as grandezas $\lambda_+ = F u_+$ e $\lambda_- = F u_-$ denominam-se **mobilidades dos íons**. Nas soluções de eletrólitos fortes, para os quais $\alpha = 1$, temos

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.28)$$

No caso de uma diluição infinita, quando $\alpha \longrightarrow 1$, ambas as equações anteriores transformam-se em

$$\Lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o \quad (3.29)$$

onde λ_+^o e λ_-^o são as mobilidades (ou condutividades) limite dos íons.

Estas equações descrevem a lei de Kohlrausch cuja essência consiste em que os cátions e os ânions transportam a corrente elétrica na solução de eletrólito independentemente uns dos outros [25].

Números de Transporte

Conforme Damaskin [25], da Lei de Kohlrausch deduz-se que a condutividade equivalente determina a soma de mobilidades do cátion e do ânion. Para achar a mobilidade de um íon isolado, é preciso conhecer os **números de transporte** que caracterizam a fração da corrente a transportar pelos cátions e ânions. Para um eletrólito binário :

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.30)$$

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.31)$$

onde :

t_+ e t_- - números de transporte do cátion e do ânion [63].

i_+ e i_- - íons positivos e negativos.

Se a solução contiver vários eletrólitos, o número de transporte do íon i -ésimo será igual a :

$$t_i = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_k |z_k| c_k \lambda_k} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\chi} \quad (3.32)$$

Fatores que afetam a velocidade de Reação.

Bard e Faulkner [11], considerando uma reação global no eletrodo (Fig. 7) tal como: $O + ne \longrightarrow R$, composta de uma serie de etapas que produzem a conversão de especies oxidadas dissolvidas (O) à forma reduzida (R) também em solução, indica que tal processo é governado pelos seguintes fatores :

1. Transferência de massa (i.e., do O desde a solução até a superfície do eletrodo).
2. Transferência do eletron à superfície do eletrodo.
3. Reações químicas anteriores ou posteriores à transferência do elétron. Estes podem ser processos homogêneos, tais como dimerizações, ou heterogêneas como as decomposições catalíticas na superfície do eletrodo.
4. Outras reações de superfície, tais como adsorção, desorção ou cristalização (eletrodeposição).

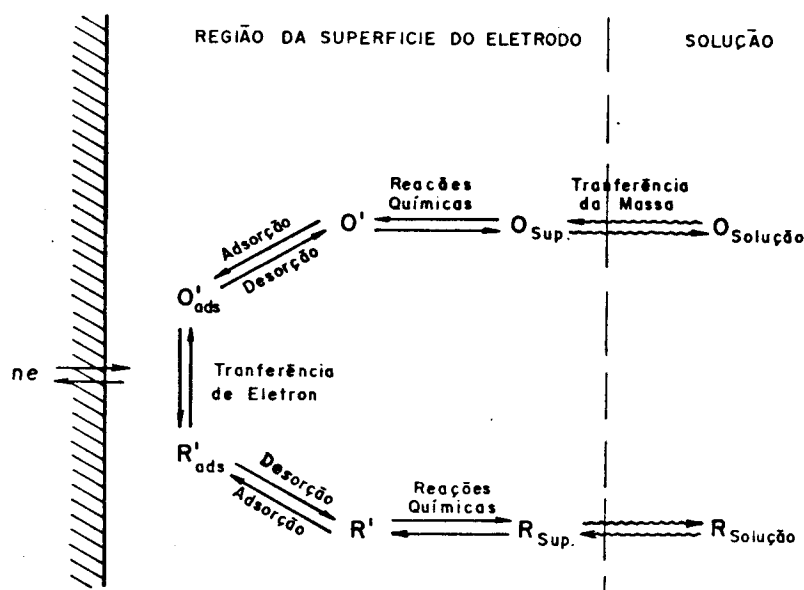


FIG. 7. ETAPAS DE UMA REAÇÃO GLOBAL NO ELETRODO [43].



As reações mais simples compreendem só a transferência de massa de um reagente até o eletrodo e a transferência heterogênea de elétrons envolve espécies não adsorvidas e a transferência de massa do produto até a solução. Sequências de reações mais complexas que envolvem uma serie de transferência de elétrons e protonações, mecanismos de ramificações, vias paralelas ou, modificações da superfície do eletrodo, são freqüentes [43,82].

Quando a corrente do estado estacionário é obtida, as velocidades de todas as etapas de reação são as mesmas. A magnitude desta corrente é freqüentemente limitada pela lentidão de uma ou mais reações chamadas *etapas determinantes da velocidade de reação*. As reações mais rápidas são impedidas de atingir a velocidade máxima devido à lentidão com que em tais etapas se utilizam ou se formam os produtos na solução. Conseqüentemente, a agregação das partículas de uma suspensão coloidal ou das impurezas de águas brutas resulta da ação conjunta de dois fenômenos : desestabilização das

partículas e transporte das mesmas para permitir os contatos. Enquanto o transporte é, essencialmente, um fenômeno físico realizado principalmente pela difusão, movimento do fluido e sedimentação, a desestabilização é um processo químico, controlado pelas características físicas e químicas do meio [43].

3.5.2 Eletrocoagulação

Os fenômenos de coagulação e floculação, através dos quais partículas suspensas em líquidos ou gases formam agregados têm grande importância nos sistemas coloidais. Prática comum em tratamento de água consiste em obter-se suspensões coloidais, operando primeiramente nos processos químicos de superfície, a fim de se induzir a coagulação e, então, quando os flocos apresentam um tamanho apropriado, separá-los por sedimentação ou filtração [53].

Os fatores que mais contribuem para a natureza de um sistema coloidal são : dimensão das partículas; forma e flexibilidade das partículas; propriedades superficiais (inclusive elétricas); interação partícula-partícula e interação partícula-solvente. As partículas presentes numa dispersão coloidal são suficientemente grandes para permitirem a existência de superfícies de separação definidas entre elas e o meio no qual estão dispersas. Dispersões coloidais simples, são, portanto, sistemas de duas fases. Sóis e emulsões são os dois tipos mais importantes de soluções coloidais [82,5].

As partículas coloidais encontram-se em constante movimento browniano e, quanto menor a partícula maior a intensidade do movimento. Esse movimento caótico aproxima as partículas o suficiente para que sejam atraídas por forças de Van der Waals. A não ser que as soluções estejam estabilizadas, partículas que estejam a uma distância próxima ao seu diâmetro ligam-se umas às outras e então coagulam. Quando as partículas se juntam devido a essa colisão, o processo é chamado de coagulação rápida [6]. A estabilização das dispersões deve-se a :

1. camadas difusas de íons (parte exterior de uma dupla camada) que circundam as partículas de sólidos;
2. cargas ou, possivelmente, dipolos na superfície de partículas de aerossol;
3. filmes protetores formados por camadas de fluidos.

Nestes processos, a presença de um estabilizante reduz consideravelmente o número de colisões das partículas que resultam em agregação. Quando fatores estabilizantes estão presentes, o processo é conhecido como coagulação lenta [51].

Dispersões coloidais podem ser alteradas pelo tratamento sólido-líquido da interface, através da adição de eletrólitos ou agentes tenso-ativos; pelo ajustamento das condições físicas, levando ao crescimento de cristais ou a uma mudança no tamanho da partícula e da área interfacial [49].

Dupla Camada Difusa

A tendência à mistura provocada pela agitação térmica, mais a distribuição dos íons próximos à superfície da partícula, leva à formação de uma camada elétrica, constituída por duas partes, uma superfície carregada e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, os íons. A grande maioria das partículas coloidais tem carga líquida negativa e são hidrofílicas. Óleos e graxas hidrofóbicas existem em dispersões como partículas emulsificadas na superfície de certos agentes que tem afinidade pela água e, geralmente, apresentam saldo de carga negativa [64].

A superfície negativa do colóide atrai uma camada de íons positivos que circundam a partícula e que provêm do líquido ou da superfície do colóide. Íons de carga oposta à partícula são arrastados para a superfície por atração eletrostática. A agitação térmica ou o movimento browniano tendem a distribuí-los mais uniformemente através da solução. Esse sistema carregado, formado pela superfície do colóide e dos contra-íons,

é chamado de dupla camada. Quando a carga negativa do colóide é grande, os contra-íons são fortemente atraídos à superfície, formando uma camada compacta, geralmente chamada de camada de Stern. A camada de Stern parcialmente neutraliza a carga e a atração eletrostática do colóide, de maneira que os contra-íons remanescentes estejam longe, mais ainda mantidos na vizinhança da superfície do colóide. Esses formam a parte difusa da dupla camada, ou camada difusa [21].

A atração do colóide é maior perto da superfície devido à distância e, também, porque os contra-íons próximos a ela interpoem sua carga positiva, protegendo aqueles mais distantes. Assim, os contra-íons que têm ação neutralizadora estão concentrados perto do colóide e tornam-se gradualmente desprezíveis a distâncias maiores. Da mesma maneira, os íons negativos de quaisquer sais presentes tendem a ser repelidos da vizinhança imediata das partículas coloidais. A dimensão da espessura dessa camada difusa depende primeiramente da concentração de sais no líquido [76].

Potencial Zeta

O potencial zeta é a carga na superfície, que separa a parte imóvel da dupla camada da parte difusa. É uma medida da carga da camada difusa e sua extensão, a partir da superfície do colóide. Está, portanto, relacionada à força e à distância em que as partículas repelem umas as outras, impedindo a floculação [82].

Medidas do potencial eletrocinético indicam a existência de um valor de zeta abaixo do qual a suspensão não é mais defloculada. Esse valor é chamado de potencial zeta crítico [9].

Nos estudos de floculação, o conceito de potencial zeta é útil quando se deseja saber a quantidade de eletrólito para se desestabilizar o sistema. Quando um eletrólito é adicionado a uma suspensão estável, a mobilidade eletroforética das partículas diminui, indicando um valor menor de zeta. Por outro lado, o valor máximo de zeta não indica

as condições de maior estabilidade. Isso mostra que a repulsão depende, não somente do potencial da superfície, mas também da concentração de eletrólito e do potencial médio resultante da aproximação das partículas [57,52].

A fig. 8 ilustra a partícula coloidal, o conceito da dupla camada e o potencial zeta [9].

Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, desenvolveram a chamada teoria do DLVO para estabilidade coloidal. A teoria foi desenvolvida primeiramente, considerando a interação entre duas placas planas idênticas, obtendo-se uma expressão para a energia de interação. Foi, então, estendida para explicar a energia de interação entre esferas idênticas em colisão. Na prática, esse modelo idealizado torna-se uma dispersão coloidal com esferas perfeitas de tamanho uniforme. Muito embora a teoria do DLVO seja amplamente aceita, um sistema experimental que a teste completamente, ainda não foi idealizado. A teoria do DLVO não permite prever as propriedades dos agregados formados, mas prediz que a redispersão de colóides, depois da coagulação com sais, deveria ser praticamente impossível [68].

Relativamente ao tratamento de água de abastecimento, a teoria tem sido estendida significativamente no campo da heterocoagulação, definida como coagulação de partículas dissimilares. Estudos experimentais da heterocoagulação foram realizados, usando-se partículas de látex de tamanhos diferentes [59].

Cinética da Floculação

O modelo clássico da floculação assume que as partículas precipitam rapidamente com tamanho submícron. Esse aglomerado cresce rapidamente a $1\mu\text{m}$, através de agitação térmica e movimento browniano. O crescimento é resultado de colisões posteriores causadas pelo movimento do fluido [71,23].

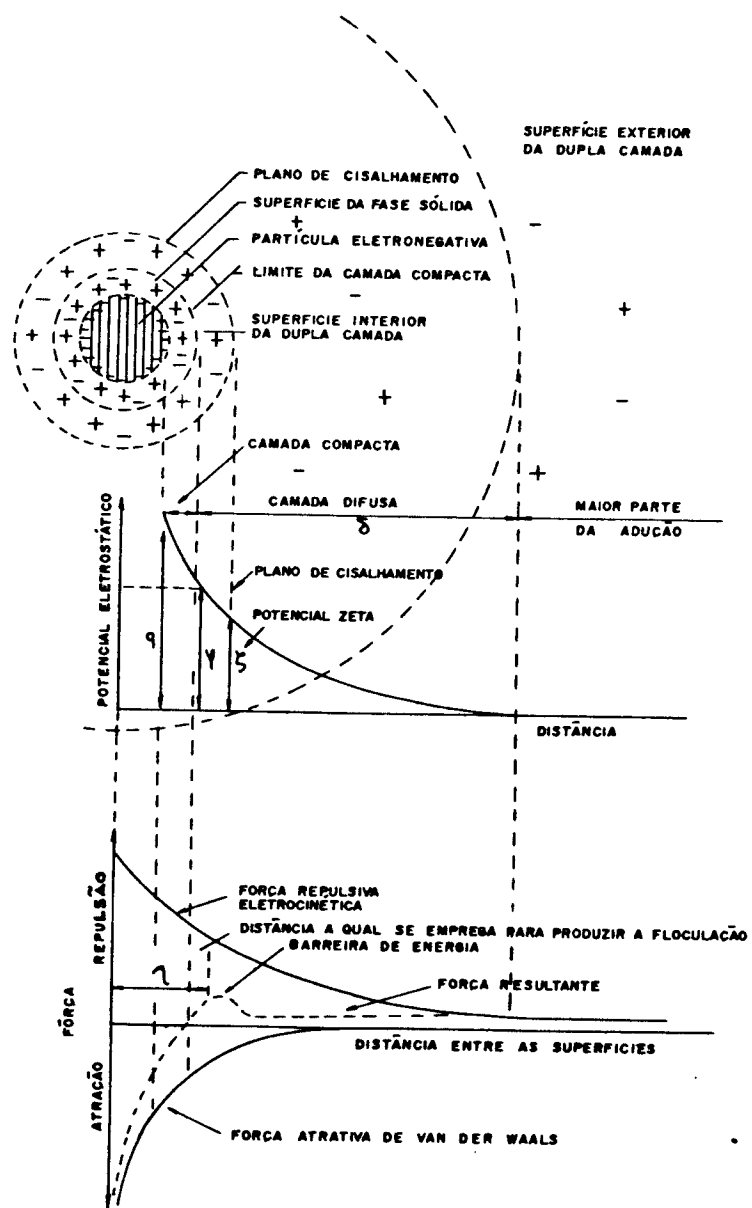


FIG. 8. MODELO COLOIDAL. [9].

A floculação causada por movimento do fluido é chamada ortocinética, para se diferenciar daquela causada por movimento browniano, chamada pericinetica [58].

Von Smoluchowski publicou uma teoria matemática para a cinética de coagulação de suspensões coloidais. Equações matemáticas foram apresentadas para descrever a mudança na concentração total de partículas devido à colisão. Foram desenvolvidas duas equações cinéticas : a primeira descreve o processo, quando colisões entre partículas ocorrem através da difusão browniana de partículas individuais (floculação pericinetica); a segunda, quando um gradiente laminar de cisalhamento causa o transporte de partículas no fluido (floculação ortocinética) [32,50].

A velocidade de colisão entre partículas primárias em agitação térmica é dada por [17]:

$$\frac{dN}{dt} = -4\phi B d N^2 \quad (3.33)$$

$$B = \frac{2}{3} \frac{KT}{\phi \mu d} \quad (3.34)$$

onde:

B - coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$).

d - diâmetro do floco (m).

K - constante de Boltzmann ($kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$).

N - número total de partículas/volume (m^{-3}).

T - Temperatura (K).

μ - viscosidade ($kg.m^{-1}.s^{-1}$).

ϕ - coeficiente de adesão de partículas ao floco.

t - tempo de floculação (s).

Substituindo III.33 em III.32 e rearranjando, temos :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{8}{3} \frac{KT}{\mu} N^2 \quad (3.35)$$

$$\frac{dN}{N^2} = -\frac{8}{3} \frac{KT}{\mu} dt \quad (3.36)$$

Integrando com : $N(t = 0) = N_o$ resulta :

$$\left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_o}\right) = \frac{8}{3} \frac{KT}{\mu} t \quad (3.37)$$

$$t = \frac{3}{8} \frac{\mu}{KT} \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_o}\right) \quad (3.38)$$

Essa relação define o desaparecimento de partículas primárias. Partículas secundárias daí produzidas colidirão, também, formando partículas terciárias e, assim por diante.

Agitando-se a dispersão, pode-se causar aumento na taxa de floculação (floculação ortocinética).

Se cada colisão leva à agregação de duas partículas, então, a equação da velocidade para floculação ortocinética torna-se :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} \left(\frac{du}{dz}\right) (r_i + r_j)^3 N_i N_j \quad (3.39)$$

onde :

$\frac{du}{dz}$ - gradiente de velocidade laminar (s^{-1}).

r_i, r_j - raios das partículas (m).

N_i, N_j - número de partículas/volume (m^{-3}).

Conforme Petenate e Glatz [70] a taxa de floculação pode ser aumentada :

1. aumentando-se o raio de colisão das partícula, pois, flocos maiores são produzidos.
2. aumentando-se o gradiente de velocidade; entretanto, há um limite para a tensão de cisalhamento que os flocos podem suportar. A tensão limite que os agregados suportam resulta do balanço de forças que são responsáveis pela sua estrutura. O agregado pode ser quebrado, quando as forças hidrodinâmicas, agindo sobre ele, excedem a tensão limite. Assim, gradientes de velocidade excessivos podem causar quebra de flocos, particularmente quando os flocos crescem em tamanho. Isto pode ser evitado, diminuindo o gradiente de velocidade de um valor inicialmente alto, quando os flocos são pequenos, até valores mais baixos, à medida que os flocos crescem.
3. aumentando-se a concentração de partículas presentes, pois, a floculação diminui a medida que o número de partículas decresce, devido à agregação; o grande número de partículas, bem como o de flocos, é vantajoso.

Para uma suspensão diluída de partículas monodispersas, a velocidade inicial de mudança na concentração total de partículas em um campo de cisalhamento laminar pode ser expressa por [17] :

$$\frac{dN_t}{dt} = -K_s N_t \quad (3.40)$$

onde :

K_s - constante de Smoluchowski para o processo por analogia com reação da primeira ordem.

N_t - número total de partículas presentes/volume (m^{-3})

Esta equação é válida somente durante a fase inicial da reação de floculação, quando se pode assumir que as colisões entre partículas ocorrem entre pares de partículas de mesmo tamanho. Com o desenvolvimento da reação de floculação a concentração total de partículas diminui e a distribuição de tamanhos de partículas é ampliada. Consequentemente, a suposição de colisões entre partículas de mesmo tamanho não é mais válida e a equação anterior não descreve mais o processo de floculação. Outros autores [59], levando em conta esse fator, estenderam a teoria de Smoluchowski para partículas de diferentes tamanhos, usando as mesmas suposições básicas.

A floculação em um líquido em movimento envolve todas as partículas, não importando o tamanho, dependendo apenas da concentração e taxa de cisalhamento. Se uma grande faixa de tamanhos está envolvida, partículas pequenas colidirão com ambas, partículas pequenas e grandes e, vice-versa. Desde que o raio de colisão é definido pela soma dos raios das partículas, a frequência de colisão é ditada primariamente pelas partículas de dimensões maiores. Além disso, o produto da colisão de uma partícula grande e outra pequena é uma partícula grande de dimensões similares. A distribuição do tamanho de partículas é melhorada com a agitação, tendendo ao tamanho limitado pela tensão de cisalhamento [49].

Estudos feitos por Swift e Friedlander [85] com dispersões de latex em concentrações de 2×10^8 partículas por cm^3 , confirmaram a aplicabilidade da teoria de Smoluchowski

nos processos de coagulação de fluidos em movimento.

Por outro lado, Di Bernardo et alii [26] analisaram o tratamento de águas preparadas em laboratório com caulinita e substâncias húmicas, constatando que a coagulação pode ser realizada eficientemente através de dois mecanismos distintos : adsorção e varredura. Por sua vez, para as condições ótimas de coagulação existe um gradiente de velocidade mínimo (G) que deve ser aplicado para períodos de floculação relativamente altos.

Estudos feitos por outros autores [69], mostraram uma boa correlação da equação descrita nos hidrossóis formados com hidróxido férrico, hidróxido de cromo e, sulfeto de arsênico.

Camp e Stein derivaram uma relação matemática para descrever a cinética de floculação [32]. A equação leva em conta o tempo e intensidade de floculação, dosagem de coagulante, volume e conteúdo de sólidos do floco. As experiências confirmaram a hipótese de que o volume do floco é proporcional à dosagem do coagulante e, também, de que o floco pode ser cerca de dez vezes mais compacto, aumentando a velocidade de agitação, sem danos às características de sedimentação.

A relação obtida é :

$$\ln \frac{N_o}{N_t} = \frac{\Phi AG}{\pi S} t \quad (3.41)$$

onde :

N_o - matéria suspensa originalmente presente na solução (m^{-3}).

N_t - matéria não floculada presente na solução depois do tempo t (m^{-3}).

A - dosagem de coagulante (g).

S - concentração do coagulante (g/ml).

G - gradiente médio de velocidade (ml/s).

t - tempo de floculação (s)

Φ - coeficiente de adesão de partículas ao floco.

O processo de floculação pode ser descrito por dois mecanismos : neutralização da carga da superfície e formação de pontes. O primeiro mecanismo envolve a neutralização da carga superficial, quando o agente floculante e a partícula a ser retirada da solução têm cargas opostas. A desestabilização de suspensões coloidais com íons inorgânicos envolve a compressão da dupla camada que circunda as partículas. Uma vez reduzida a espessura da dupla camada, as partículas podem se aproximar, sendo a distância pequena o suficiente para que sofram o efeito das forças de van der Waals e se aglomerem. Assim, para que o mecanismo de neutralização seja eficiente, deve-se escolher um polieletrólito ou íon cuja carga tenha sinal oposto à carga das partículas coloidais. A densidade de carga do polímero será uma medida importante de sua capacidade de flocular [17].

O outro mecanismo envolve a formação de pontes entre as partículas, pelo agente floculante, sem necessariamente neutralizar ou remover a barreira de carga repulsiva. A teoria da formação de pontes postula que as moléculas do polímero ligam-se à superfície das partículas suspensas em mais de um ponto de adsorção, deixando livre parte da cadeia que se estende para o meio da solução. Quando esses segmentos de cadeia fazem contato com sítios de adsorção livres de outras partículas suspensas, pontes são formadas entre elas. As partículas formam pequenos agregados que podem crescer em tamanho. Esse tamanho é limitado pelo gradiente de polímero inicialmente adsorvido pela superfície das partículas. Se muitos pontos de adsorção forem ocupados pelo polímero, a formação de pontes será impedida; se todos eles forem ocupados, será totalmente inibida. Por outro lado, se poucos sítios de adsorção são ocupados, as pontes podem ser

tão fracas que serão facilmente destruídas pelas forças de cisalhamento do fluido e pelas condições de agitação do sistema [80].

La Mer et alii [50] citam que polieletrólitos têm se mostrado bastante eficientes em promover a agregação de partículas, com dupla função na reação de desestabilização. Primeiramente, servem como coagulantes efetivos, comprimindo a dupla camada que circunda os colóides carregados negativamente ou reduzindo o potencial de superfície negativa das partículas. Em segundo lugar, se as moléculas do polímero têm comprimento suficiente, elas servem como agentes formadores de pontes, ligando as partículas fisicamente. Polímeros aniônicos e catiônicos não exibem essas duas funções na desestabilização de colóides carregados negativamente. Estes autores postulam que polímeros aniônicos funcionam exclusivamente como formadores de pontes.

Partículas primárias formam aglomerados de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ por meio de agitação térmica e movimento browniano. Esses pequenos aglomerados podem crescer como resultado de novas colisões e movimento do fluido. Assim, o crescimento de um floco se dá pela adição de partículas primárias a um pequeno agregado por movimento browniano e turbulento [53].

Petenate e Glatz [71], em estudos feitos com proteína de soja num reator contínuo concluíram que a distribuição do tamanho de partícula dos agregados eram afetados pela potência utilizada, pelo pH, tempo de residência, ordem na adição do sal e, pela concentração da solução. Variações inversamente proporcionais do potencial zeta em função ao pH, explicam a reduzida recuperação da proteína a pH baixos (4,3).

O floco, entretanto, possui um limite à tensão de cisalhamento [36]. O cisalhamento da superfície de partículas primárias é promovido pelo movimento do fluido relativo ao floco e é uma função da escala de turbulência do movimento que o influencia. Movimento local do fluido relativo à partícula é desenvolvido por turbilhões, que parcialmente arrasam o floco. Turbilhões que são suficientemente grandes para arrastar o floco como um

todo, produzem uma velocidade relativa igual a zero, sem cisalhamento da superfície. Turbilhões que são muito menores que a superfície do floco, resultam em pequeno cisalhamento de superfície. Dessa maneira, em primeiro plano, seria de se esperar que turbilhões de escala aproximadamente igual ao diâmetro do floco provocariam a máxima velocidade relativa e a máxima tensão de cisalhamento [36].

A tensão de cisalhamento aumenta com a escala do turbilhão ou diâmetro da partícula. Como consequência, haverá um tamanho máximo estável do floco, no qual as tensões máximas a ele impostas igualarão a força de cisalhamento da superfície. Um floco de tamanho maior que o máximo tornar-se-á metaestável e suscetível à erosão de superfície, porque a máxima tensão por ele experimentada excederá a força de cisalhamento das ligações do polímero, ligando a partícula à superfície do floco [51].

Devido às diferenças nas propriedades físicas entre o floco e o líquido circundante, várias forças agem em uma partícula em suspensão. As diferenças podem ocorrer em densidade, compressibilidade e deformabilidade. As forças associadas com essas diferenças são as forças de inércia, pressão hidrostática e tensão de superfície. Como os flocos são compostos na sua maior parte de água, a sua estrutura é altamente porosa, as diferenças em densidade e deformabilidade são os principais fatores que causam a ruptura do floco [52].

Glasgow e Luecke [36] propuseram os seguintes mecanismos para explicar a desagregação do floco :

1. deformação e ruptura resultante de variação de pressão hidrodinâmica.
2. erosão de partículas primárias por cisalhamento.
3. fragmentação por colisão.
4. fragmentação por cisalhamento.

Nem todos esses mecanismos são plausíveis para as diferentes estruturas de flocos. Entretanto, associações físicas de partículas coloidais podem ser suscetíveis à erosão de partículas primárias, deformação dinâmica e ruptura. Por outro lado, agregados caracterizados por numerosas ligações interpartículas (pontes macromoleculares) devem ser muito mais resistentes à pressão dinâmica e mecanismos de erosão de partículas primárias [53].

A teoria desenvolvida por Parker et alii [69] explica o rompimento de flocos químicos inorgânicos e de flocos biológicos sob condições turbulentas. As diferenças encontradas entre estes dois sistemas, aparentemente são devidas à diferença das propriedades estruturais dos flocos .

Gordon e Gemmel [37] desenvolveram um modelo matemático simplificado para explicar o crescimento dos flocos numa suspensão agitada, baseando-se na equação da coagulação ortocinética de Smoluchowski. O modelo concorda com os estudos químicos onde se sugere a redução do tamanho médio dos flocos proporcional ao aumento do gradiente médio de velocidades.

A coagulação de águas para abastecimento, mediante o uso de sais de alumínio, ocorre com a predominância de dois mecanismos : adsorção das espécies solúveis hidrolisadas causando a desestabilização e, varredura decorrente do aprisionamento das partículas nos precipitados de alumínio [9].

3.5.3 Processo Eletrolítico de Tratamento de Águas Residuárias

Os processos que se baseiam na aplicação da eletricidade para desintegrar e ativar elementos depuradores das águas residuárias podem ser distribuídos em dois grupos [79]:

1. Processos eletroquímicos indiretos ou mediatos : são os que não atuam direta e exclusivamente sobre a massa líquida a depurar. É o caso dos processos que empregam ozônio : o processo Hermitte e o processo Woolf.
2. Processos eletroquímicos diretos ou imediatos : são os que atuam sobre a massa líquida a tratar, tirando dela mesma os elementos ativos para a sua depuração : o processo Webster, o processo Clark, e o processo Landreth [34].

O sistema eletrolítico foi descoberto por Leeds em 1888 na Inglaterra. A simplicidade do processo, o tempo de tratamento e os custos de implantação, fazem-no factível no tratamento de águas residuárias [79].

No início do século foi aplicado em várias localidades da América do Norte : Santa Mónica (Califórnia), Oklahoma (Oklahoma), Decatur (Illinois), Durant (Oklahoma), mas logo foi abandonado em todas elas quase que simultaneamente. Alguns trabalhos aparecem na literatura a partir de então [29,30,41]. Segundo esses trabalhos, os objetivos iniciais do tratamento eletrolítico resumiam-se em : produzir sedimentos *imputrescíveis*; evitar o desprendimento de gases fétidos; não permitir a proliferação de moscas; esterilizar os efluentes.

O Processo Eletrolítico de Esgotos, consiste basicamente na associação de duas técnicas : a eletrólise e o tratamento convencional de água potável por meio da floculação, decantação e filtração.

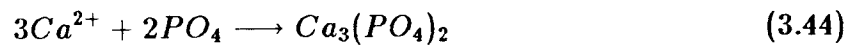
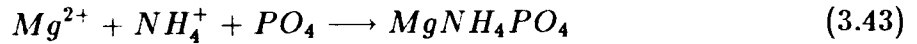
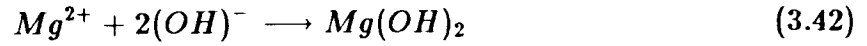
De forma geral, o tratamento compreende as seguintes etapas, podendo sofrer alterações conforme a situação real de aplicação efetiva [89] :

1. O esgoto passa por uma grade formada por barras de ferro fixas, onde são retidos, preliminarmente, materiais grosseiros e flutuantes (plásticos, trapos, estopas, etc.).
2. Em seguida, o esgoto passa por uma caixa de areia para a sedimentação das partículas sólidas em suspensão nos esgotos.

3. O medidor de vazão controla a quantidade de esgoto que entra na depuradora.
4. Da caixa de distribuição as diferentes correntes são encaminhadas para as respectivas unidades de tratamento, através de simples canaletas e vertedores.
5. Ao passar pela Calha Eletrolítica, o esgoto permite a passagem de uma corrente contínua entre os eletrodos (chapas metálicas planas) paralelos. As reações eletroquímicas, estabilizam rapidamente os compostos nele contidos.
6. No floculador, as partículas (colóides) que não foram retidas na calha sob a forma de espuma, agrupam-se formando os flocos, sob efeito de uma rápida agitação.
7. O decantador, separa fisicamente os flocos, tanto por efeito de sedimentação (lodo no fundo) como por flotação (espuma).
8. O filtro, com escoamento em fluxo ascendente através de um leito de pedra e areia, retem pequenas quantidades de impurezas não retiradas anteriormente.
9. A unidade de desinfecção final é recomendada para casos de esgotos altamente contaminados [12].
10. Os leitos de secagem são de dois tipos :
 - O tanque que recebe diretamente a espuma formada na calha eletrolítica. A espuma, com baixo teor de umidade, seca rapidamente por evaporação.
 - Outro tanque, com sistema de drenagem no fundo, recebe o lodo e as águas de lavagem do decantador.

As medidas da concentração de ortofosfato solúvel e pH durante o processo eletrolítico mostram que as reações de precipitação que ocorrem, envolvem aumentos na concentração de radicais hidroxilo (OH^-) e precipitação de fosfatos. Análise qualitativa do material precipitado indicou presença de íons PO_4^- , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} e CO_3^- [87].

Föyn, mencionado por Füller [34], verificou que em águas residuárias misturadas com água de mar num meio alcalino, podem ocorrer as seguintes reações:



O mecanismo de precipitação sugerido é a remoção pela formação de sais de $MgNH_4PO_4$ e $Ca_3(PO_4)_2$. O mesmo autor menciona que Rohlich reportou que a remoção de fosfato no processo de tratamento químico devia-se possivelmente, a adsorção nos flocos de $Mg(OH)_2$.

Microbolhas de oxigênio e hidrogênio formadas durante a hidrólise são ocluídas no interior do floco formado fazendo-os subir à superfície [15].

Pesquisadores do Instituto Franklin reportaram melhores resultados obtidos no tratamento conjunto eletrólise-cal em comparação aos resultados obtidos em cada tratamento individual [29]. A quantidade de matéria orgânica estabilizada foi grande, porém a ação germicida devida à liberação de cloro no ânodo, foi muito mais evidente.

A ação desinfetante do cloro provavelmente é devida a sua propriedade de penetração na célula do microrganismo, combinado com elementos vitais deste e determinando, assim, a sua morte [66,1].

Outra característica marcante é que o cloro deixa resíduos, quer na forma de cloro livre disponível ($HOCl$ ou OCl^-), quer na forma de cloro combinado disponível (compostos de cloro de ação desinfetante - cloroaminas) [9].

Metcalf e Eddy [62] analisaram o comportamento de uma planta de processamento eletrolítico em Allentown, Pa, e reportaram uma boa remoção de matéria orgânica quando eletrodos de ferro e aço são usados. Embora, alterações no conteúdo de nitrogênio orgânico total não fossem detectadas, a proporção de nitrogênio orgânico dissolvido e suspenso foi diferentemente alterada. O incremento observado nos constituintes orgânicos dissolvidos, deve-se provavelmente à ação solvente da cal. É importante ressaltar a observação feita por estes autores sobre o comportamento da DBO. O valor deste parâmetro foi maior no efluente eletrolisado que no esgoto inicial; porém, uma redução considerável da DBO foi obtida nas bacias de sedimentação.

Outros estudos indicam uma eficiente redução, tanto da DBO como da população bacteriana [16].

Com respeito ao conteúdo de sólidos nestes processos, de acordo com outros autores [44], houve um incremento significativo na quantidade de lodo produzido; não obstante, o conteúdo de sólidos totais, tanto dissolvidos como suspensos, foi menor que o efluente inicial.

Outro aspecto importante no processo eletrolítico é com relação à redução bacteriológica. Verificou-se uma redução aproximada de 90 % do total de bactérias; com respeito a microrganismos como *Escherichia coli*, a adição de cal produz uma redução aproximada de 94 % [88].

Föyn e outros autores [33], desenvolveram um processo de tratamento eletrolítico utilizando misturas de água de mar - esgoto, verificando que o processo é relativamente barato.

Existem ainda diversos trabalhos relativos à estimativa dos custos de energia elétrica nos processos eletrolíticos [88,89], obtendo-se uma grande variação no valor calculado : 0,001 a 1,00 dolar por milhão de galões. De igual maneira, variações significativas na qualidade e grau de tratamento foram encontradas.

Tratamento Eletrolítico de Águas Residuárias Industriais

Embora existam poucos estudos sobre a utilização do Tratamento Eletrolítico nas águas residuárias da indústria alimentícia, a opinião de alguns autores [15,22,24,31] quanto aos despejos das indústrias do setor agroalimentar, caracteriza-os como compostos com:

- altas concentrações de poluentes orgânicos facilmente biodegradáveis.
- variações no decorrer do ano que, conseqüentemente, produzem variações na composição dos efluentes .

Entre as principais vantagens dos processos de eletrocoagulação em relação a outros processos usados na indústria, mencionam-se [11,24] :

1. Combinação de ações químicas e eletroquímicas que reduzem drasticamente os custos dos produtos químicos, devido ao efeito sinérgico apresentado.
2. O processo quase sempre produz flotação dos flocos, permitindo uma fácil separação.
3. Flocos flotantes, contem menor conteúdo de umidade em comparação aos flocos obtidos convencionalmente.
4. O processo pode tratar afluentes pouco ou muito concentrados sem necessitar muitas modificações.
5. O tempo de retenção é menor.
6. Geralmente os custos são menores que nos processos convencionais.

A coagulação eletrolítica em combinação com a eletroflotação, é principalmente utilizada para a remoção de impurezas dispersas, as quais formam sistemas coloidais estáveis nas águas residuárias [26].

As águas residuárias são tratadas eletroliticamente com ânodos insolúveis utilizando elevada densidade de corrente. A destruição das moléculas dos diversos materiais orgânicos, resultantes da oxidação anódica pela ação da corrente, é amiúde realizada até a completa decomposição. Em outros casos, a oxidação anódica de compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de produtos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, bioxidáveis [15].

Os métodos eletroquímicos baseados na oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, podem ser aplicados no tratamento de águas residuárias concentradas em fábricas de pequeno volume de descarga; também são aplicáveis nos casos onde substâncias não-biodegradáveis estão presentes [41].

Com a finalidade de incrementar a eletrocondutividade no sistema, portanto a velocidade do processo, é recomendável adicionar sais inorgânicos, preferencialmente cloreto de sódio, ajustando o pH entre 9 e 10 com álcalis. O consumo de energia será reduzido [29].

A redução catódica dos compostos orgânicos é uma alternativa boa quando a oxidação anódica não tem lugar ou exige muita energia, e quando os produtos formados nesta redução são não- tóxicos ou suscetíveis à oxidação com destruição [24].

Conforme Snoeyink e Jenkins [83], sob determinadas condições da solução do coagulante (pH, temperatura, concentração de alumínio, idade da solução, etc.) os produtos da hidrólise têm cargas diferentes e são adsorvidos mais facilmente que o íon metálico não hidrolisado. Essa tendência à adsorção é pronunciada para espécies poli-hidróxi-polinucleares, podendo ser atribuída aos seguintes motivos:

1. as espécies hidrolisadas são maiores e menos hidratadas que as não hidrolisadas;

2. com a presença de grupos hidróxidos coordenados, há melhores condições de adsorção.

Na eletrocoagulação, devido à dissolução dos ânodos num meio neutro ou ligeiramente alcalino, são formados hidróxidos, dando lugar a um processo de coagulação similar ao tratamento com sais de ferro ou alumínio [16].

Estudos comparativos de tratamento de águas residuárias por eletrólise e por adição de produtos químicos [61] mostram diferenças nas velocidades de flotação e compactação dos flocos.

As principais vantagens do método eletroquímico sobre a coagulação com adição de produtos químicos são : o equipamento (célula eletrolítica), que é mais compacto e simples de usar, o tempo de operação é menor e a fase sólida obtida é reduzida [61].

Vários pesquisadores concordam que o *processo eletrolítico de oxidação direta* proporciona um efluente com teor muito reduzido de demanda de oxigênio, fosfatos, nitrogênio orgânico e bactérias. Os experimentos mostram que a variação da DQO está diretamente relacionado com a energia elétrica aplicada [13]. Por sua vez, a DBO diminui proporcionalmente à DQO. Contudo, altos valores de voltagens precisam ser aplicados na obtenção de reduções consideráveis da DQO e DBO [24].

Rovel citado por Hokka [42], estudou o tratamento de águas residuárias provenientes de matadouros, utilizando os processos de floculação química ($FeSO_4$) e de eletrocoagulação ($2Kwh/m^3$). O autor determinou uma redução aproximada em ambos os casos (91,2 e 92,5 %, respectivamente); no entanto, a quantidade do lodo produzido foi muito diferente para os mesmos tempos de decantação : 10 % para o procedimento eletrolítico e 32 % para o processo químico.

A escolha do material dos eletrodos é muito importante e a velocidade de dissolução dos mesmos deve ser desprezível. Eckenfelder e O'Connor, citaram perdas de peso nos eletrodos na ordem de 6,63 libras por 1000 galões de água tratada [28].

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Água Residuária

Foi utilizada água residuária obtida da Companhia Campineira de Alimentos, Campinas-SP, após passar por sedimentador primário e caixa de retenção de gorduras.

4.1.2 Equipamentos para Eletrólise

O processo de Eletrólise utilizou energia de corrente alternada, transformada em corrente contínua por meio de diodos retificadores. O sistema de controle é composto por:

- Amperímetro de bobina móvel, linha quadrante, escala de 0-150 A, ligado a um “shunt” em linha de corrente contínua.
- Voltímetro de bobina móvel, linha quadrante, escala de 0-100 V, conectado diretamente ao sistema.
- Os eletrodos são chapas de Ferro de 8 cm por 8 cm, espessura de 0,15 cm, dispostos em paralelo.

A figura 9 mostra o esquema do sistema utilizado.

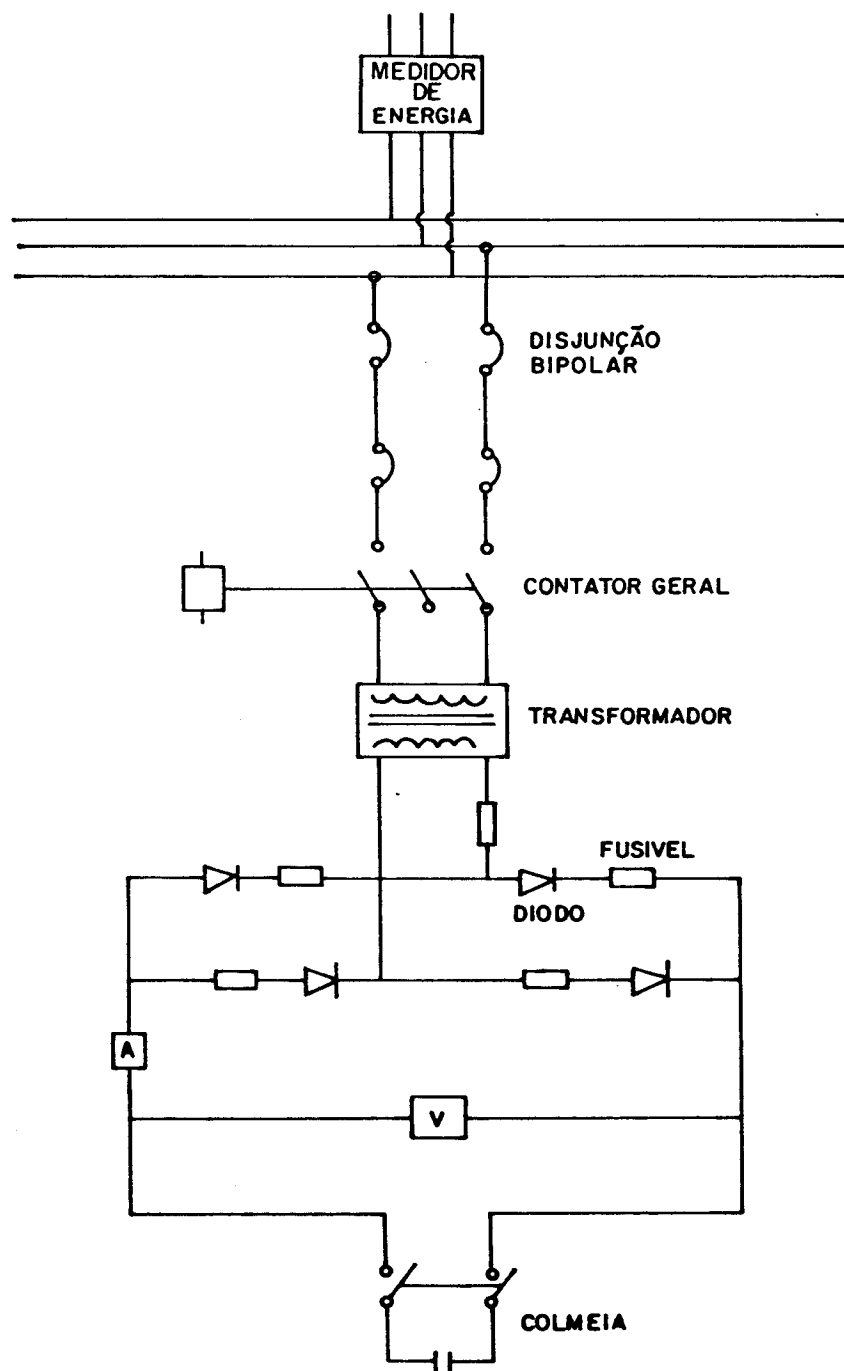


FIG. 9. SISTEMA ELÉTRICO.

O tratamento eletrolítico permite a passagem de uma corrente contínua entre os eletrodos paralelos.

4.1.3 Equipamentos de Tratamento

- Para processo descontínuo foram utilizados frascos de 2,5 litros (2,3 l de volume útil) com agitador mecânico. O sistema empregado encontra-se esquematizado na figura 10.
- Para processo contínuo foram utilizados frascos de 2,5 litros com agitador magnético, com orifícios para retirada de amostra na altura correspondente a 1 l. A alimentação foi controlada por bombas peristálticas da Metering Pump Ltd., London modelo Hiloflow, tal como ilustrado na figura 11.

4.1.4 Material e Equipamentos Auxiliares

Sistema Elétrico

- Voltímetro de bobina móvel, linha quadrante, escala de 0-100 V, ligado diretamente na linha de corrente contínua, classe de exatidão 1,5 , com dimensões de 96 × 96 mm, Hartmann Braun.
- Amperímetro de bobina móvel, linha quadrante, escala de 0-150 A, ligado a um “shunt” na linha de corrente contínua, classe de exatidão 1,5 , com dimensões de 96 × 96 mm, Hartmann Braun.
- Retificador de silício 165 A - 200 V tipo SKN 130/02 da Semikron.
- Transformador monofásico, seco, com neutro e tapes acessíveis :
 - Tensão primária : (127 ou 220 V)

- Tensão secundária : (30, 40, 50, 60, 70) V.
- Potência : 10 KVA

Equipamentos para Análises Químicas

- Estufa Fanen modelo 320-SE com controle de temperatura, desde a ambiente até 250°C.
- Agitador magnético.
- Balança analítica Sartorius, modelo 2842.
- Medidor de pH Metrohm Herisau, modelo E516.
- Mufla Quimis com controle de temperatura entre 100 e 1200°C.
- Espectrofotômetro Spectronic 20 Bausch & Lomb.
- Aquecedores de resistência elétrica.
- Vidraria de laboratório.
- Reagentes Analíticos.

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização das Águas Residuárias

Estudos de caracterização das águas residuárias foram feitos para determinação das características físicas, químicas e biológicas, assim como a concentração dos constituintes principais.

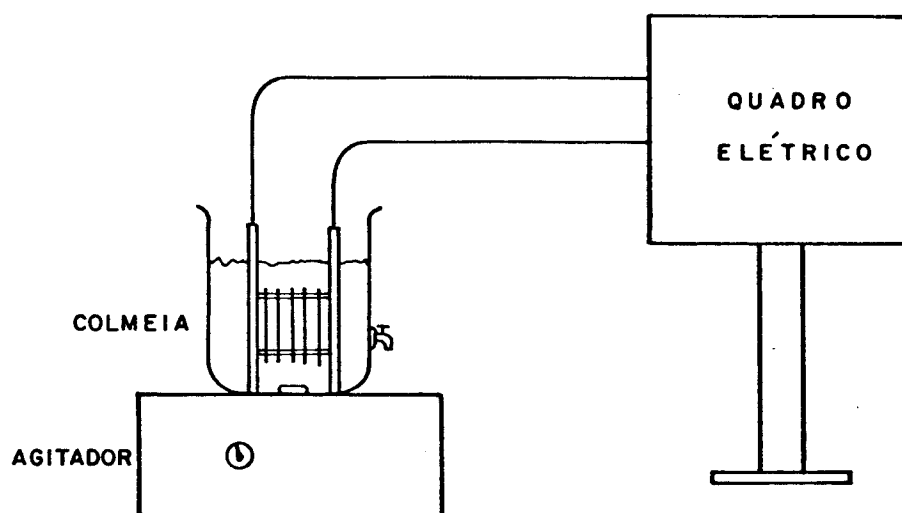


FIG. 10. PROCESSO DESCONTÍNUO.

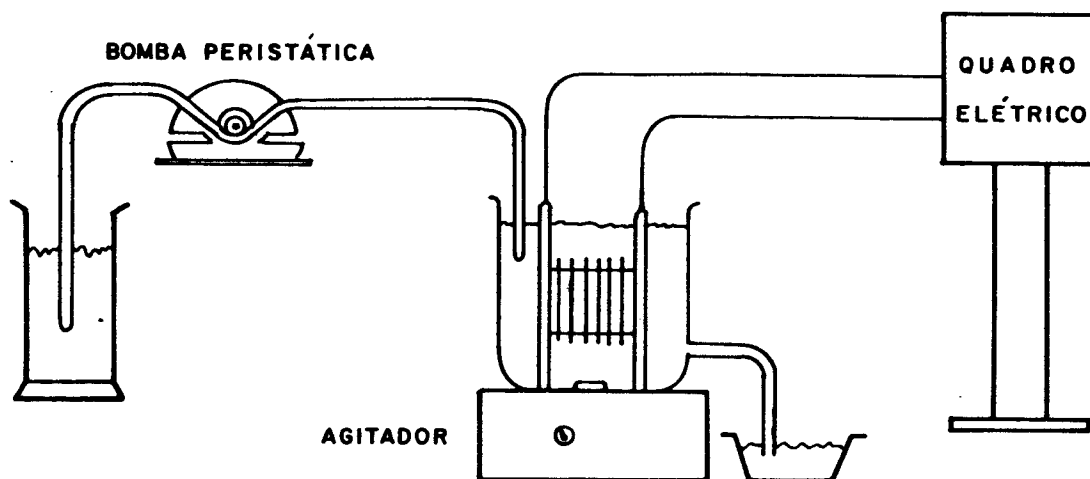


FIG. 11. PROCESSO CONTÍNUO.

Como os fluxos das águas residuárias podem variar amplamente (num período de 24 horas) tanto em composição como em volume, uma das exigências essenciais na caracterização do afluentes a ser tratado é o de obter uma amostra verdadeiramente representativa.

O método usual para levar em conta estas variações e para minimizar o esforço analítico, usa amostras compostas.

Entretanto, têm-se casos onde este tipo de amostragem pode anular condições extremas do afluentes. Por tanto, parâmetros como pH, temperatura e vazão, foram analisados utilizando amostras simples, durante 24 horas.

Na determinação de outras características do afluentes, foram usadas amostras compostas. Nestes casos, o máximo tempo no qual a amostra deve ser obtida é função da variabilidade na composição e da possibilidade de conservação adequada das amostras.

Conforme o “Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais” [22], foi utilizada a programação da tabela 10 e condições da tabela 11.

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente para determinação dos valores médios mais representativos.

4.2.2 Determinação dos Parâmetros no Processo

A decisão de trabalhar com um processo eletrolítico controlado pelo potencial do eletrodo, inicialmente, foi tomada baseando-se no fato de que este é uma variável fundamental que controla o grau de complementação da eletrólise.

Considerando ademais, que a quantidade total de eletricidade, $Q(t)$ (em coulombs), consumida no processo é dada por :

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (4.1)$$

TABELA 10. PROGRAMAÇÃO DE AMOSTRAGEM COMPOSTA.

Análise	Tempo (h)	
	Alta Variabilidade	Baixa Variabilidade
DBO	4	12
DQO	2	8
Sólidos susp.	8	24
Alcalinidade	1	8
pH	Contínuo	4
N e P	24	24
Metais pesados	4	24

TABELA 11. PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Análise	Preservação	Período Máximo de Conservação (dias)
Sólidos Totais	Refrigeração @4°C	7,00
Sólidos Suspensos	Refrigeração @4°C	7,00
Sól. susp. vol.	Refrigeração @4°C	7,00
DBO	Refrigeração @4°C	0,25
DQO	2 ml H_2SO_4 por l.	7,00
Acidez-Alcalinid.	Refrigeração @4°C	1,00
Cloreto		7,00
Dureza		7,00
pH	Determinação imediata	
Oleos e gorduras	2 ml H_2SO_4 por l.	1,00
Fósforo	40 mg. $HgCl_2$ por l.	7,00
Nitrogênio amon.	40 mg. $HgCl_2$ por l.	7,00
Nitrogênio Total	40 mg. $HgCl_2$ por l.	Inestável
Nitrato-Nitrito	40 mg. $HgCl_2$ por l.	7,00

onde :

i - corrente elétrica em amperes.

t - tempo de processo em segundos.

e que, a passagem da corrente elétrica através da solução diminui a medida que a concentração desta diminui (C_o), o processo eletrolítico com potencial controlado é o mais eficiente método para levar a cabo a eletrólise porque a intensidade de corrente é mantida sempre no valor máximo. Este fato está relacionado com a eficiência no uso da intensidade de corrente e, portanto, com a eficiência do processo.

Determinação da Resistência Elétrica

A determinação da Resistência Elétrica foi feita pela medida dos valores da corrente produzida ao serem aplicados diversos valores de voltagem num sistema eletrolítico, utilizando um eletrodo de ferro de 7 placas paralelas verticais.

O processo é descontínuo, aplicando valores de voltagem na faixa de 0-100 V e medindo a amperagem correspondente.

A Resistência Elétrica é a tangente à linha obtida num gráfico de voltagem contra amperagem, enquanto que o inverso deste parâmetro é a condutividade elétrica do sistema que é uma das características mais utilizadas nos processos eletrolíticos.

Foi analisada, de forma similar, a influência da área efetiva de eletrólise e a influência da adição de eletrólitos.

Com esta finalidade, foram feitos os seguintes experimentos :

- utilizando eletrodos de ferro de 2, 7 e 11 placas.
- adicionando 500 ppm de cloreto de sódio.

Determinação do Coeficiente Aparente (K).

O Coeficiente Aparente de remoção de matéria orgânica (K) é determinado em sistema descontínuo, pela obtenção da velocidade de oxidação carbonácea, expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO), em função da energia elétrica aplicada (E); sendo que E está dada pela seguinte relação :

$$E = V.i.t \quad (4.2)$$

onde :

E = energia elétrica aplicada (w.h).

V = voltagem aplicada (volts)

i = corrente elétrica (amperes)

t = tempo de processamento (horas)

Foi realizado um conjunto de experimentos, num processo em batelada com agitação magnética, nos quais, amostras compostas das águas residuárias foram tratadas eletroliticamente, mantendo constante a amperagem de operação (15 A) e aplicando entre 60 a 500 watt-h de energia elétrica.

Nesta etapa o trabalho foi desenvolvido em condições de amperagem controlada, devido à particularidade na operação de leitura dos parâmetros; embora o desejado fosse trabalhar com processos eletrolíticos com uma eficiência de corrente máxima.

Utilizou-se o eletrodo de ferro da etapa anterior.

A redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada a cada 5 minutos, durante 60 minutos.

Diversos fatores que afetam a velocidade global do processo foram considerados, como : a agitação, pH e adição de eletrólitos.

Determinação da Voltagem Ótima de Eletrólise

A voltagem ótima de eletrólise foi obtida pela determinação das alterações em Demanda Química de Oxigênio produzidas pela aplicação de 250 watts-h de energia elétrica ao sistema, a qual proporciona valores de voltagem na faixa de 0 - 20 volts.

Foram testados os eletrodos de ferro de 2, 7 e 11 placas, que representam uma área interfacial de : $0,007 \text{ m}^2$, $0,046 \text{ m}^2$ e $0,072 \text{ m}^2$, respectivamente.

Inicialmente foram determinados os valores do Coeficiente Aparente (K) para diferentes valores de voltagem, segundo o procedimento indicado inicialmente. Foi selecionado o valor da voltagem para o maior valor do Coeficiente Aparente (K), numa análise custo-benefício.

4.2.3 Determinação do Mecanismo de Remoção da Matéria Orgânica

Uma vez determinados os parâmetros ótimos, a água residuária foi tratada no processo em batelada com agitação contínua.

Durante o tratamento foi determinada a variação da matéria orgânica poluente, pela medida dos parâmetros mais representativos da degradação : DBO, DQO, Fosfatos totais, Nitrogênio, Sólidos (totais, sedimentáveis), Ferro, Cloretos, pH e temperatura.

A análise microbiológica para determinar a efetividade bactericida foi feita no efluente obtido.

Do balanço de matéria entre os componentes do afluente e os componentes do efluente mais os do lodo obtido, foi feita a análise dos possíveis mecanismos de remoção da matéria orgânica.

4.2.4 Otimização do Processo

Para avaliar a aplicabilidade dos parâmetros obtidos no processo em batelada, foram realizados experimentos num reator de fluxo contínuo variando-se a vazão de

alimentação, e mantendo constante o volume de líquido.

Os parâmetros medidos foram : amperagem, voltagem, pH, temperatura, DBO, DQO, Fosfatos totais, Nitrogênio, Ferro, Sólidos, Cloretos.

Como no caso do processo em batelada, a análise microbiológica foi feita no efluente final.

Os métodos de análises foram os mesmos usados no processo em batelada.

Determinou-se o grau de remoção e a potência elétrica utilizada no processo.

4.2.5 Caracterização da Espuma

Sendo um dos fatores mais relevantes, do ponto de vista econômico, a disponibilidade e uso posterior da espuma (lodo resultante da remoção da matéria orgânica) [90], considerou-se conveniente fazer um estudo das características deste resíduo.

Foi determinado o conteúdo de umidade, fator importantíssimo na seleção do tipo de tratamento e/ou disposição do lodo.

4.3 Métodos Analíticos

4.3.1 Demanda Química de Oxigênio

As amostras para o teste da DQO devem ser homogêneas. Para águas residuárias que contenham muitos sólidos sedimentáveis é necessário misturar bem a amostra.

O agente oxidante utilizado foi o Dicromato de Potássio em ácido sulfúrico, tendo como catalisador sal de prata. O sulfato de mercúrio foi utilizado para prevenir a interferência de cloretos. A determinação foi feita segundo método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

4.3.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A análise da DBO é uma estimativa da quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra de água residuária, por meio de uma população microbiana heterogênea, composta principalmente por bactérias, num período de 20 dias e a 20°C [11]. A determinação da DBO foi realizada de acordo com o método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

No caso de determinações em outras temperaturas, existem relações [44] que permitem a obtenção dos dados correspondentes da redução da DBO numa fração constante da demanda remanescente.

4.3.3 pH

Foi medido em potenciômetro milivoltimétrico.

4.3.4 Sólidos

O teor de sólidos foi determinado gravimetricamente segundo método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

4.3.5 Sólidos Sedimentáveis

Este teste indica o volume de sólidos que decanta em um determinado período de tempo.

A determinação foi realizada de acordo com o método descrito em “Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgoto (CETESB)” [2].

4.3.6 Gorduras

Esta determinação não dá especificamente o teor de gordura, mas também de todas as substâncias com características físico-químicas semelhantes, solúveis no solvente usado. O método utilizado está descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

4.3.7 Nitrogênio

A determinação do Nitrogênio foi feita segundo os métodos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

4.3.8 Fosfatos

Estes compostos podem existir em diferentes formas : dissolvido, condensado, ou ligado organicamente. A determinação foi realizada de acordo com os métodos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

4.3.9 Ferro

A determinação do conteúdo de Ferro foi feita seguindo o método da Fenantrolina, como descrito no “Standard Methods of Water and Wastewater” [3].

Na presença de excessivas quantidades de matéria orgânica foi preciso pré-digerir as amostras para destruir os complexos orgânicos e evitar as interferências colorimétricas.

4.3.10 Cloretos

Na determinação dos cloretos, foi utilizado o Método de Mohr, descrito em “Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos (CETESB)” [2].

4.3.11 Alcalinidade Potenciométrica

Usou-se o método descrito em “Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos (CETESB)” [2].

4.3.12 Estabilidade Relativa

O azul de metileno em presença de oxigênio conserva a cor, perdendo-a porém quando o oxigênio se esgota [4,30]. Este teste, portanto, mede a tendência da água em se tornar séptica e é um auxiliar para a determinação da eficiência do tratamento de modo qualitativo, indicando se a matéria putrescível foi ou não removida.

A determinação da Estabilidade Relativa foi feita de acordo com o método descrito em “Análises Físico-químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos (CETESB)” [2].

4.3.13 Análise Microbiológica

Foram feitas análises microbiológicas para detectar coliformes totais e fecais segundo o método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [3].

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características das Águas Residuárias

A Companhia Campineira de Alimentos, de onde provieram as amostras das águas residuárias em estudo, possui um sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados (Fig. 12).

Na caracterização dos resíduos, foi levado em consideração o efluente final da indústria, uma vez que é impraticável isolar os efluentes de cada setor produtivo e avaliar corretamente a influência de cada um sobre o efluente final.

A tabela 12, mostra os resultados obtidos no estudo das características do afluente industrial, por amostragem simples.

Observaram-se variações consideráveis nos valores do pH e da vazão. Estas alterações estão relacionadas com o tipo de produção da empresa (diversos tipos de balas, bolachas e biscoitos), assim como, com a limpeza dos equipamentos (uso de detergentes e maiores quantidades de água e de vapor de água); portanto estas variações podem ser consideradas como cíclicas, resultantes de fatores periódicos que decorrem dos proces-

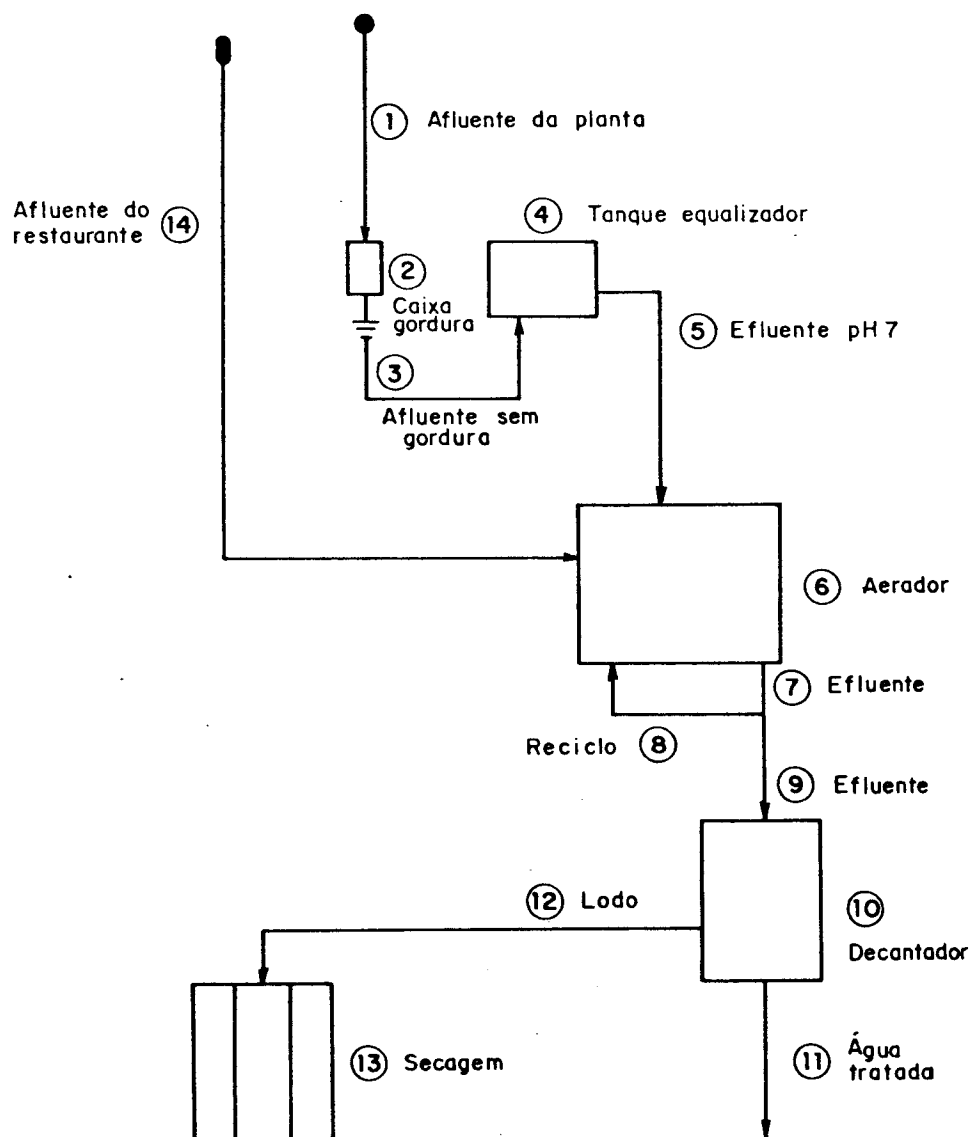


FIG. 12. SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA COMPANHIA CAMPINEIRA DE ALIMENTOS.

TABELA 12.- AMOSTRAGEM SIMPLES.

Hora	pH	Temperatura (°C)	Vazão (l/s)
8	8,0	31	3,39
9	6,2	29	3,30
10	5,2	31	0,80
11	5,0	31	1,24
12	5,2	31	1,81
13	5,3	33	2,52
14	4,8	31	3,39
15	4,7	31	2,52
16	4,5	30	2,52
17	4,2	30	1,24
18	3,7	30	1,24
19	4,1	31	0,80
20	4,5	33	1,24
21	4,2	33	1,24
22	4,4	31	0,80
23	4,0	31	0,80
24	3,8	30	0,80
1	4,0	29	0,80
2	4,2	30	0,80
3	4,6	29	0,80
4	4,3	30	0,80
5	4,7	30	1,24
6	5,2	30	2,52
7	10,0	31	2,52

samentos.

A temperatura dos efluentes pode ter importância em certos casos, porque o aumento da mesma acelera os processos de decomposição.

As correlações estatísticas dos dados permitiram a escolha apropriada dos valores médios e propuseram o método correto para determinação da faixa de valores para um parâmetro específico. Esta informação foi valiosa na determinação da necessidade de equalização previa do processo de tratamento específico.

A obtenção de dados representativos implicou na determinação das variações das características. Estas variações foram devidas a : tempo, localização, amostra, análise, pessoal, tipo de preservação e outros fatores menos evidentes. Geralmente, o tempo é considerado o fator mais significativo na variação dos dados.

No tratamento de águas residuárias, a determinação do desvio padrão e da variância é usada para definir a faixa e variabilidade dos dados [86].

Aqueles desvios que não são representativos do processo de tratamento das águas residuárias devem ser identificados, pois eles podem indicar a necessidade de melhoria na operação e manutenção do processo industrial ou do processo de tratamento das águas residuárias.

Esta variabilidade dos parâmetros pode ser aleatoria, como resultado dos efeitos ao acaso no processamento, ou cíclicos, como resultado de fenômenos periódicos que afetam o processo.

No presente trabalho a variabilidade dos parâmetros medidos foi acarretada por:

- Desperdício de material no processamento.
- Modificações temporárias no processo.
- Reações químicas resultantes de várias combinações de resíduos.
- Manutenção imprópria.

Devido a estas flutuações, que podem afetar a eficiência do tratamento, e para melhorar o controle do processo, decidiu-se trabalhar com um efluente equalizado.

Dadas as condições de trabalho e os resultados obtidos na amostragem simples, considerou-se mais conveniente realizar amostragem composta na determinação das características físico-químicas do afluente industrial.

Pelos dados apresentados na tabela 13, nota-se que o efluente contém uma quantidade considerável de matéria orgânica expressa, principalmente, como DQO (12350 mg/l) e conteúdo de sólidos voláteis (9175 mg/l) que são considerados poluentes orgânicos. Isto, acompanhado do fato que a maior percentagem destes foi de sólidos solúveis (orgânicos ou inorgânicos), faz com que o tratamento a utilizar seja mais difícil e dispendioso em relação ao tratamento de efluentes domésticos.

TABELA 13.- CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE.

Características	Concentração (mg/l)
Óleos e graxas	168,00
Res'duos totais	9590,00
Resíduos Fixos	415,00
Resíduos voláteis	9175,00
DQO	12350,00
DBO	4604,00
Fosfatos	2,15
Nitrogênio	10,07
Sólidos sedimentáveis	10,5 ml/l
Estabilidade Relativa	37 %
pH	4,9

Os despejos analisados, apresentaram a tendência de entrar em fermentação ácida muito rapidamente.

A DQO foi, em geral, mais alta do que a DBO, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos pode ser oxidado por via química do que por via biológica.

O valor da DBO encontrado (4604 mg/l) foi muito maior que o valor médio referido para esgoto doméstico (500 mg/l). Contudo, o grau de biodegradabilidade, expresso em certa forma como DBO/DQO (0,37), foi menor, inclusive, que os valores encontrados em outras indústrias alimentícias [22]. Isto indicou a presença de matéria orgânica não biodegradável.

Devido ao fato de que a concentração das diferentes características, varia durante as diferentes horas do dia, na obtenção dos valores dos parâmetros apresentados, foram utilizadas correlações estatísticas com a finalidade de tomar adequadamente os valores médios, e determinar corretamente a faixa de variação dos mesmos (Apêndice).

5.2 Determinação dos Parâmetros do Processo

Determinação da Resistência Elétrica

Os dados obtidos para determinação da Resistência Elétrica (RE) do sistema analisado, são mostrados na figura 13. O valor da tangente obtida no gráfico, é o valor da RE, igual a 2,374 ohm/célula; porém, o inverso desta característica, a Condutividade Elétrica, é mais significativa no entendimento do processo eletrolítico já que, geralmente, está diretamente relacionada com o número de espécies iônicas na solução. Sais inorgânicos solúveis, ácidos e bases, são excelentes condutores; compostos orgânicos iônicos tais como proteínas, ácidos graxos livres, ácidos orgânicos ou detergentes, são pouco condutores [83].

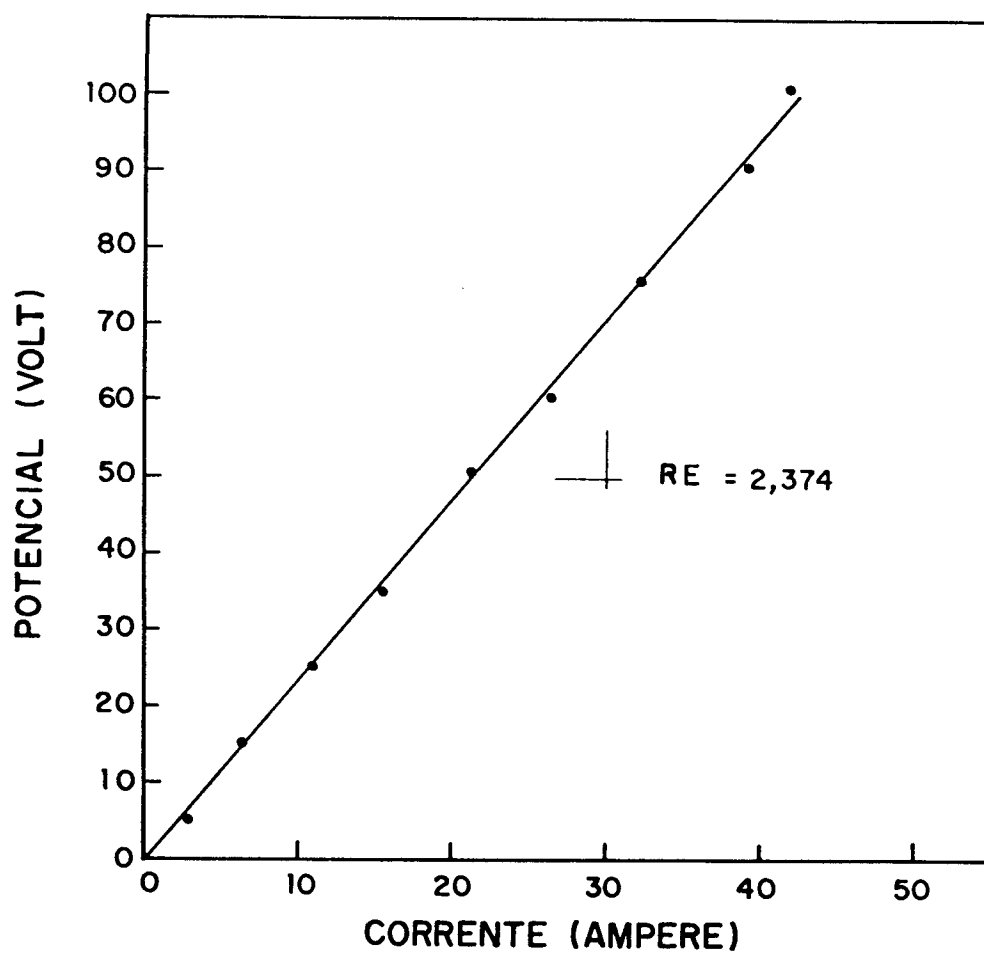


FIG. 13. RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL APLICADA E CORRENTE ELÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA.

O resultado obtido do gráfico foi relativamente alto quando comparado com outros que foram obtidos por Nogueira [66], em sistemas similares de tratamento de resíduos domésticos. Isto em parte é devido à baixa condutividade específica do afluyente industrial. Em geral, existe uma correlação entre esta característica e o conteúdo de sólidos filtráveis (0,55 - 0,70), dos quais o afluyente é rico, mas esta correlação não é válida quando os sólidos dissolvidos são, em sua maioria, moléculas não dissociáveis, como açúcares simples, triglicerídeos e amidos, que são considerados não condutores.

A otimização de uma reação eletrolítica, em termos de eletroflotação máxima de matéria orgânica por unidade de energia elétrica aplicada, requer o desenvolvimento de um processo eletrolítico onde a resistência elétrica do sistema seja minimizada.

Em ensaios preliminares, comprovou-se a influência de alguns fatores como : adição de cloreto de sódio, temperatura e grau de agitação; no entanto, resolveu-se estudar dois dos parâmetros que influem mais diretamente na maximização do contato solução - eletrodo, como : o número de placas do eletrodo e a adição de eletrólitos (cloreto de sódio), observando-se que a resistência elétrica da célula eletroquímica depende da geometria da célula, das dimensões dos eletrodos e distância entre eles, e da condutividade específica da solução, segundo a relação III.22 : $R = \frac{1}{\chi} \frac{l}{A}$

A influência dos fatores estudados é mostrada na figura 14. Os resultados concordam com o expresso anteriormente, a resistência elétrica do sistema diminuiu quando a área de reação foi incrementada e quando a resistência específica da solução foi reduzida mediante a adição de espécies iônicas, conforme mostra a tabela 14. Este fato tem, ao menos, dois significados muito importantes no processo de tratamento: consumo de energia e formação eletrolítica do cloro.

Embora o teor de cloretos seja importante sob o aspecto da condutividade elétrica do afluyente e, conseqüentemente, da potência instalada e, mais importante ainda, sob

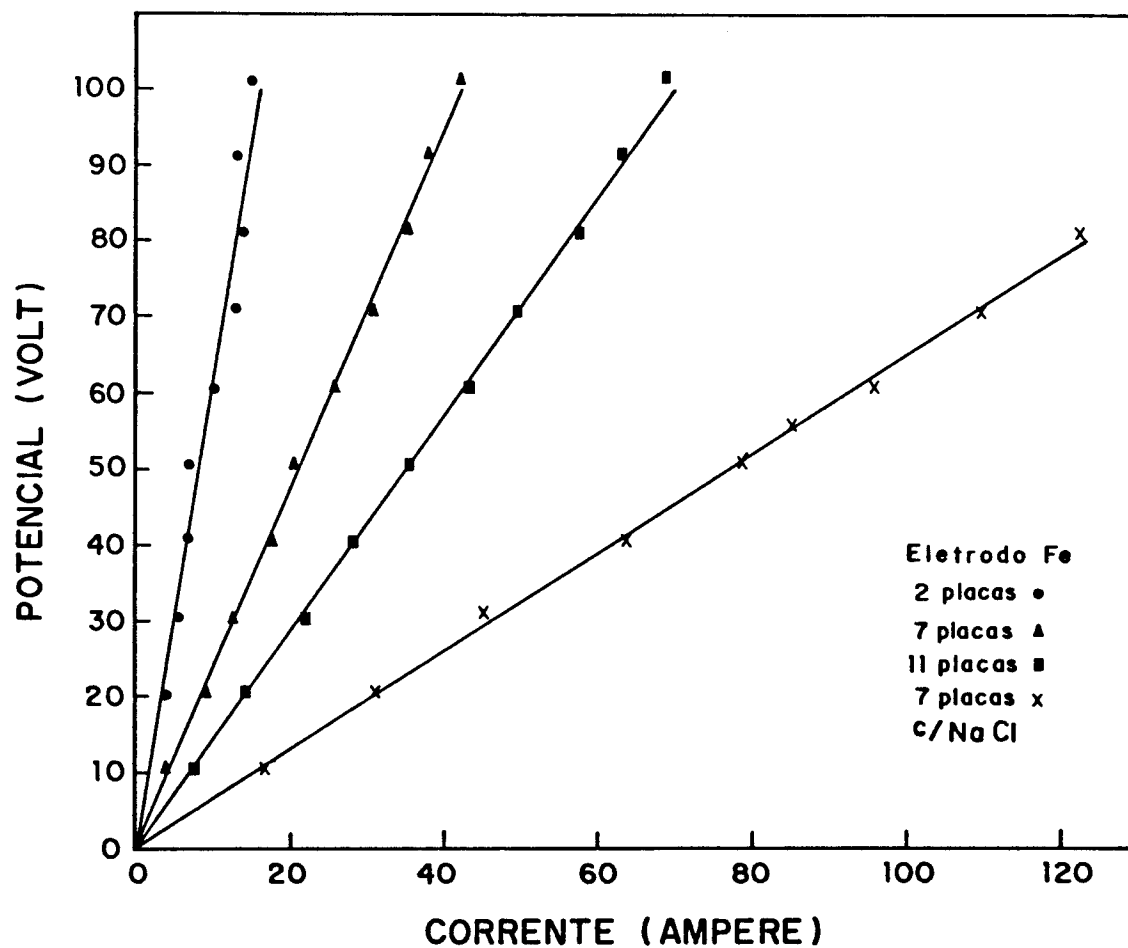


FIG. 14. VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA COM O NÚMERO DE PLACAS DE FERRO E ADIÇÃO DE ELETRÓLITO (NaCl).

TABELA 14.- INFLUÊNCIA DA ÁREA DE REAÇÃO E DA ADIÇÃO DE NaCl NA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DO SISTEMA.

Parâmetro		Resistência Elétrica (Ohm/célula)
Área de Reação m^2	0,007	6,172
	0,046	2,374
	0,072	1,420
Adição de NaCl ppm	500	0,644

o aspecto do consumo de energia elétrica, o aumento da área dos eletrodos também poderá encaminhar a solução no mesmo sentido e dentro dos limites práticos operacionais. Portanto, a utilização de um ou outro mecanismo de otimização da reação eletrolítica deve ser feita tomando em consideração a influência respectiva para o Coeficiente Aparente (K) de remoção da matéria orgânica, expressa como DQO; processo no qual foram considerados outros fatores de grande importância tais como o grau de adsorção e oxidação.

Determinação do Coeficiente Aparente (K)

Os experimentos realizados para analisar o efeito do pH, da agitação da solução e da adição de cloreto de sódio, sobre o grau de remoção da matéria orgânica expressa como DQO em sistema descontínuo permitiram obter os gráficos das figuras seguintes.

As figuras 15 e 16 mostram os resultados obtidos no estudo da influência da agitação no processo. Inicialmente, quando foi aumentada a agitação, nota-se um incremento na eficiência do sistema expressa como velocidade de reação (Tabela 15). Isto, de certa forma concorda com a teoria clássica da floculação onde é indicado um aumento na

taxa de floculação causada pela agitação da solução (floculação ortocinética). Porém, a maiores velocidades de agitação observa-se uma redução na velocidade de remoção de matéria orgânica (DQO), devido principalmente à existência de um limite para a tensão de cisalhamento que os flocos podem suportar. O agregado é quebrado quando as forças hidrodinâmicas, agindo sobre ele, excedem a tensão limite.

Além disso, densidades de corrente aplicadas não uniformemente produzem variações na diferença de potencial entre o eletrodo e a solução nas diferentes localidades da superfície do eletrodo, causando o uso inefetivo da área total do eletrodo, isto está de acordo com Snoeyink e Jenkins [83].

TABELA 15.- INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NO PROCESSO.

Agitação (rpm)	K $(w.h)^{-1}$
0	0,0004999
50	0,0006000
200	0,0011100
350	0,0009280
500	0,0008200
700	0,0007500

A velocidade, em torno de 200 r.p.m., foi escolhida para manter uma turbulência adequada no reator, em função do maior valor do Coeficiente Aparente obtido :

$$K=0,0011100 (w.h)^{-1}.$$

Em relação à adição de Cloreto de Sódio, os resultados obtidos, mostrados nas figuras 17 e 18, concordam com o esperado. Os valores do Coeficiente Aparente, de-

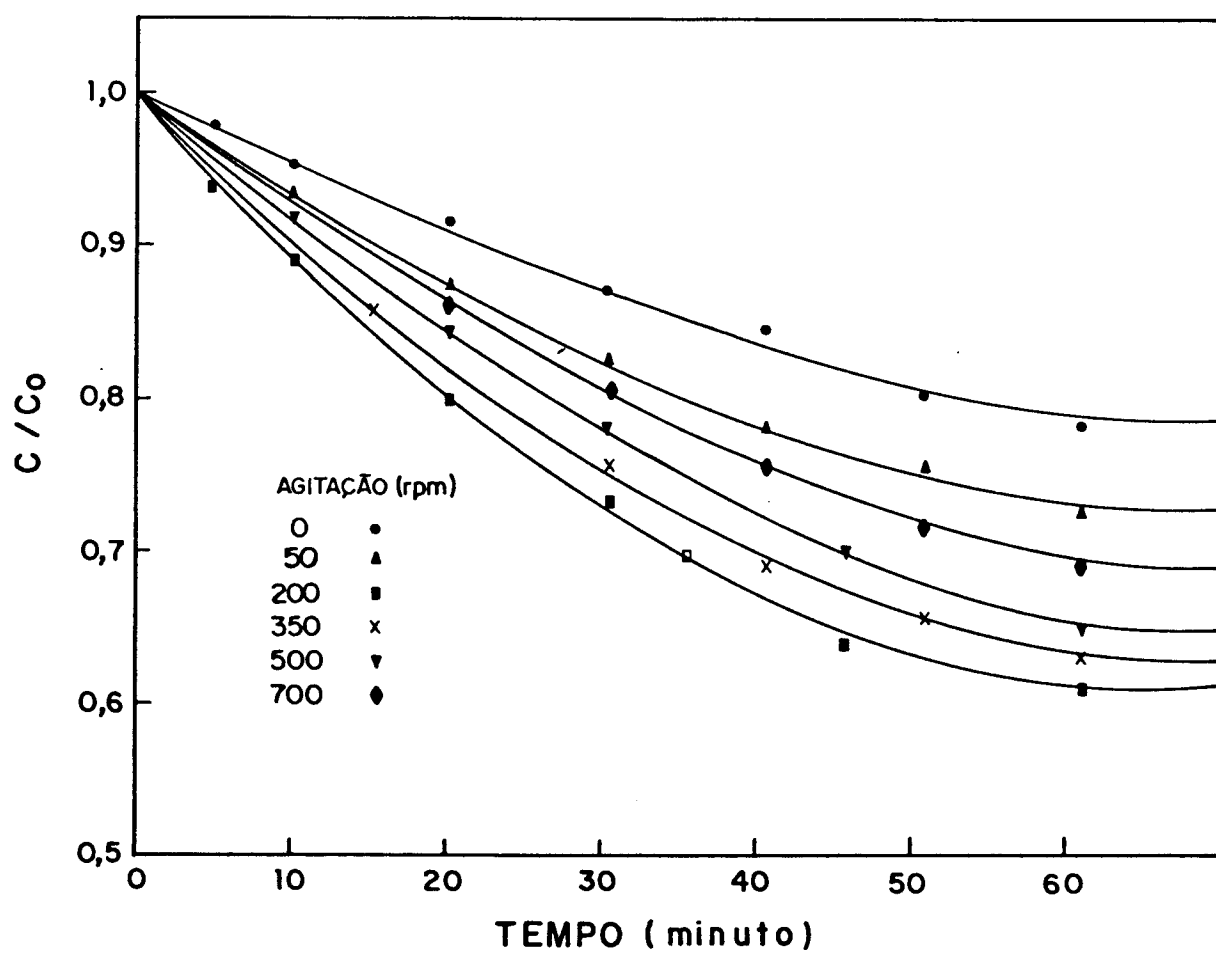


FIG. 15. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSO DESCONTÍNUO. (AMPERAGEM : 15 A)

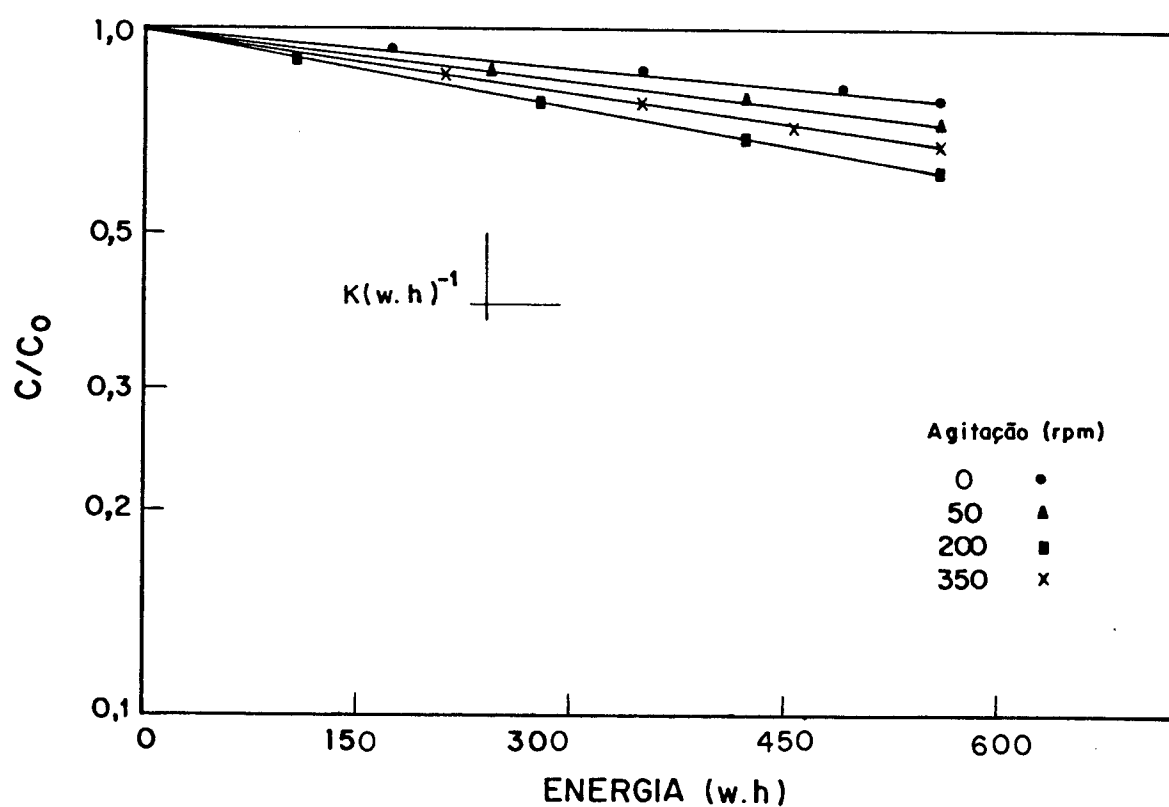


FIG. 16. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NO VALOR DO COEFICIENTE APARENTE EM PROCESSO DESCONTÍNUO. (AMPERAGEM : 15 A)

terminados graficamente, foram : $0,00047 (w.h)^{-1}$, $0,002712 (w.h)^{-1}$, $0,004423 (w.h)^{-1}$ e $0,0051348 (w.h)^{-1}$ para adições de 0, 500, 1000 e 2000 ppm de Cloreto de Sódio, respectivamente.

Como observado nas figuras mencionadas, a adição do eletrólito não conduz a uma boa remoção de matéria orgânica, embora a condutividade do sistema tenha sido melhorada. Aparentemente, a remoção de substâncias dissolvidas na água residuária é difícil de realizar nos níveis de energia e tempo utilizados.

Melhores resultados foram obtidos nos experimentos realizados com variações de pH (Figuras 19 e 20). Observa-se um incremento no valor do Coeficiente Aparente (K) a medida que o pH foi aumentado, verificando-se uma relação entre o grau de remoção de matéria orgânica e o pH da solução tratada (Tabela 16).

TABELA 16.- INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO pH NO PROCESSO.

Parâmetro pH	K $(w.h)^{-1}$
4,0	0,000468
5,5	0,005422
7,0	0,011561

O pH é um parâmetro de grande importância no tratamento de águas residuárias, influenciando especialmente nas reações químicas, nos processos de troca iônica, floculação, precipitação, dissolução e, outros mecanismos de separação [46].

O pH, além de governar o potencial da superfície, tem uma influência crítica sobre as espécies hidrolíticas formadas, portanto, sobre as condições de estabilidade para a coagulação.

No caso em estudo, de acordo com os resultados obtidos e tendo em consideração

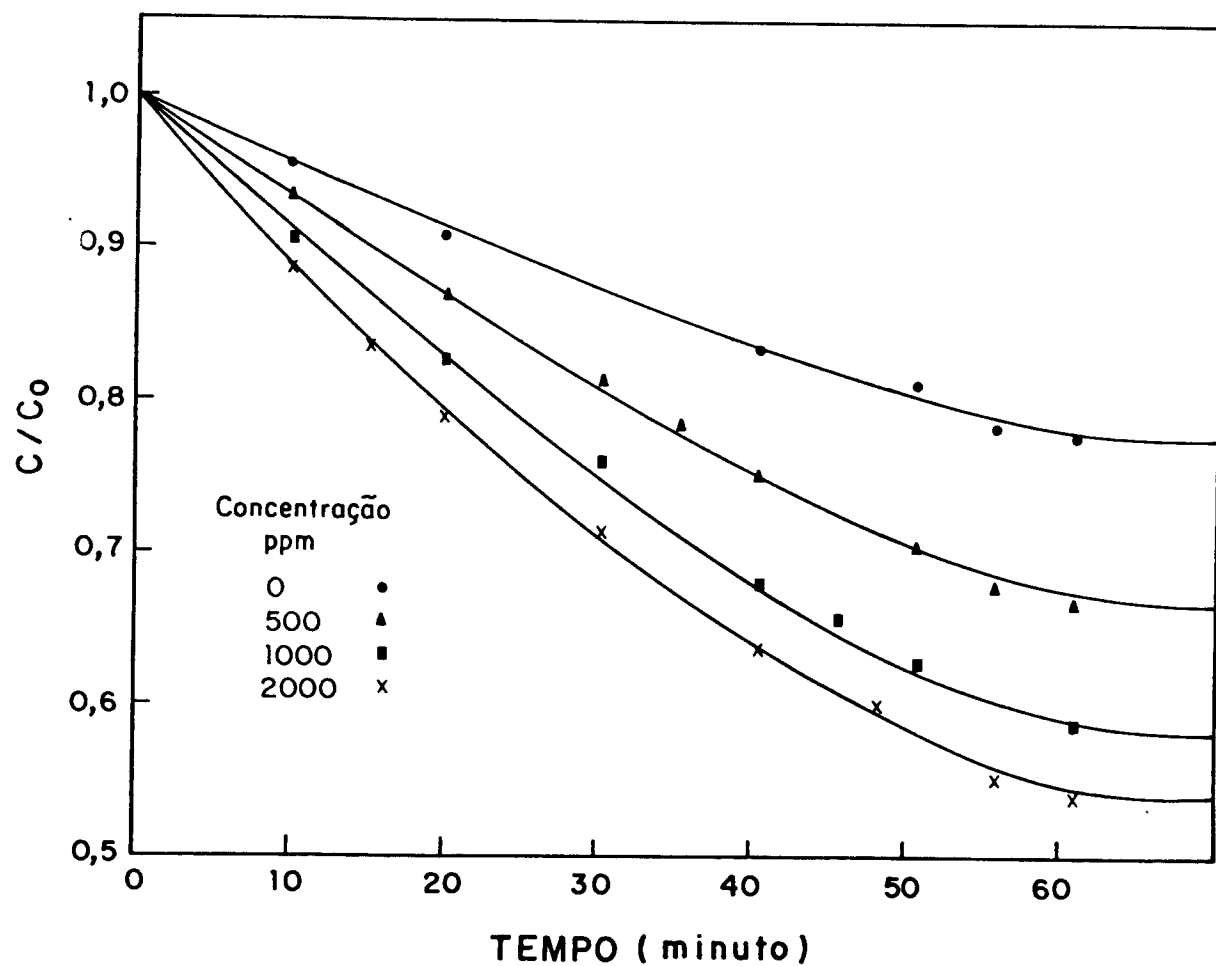


FIG. 17. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS (NaCl) NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSO DESCONTÍNUO.
(AMPERAGEM : 15 A , pH : 4,0)

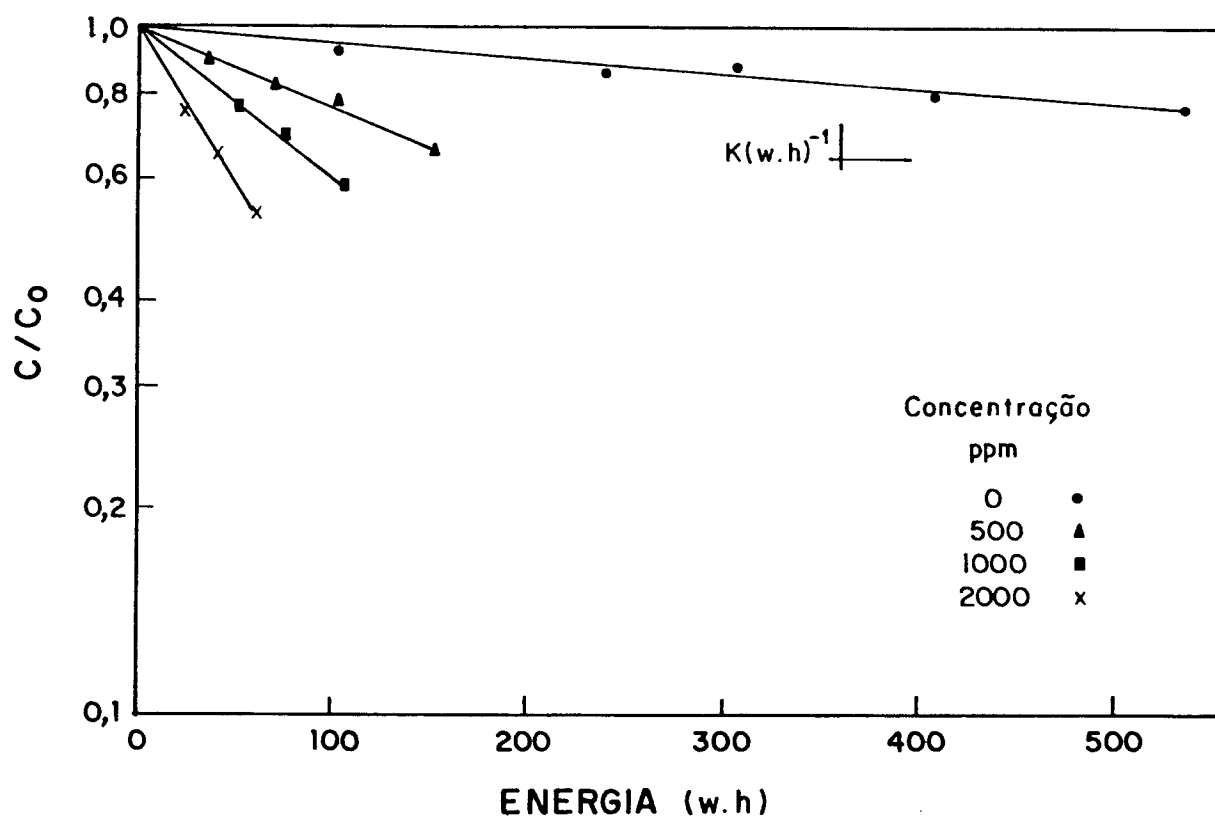


FIG. 18. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS NO VALOR DO COEFICIENTE APARENTE NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSO DESCONTÍNUO.
(AMPERAGEM : 15 A , pH : 4.0)

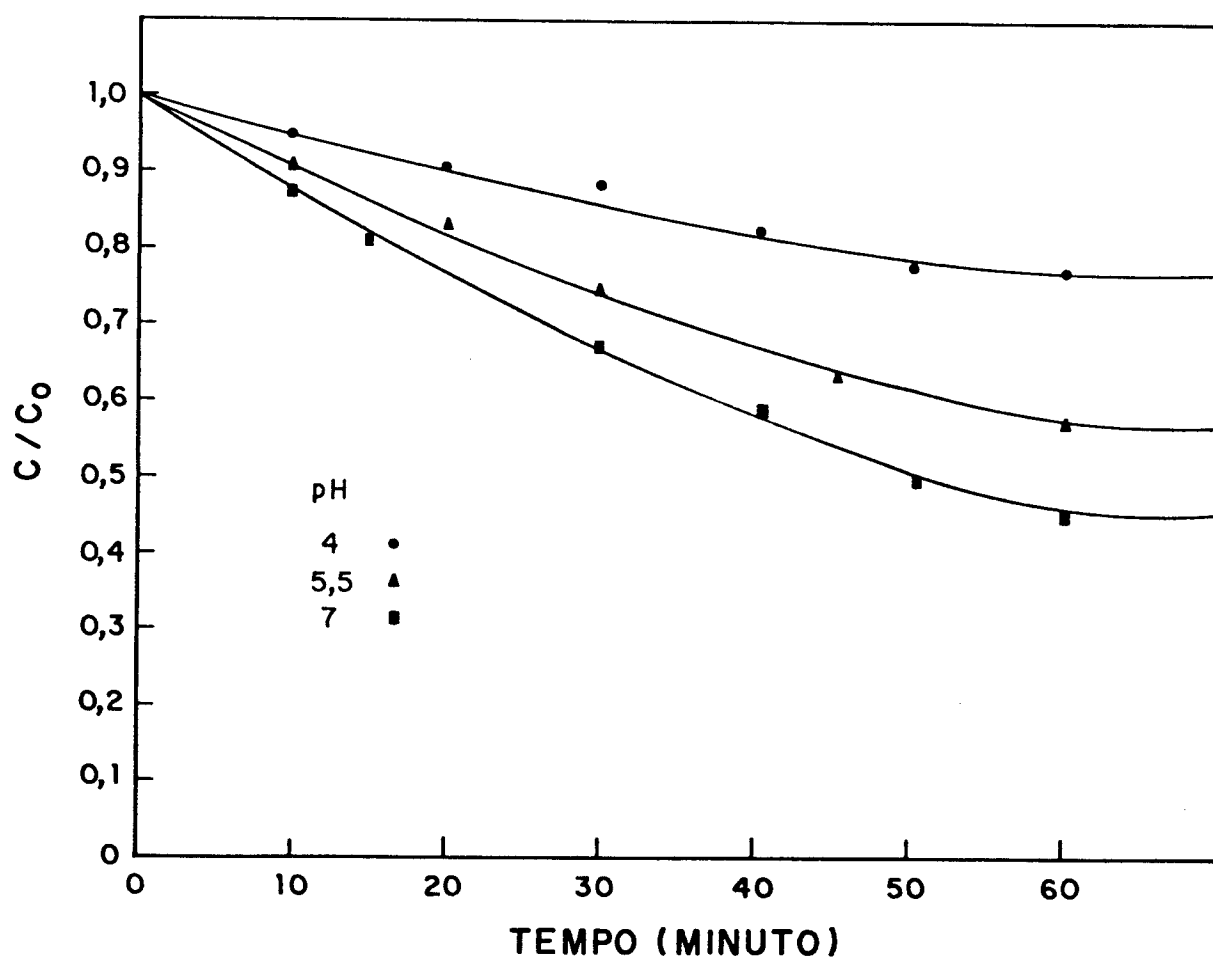


FIG. 19. INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSO DESCONTÍNUO. (AMPERAGEM : 15 A)

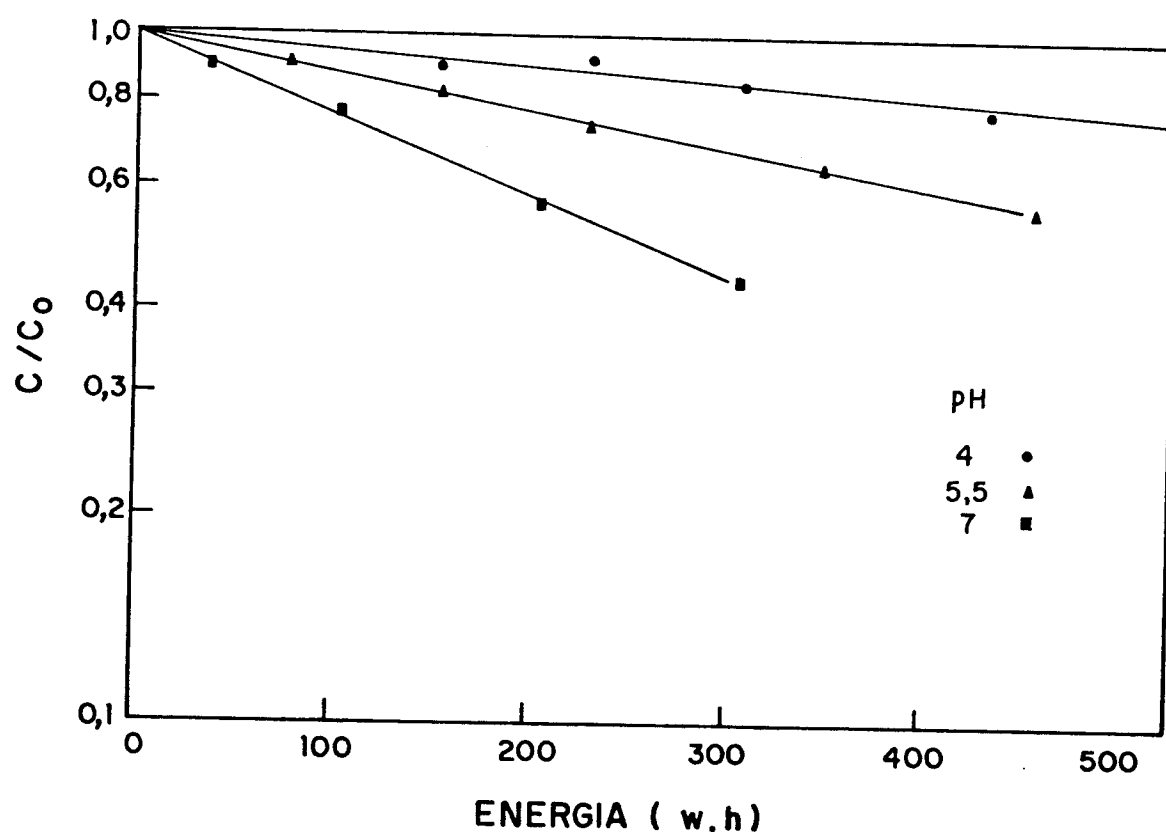


FIG. 20. INFLUÊNCIA DO pH NO COEFICIENTE APARENTE NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSO DESCONTÍNUO. (AMPERAGEM : 15 A)

o Diagrama de Estabilidade de Coagulação do $\text{Fe}(+++)$ desenvolvido por Johnson e Amitharajah [46] mostrado na figura 21, considerou-se conveniente corrigir o pH da água residuária até um valor de 7, mediante a adição de hidróxido de sódio (Na OH) para continuar trabalhando nas etapas seguintes.

Por outro lado, tendo-se obtido resultados menos eficientes com a adição de cloreto de sódio e para evitar o perigo da formação de organoclorados, decidiu-se trabalhar sem a adição desse eletrólito. No entanto, o aumento da área de superfície dos eletrodos foi pesquisado com a intenção de melhorar o processo eletroquímico em estudo.

Na verificação da influência da área interfacial na eficiência do processo, obtiveram-se os resultados mostrados nas figuras : 22, 23 e 24. A figura 22 mostra a variação da resistência em função do número de placas do eletrodo. Nessa figura e na tabela 17 observa-se uma redução na resistência elétrica do sistema quando o número de placas do eletrodo foi maior. Este resultado era esperado já que quando a área interfacial é aumentada obtém-se melhor interação ion-eletrodo.

O Coeficiente Aparente (K) é a tangente às curvas obtidas que estão apresentadas na figura 24.

TABELA 17.- INFLUÊNCIA DA ÁREA DE REAÇÃO NA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DO SISTEMA (pH = 7).

Área de Reação (m^2)	Resistência Elétrica (Ohm/célula)
0,0072	5,649
0,0460	1,923
0,0720	1,176

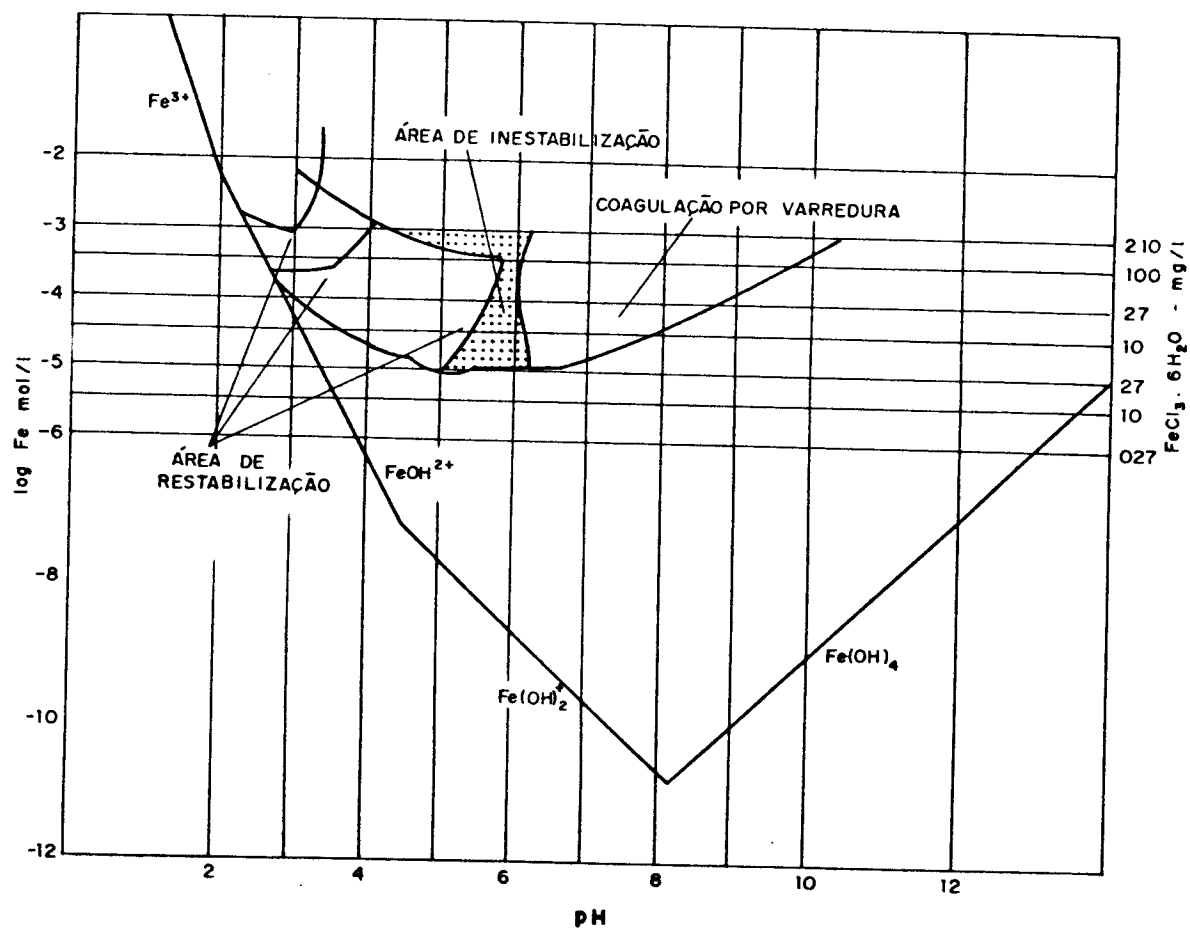


FIG. 21. DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE COAGULAÇÃO [46].

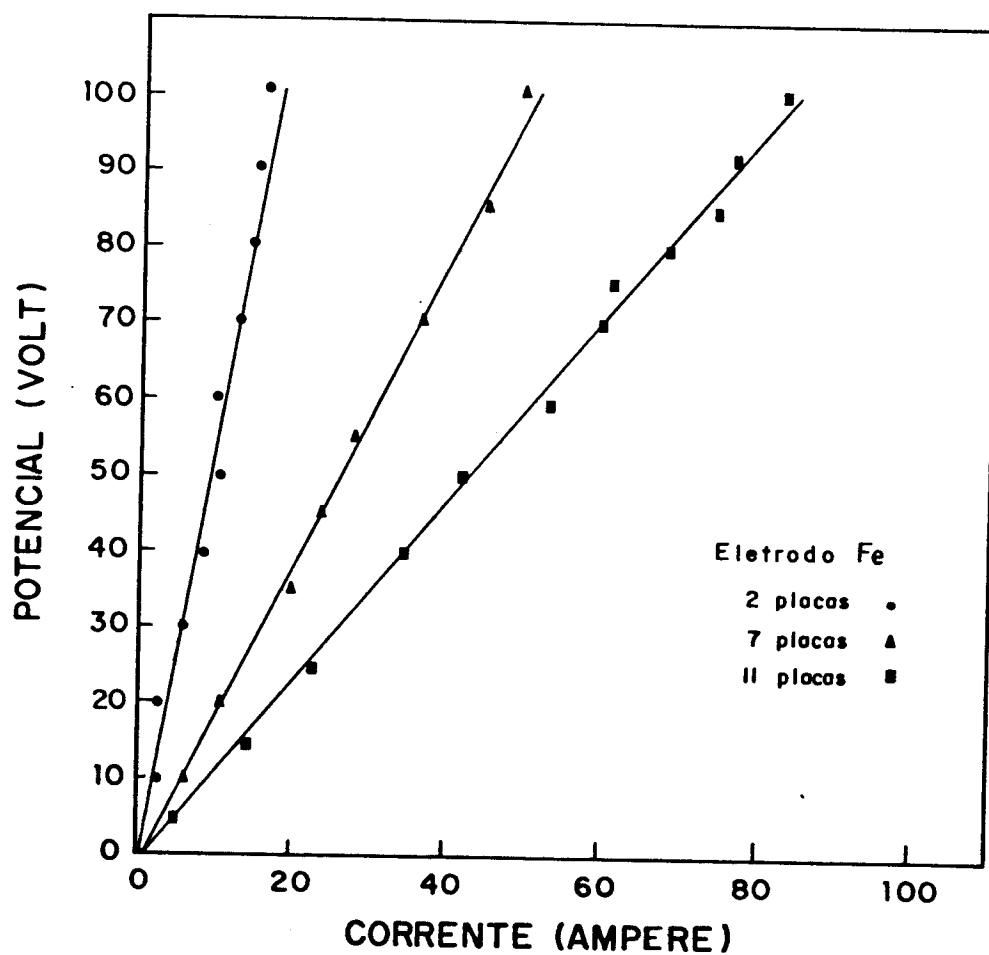


FIG. 22. VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA, EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PLACAS DO ELETRODO. (pH : 7,0)

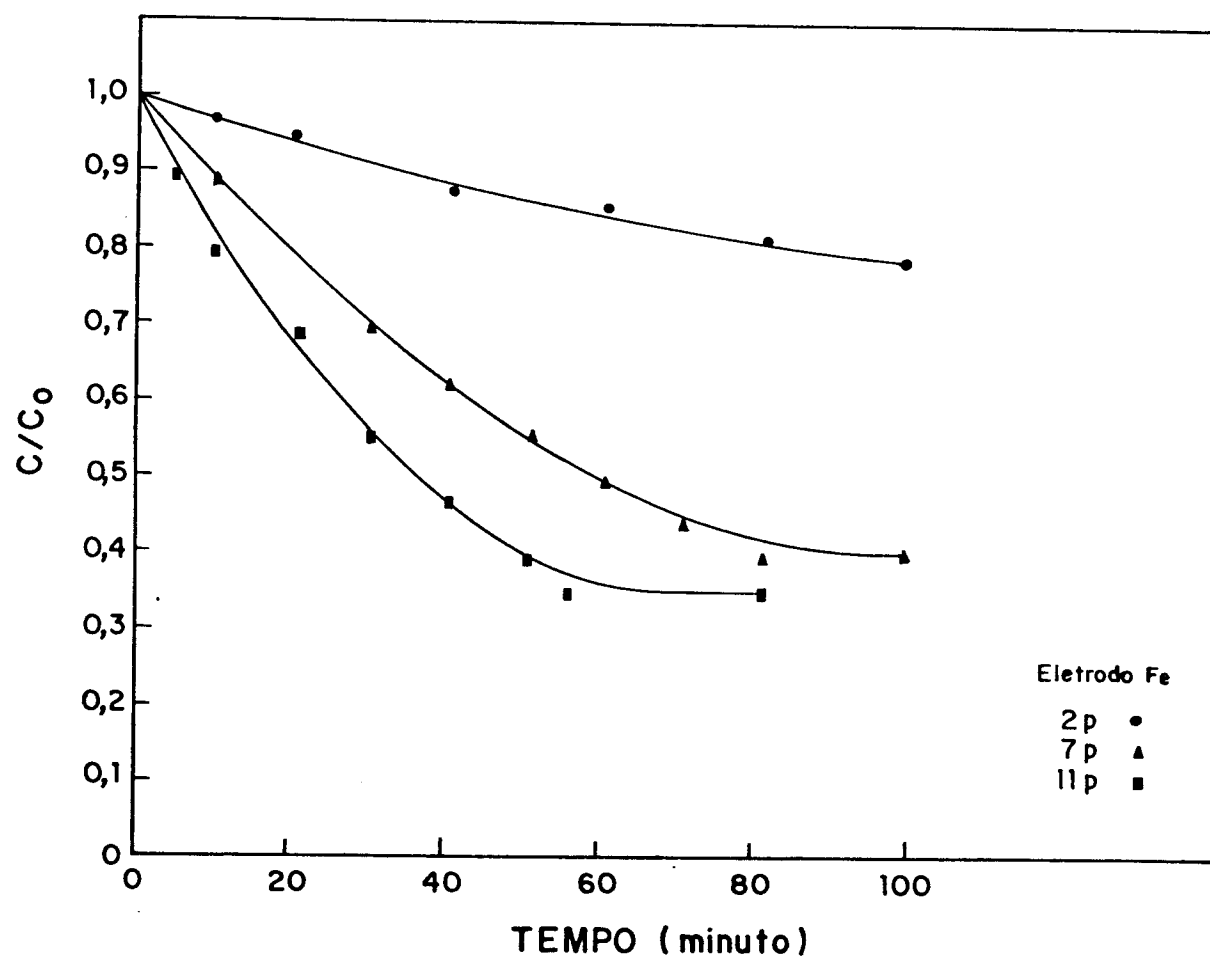


FIG. 23. VELOCIDADE DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PLACAS DO ELETRODO.
(VOLTAGEM : 5 V , PH : 7,0)

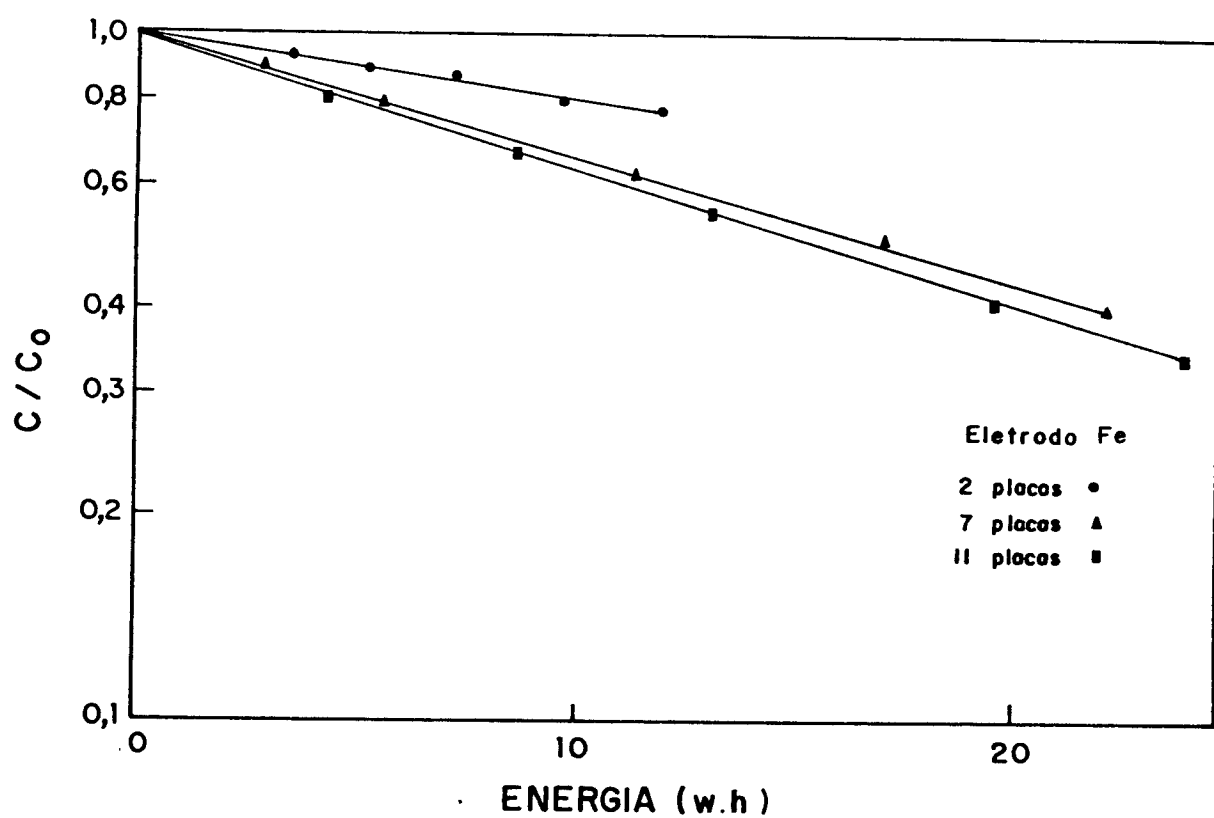


FIG. 24. REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, COMO DQO, EM
RELAÇÃO À ENERGIA. (VOLTAGEM : 5V , pH : 7,0)

No entanto, a seleção do tipo de eletrodo depende principalmente do valor do Coeficiente Aparente (K) no processo de remoção da matéria orgânica expressa como DQO, já que esta melhor representa o conjunto de fenômenos que ocorrem num processo eletrolítico.

A figura 23 mostra a redução da DQO, em relação ao tempo utilizado no processo. Por sua vez, a figura 24, numa escala semilogarítmica, expressa a relação entre a DQO e a energia como:

$$C = C_o \cdot e^{-KE} \quad (5.1)$$

onde :

C - Demanda Química de Oxigênio no tempo t (mg/l).

C_o - Demanda Química de Oxigênio no tempo inicial t_o (mg/l).

E - Energia utilizada (w.h).

K - Coeficiente Aparente de remoção de matéria orgânica (w.h)⁻¹.

5.2.1 Determinação da Voltagem Otima

Experimentos preliminares indicaram que existe uma dependência do Coeficiente Aparente (K) em função da voltagem utilizada. As figuras 25, 26, 27, 28, 29.30 e, a tabela 18, mostram os resultados obtidos com os 3 eletrodos em estudo, aplicando quatro diferentes valores de voltagem. Analisou-se o comportamento do sistema utilizando 5V, 10V, 15V e 20V dado que em experimentos preliminares, valores de voltagens superiores a estes induziram elevação muito grande na temperatura. Quando foram usados 30V ou superiores, a temperatura da solução atingiu valores superiores a 50°C, sendo que a temperatura máxima permitida pela legislação do Estado de São Paulo é de 40°C.

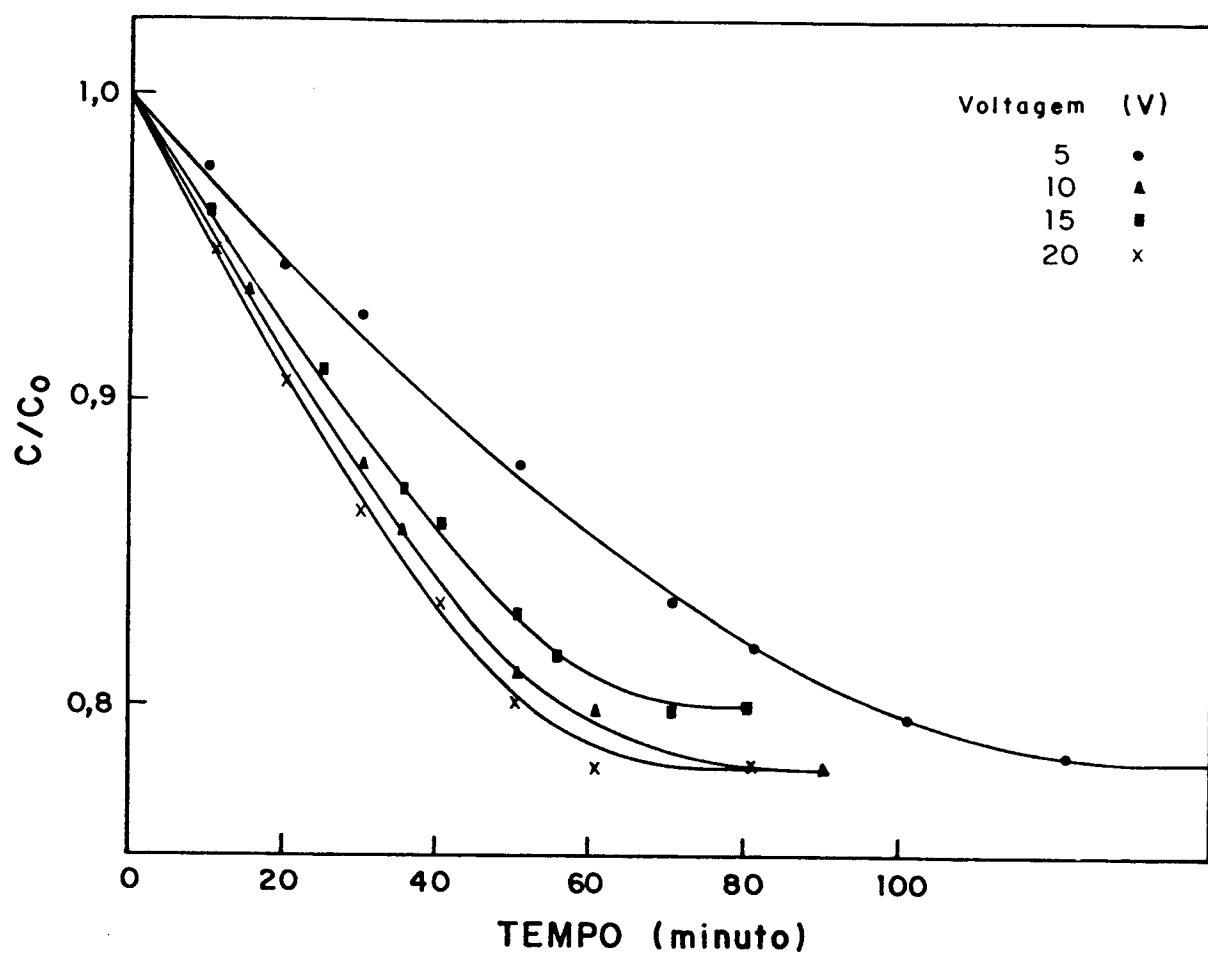


FIG. 25. INFLUÊNCIA DA VOLTAGEM, NO PROCESSO COM O ELETRODO DE FERRO DE 2 PLACAS.
(AMPERAGEM INICIAL : 3 A , pH : 7,0)

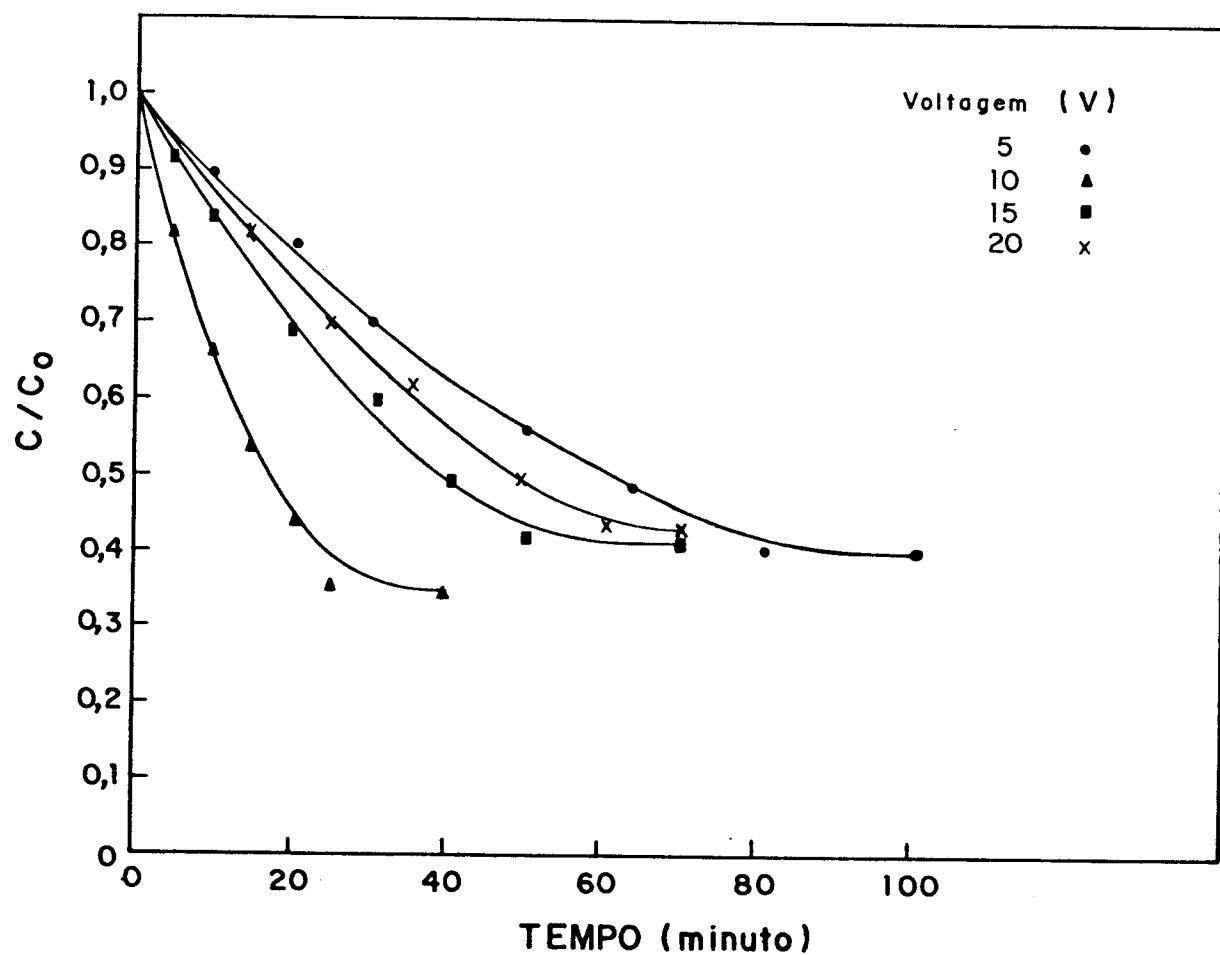


FIG. 26. INFLUÊNCIA DA VOLTAGEM. USANDO-SE ELETRODO DE FERRO DE 7 PLACAS.
(AMPERAGEM INICIAL : 9 A, pH : 7,0)

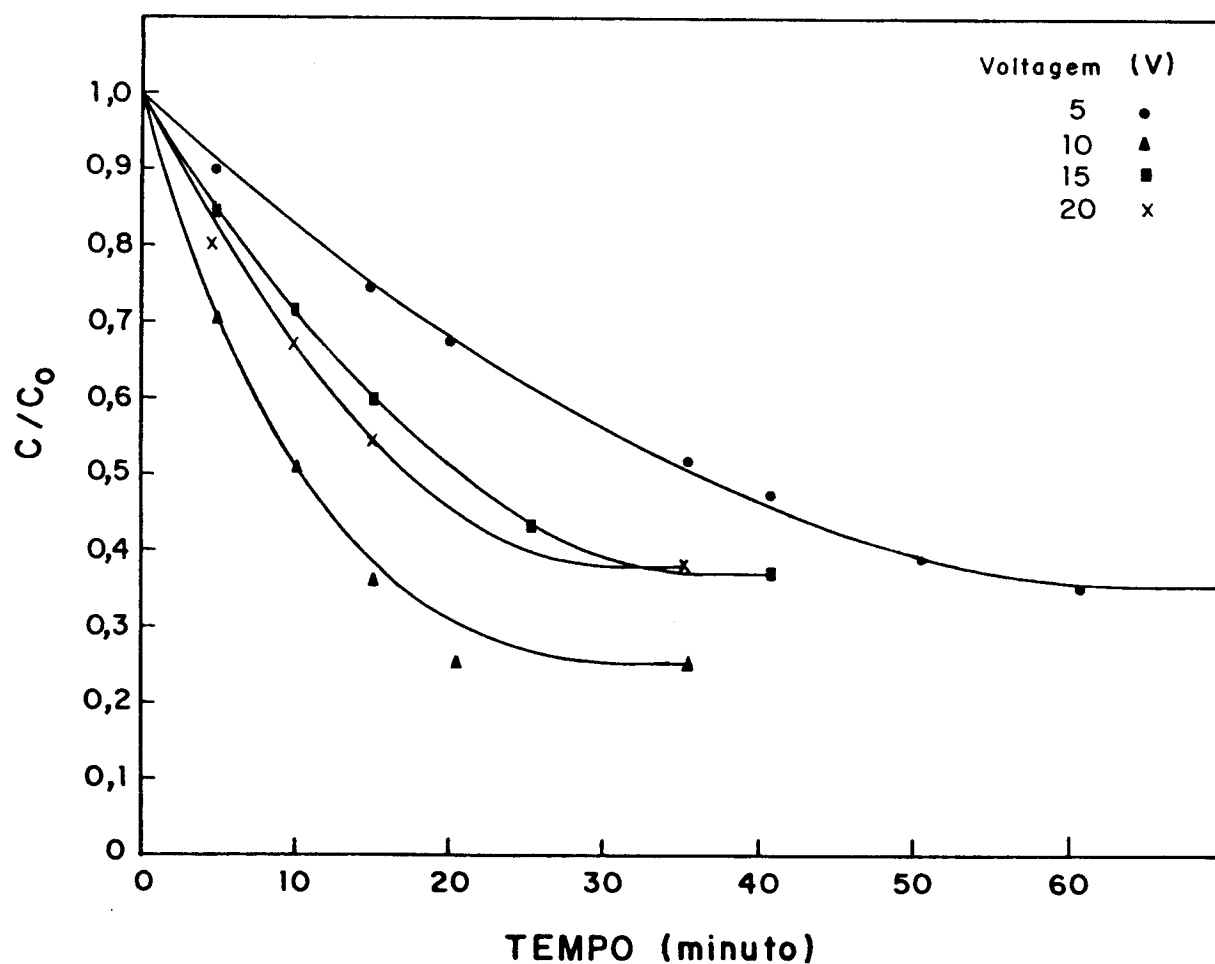


FIG. 27. INFLUÊNCIA DA VOLTAGEM, USANDO-SE ELETRODO DE FERRO DE 11 PLACAS.
(AMPERAGEM INICIAL : 11A , pH : 7,0)

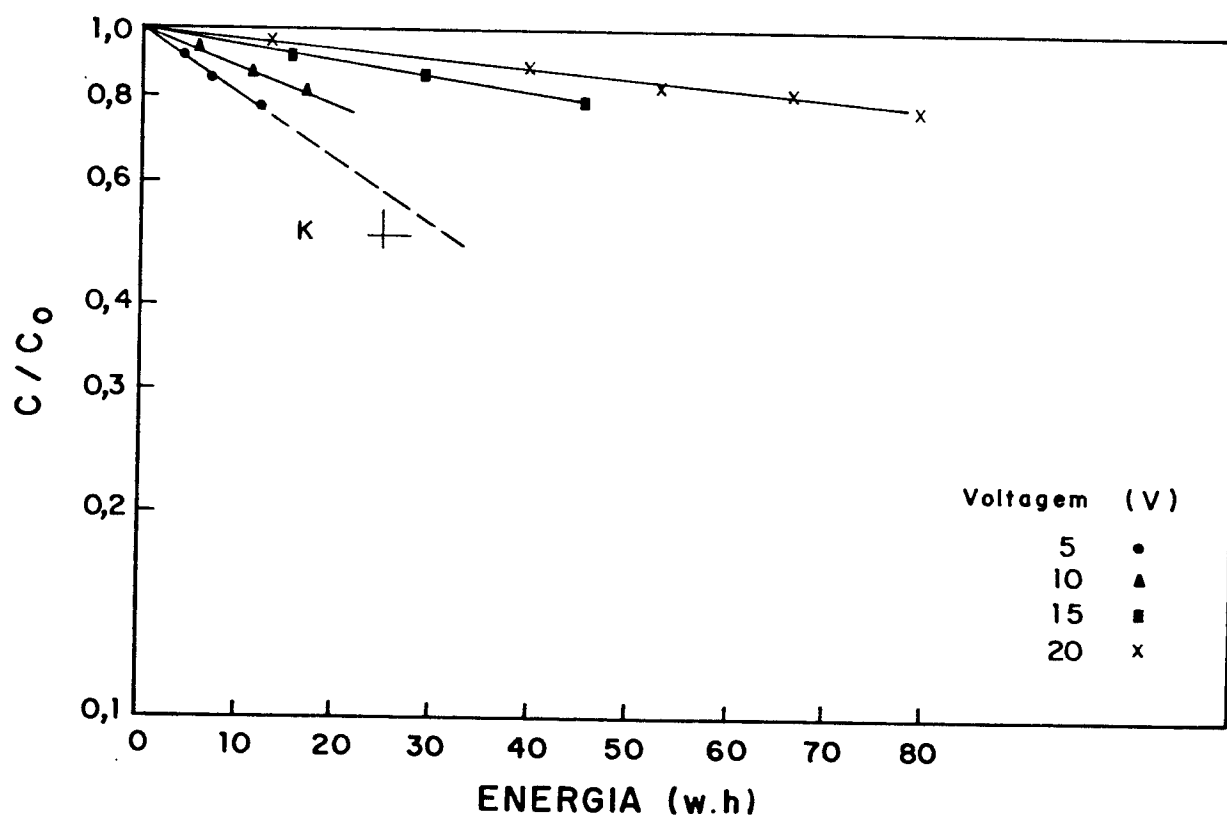


FIG. 28. REMOÇÃO DA DQO, USANDO ELETRODO DE FERRO DE 2 PLACAS. (AMPERAGEM INICIAL : 3 A , pH : 7,0)

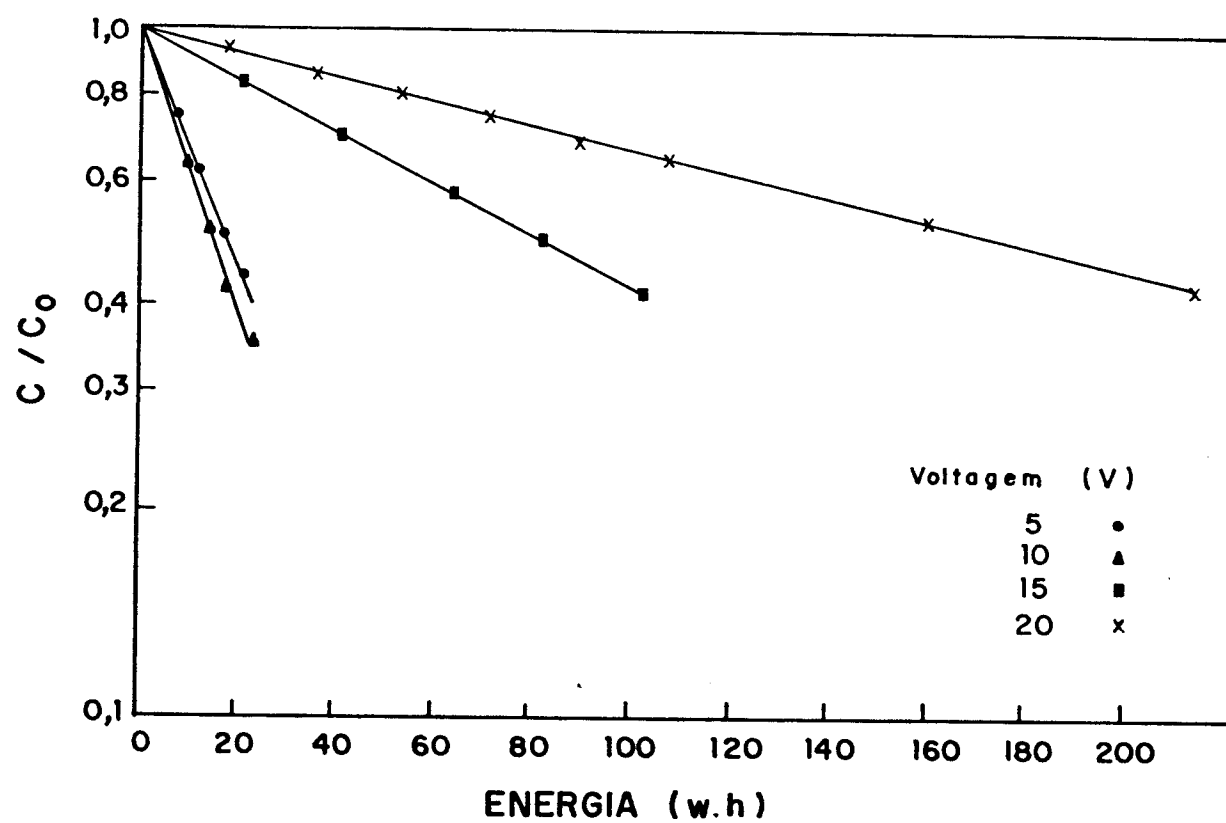


FIG. 29. REMOÇÃO DA DQO, USANDO ELETRODO DE FERRO DE 7 PLACAS. (AMPERAGEM INICIAL : 9 A , pH : 7,0)

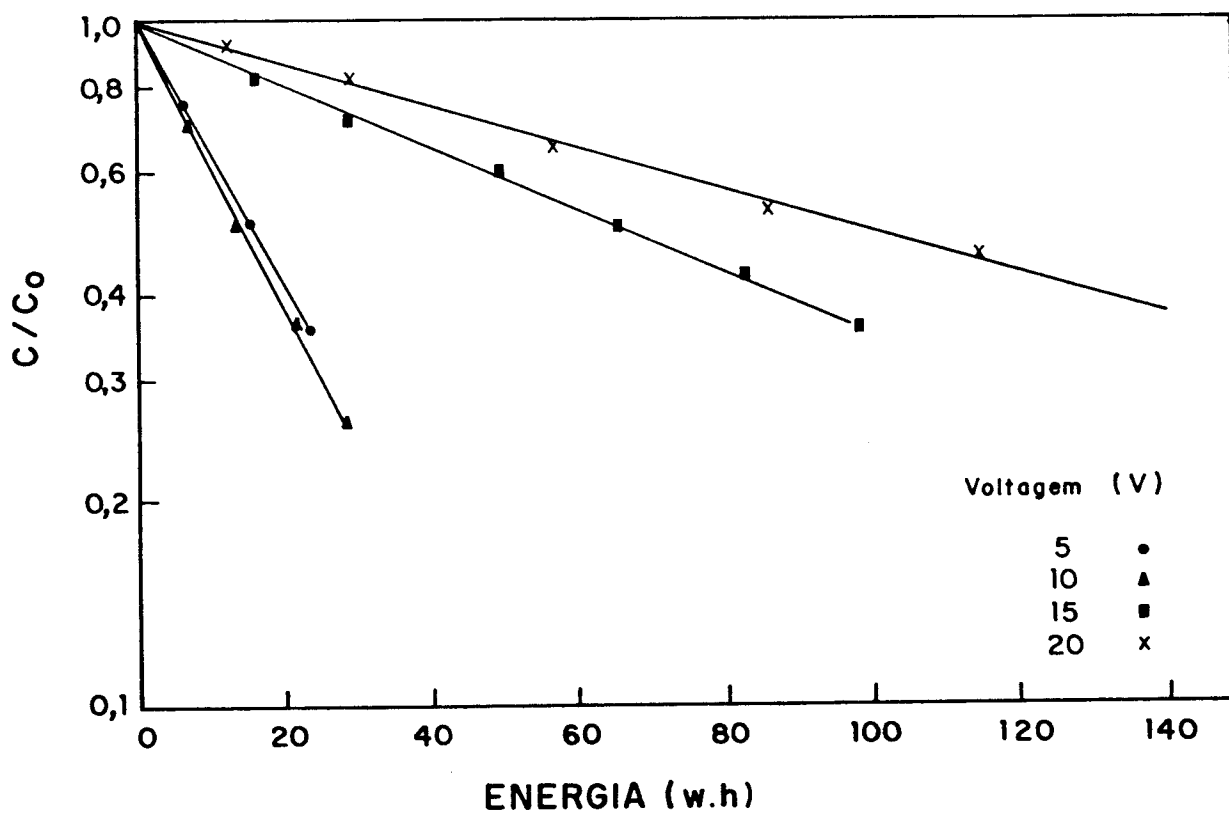


FIG. 30. REMOÇÃO DA DQO, USANDO ELETRODO DE FERRO DE 11 PLACAS. (AMPERAGEM INICIAL : 11A , pH : 7,0)

TABELA 18.- INFLUÊNCIA DA VOLTAGEM NO PROCESSO.

Número de Placas por Eletrodo	Potencial (V)	K (<i>w.h</i>) ⁻¹
2	5	0,0090887
	10	0,0047593
	15	0,0021447
	20	0,0013818
7	5	0,0180651
	10	0,0186164
	15	0,0036427
	20	0,0017127
11	5	0,0189430
	10	0,0205120
	15	0,0044509
	20	0,0029926

Da relação entre os valores do coeficiente aparente (K) e a voltagem aplicada (Fig.31), notou-se que é com o eletrodo de 11 placas verticais que ocorrem os maiores valores da constante em estudo. Portanto, elegeu-se a voltagem de 10V na qual o valor do coeficiente aparente (K) é o máximo; já que, nestas condições, o consumo de energia elétrica será minimizado.

5.2.2 Análise do Mecanismo de Remoção

Embora a voltagem de 10V seja a que conduziu ao maior valor da constante de reação, decidiu-se continuar trabalhando com duas voltagens (5V e 10V) considerando que os valores da constante de reação não foram muito diferentes para ambas condições, que o grau de remoção de matéria orgânica é similar e, que a energia utilizada foi menor

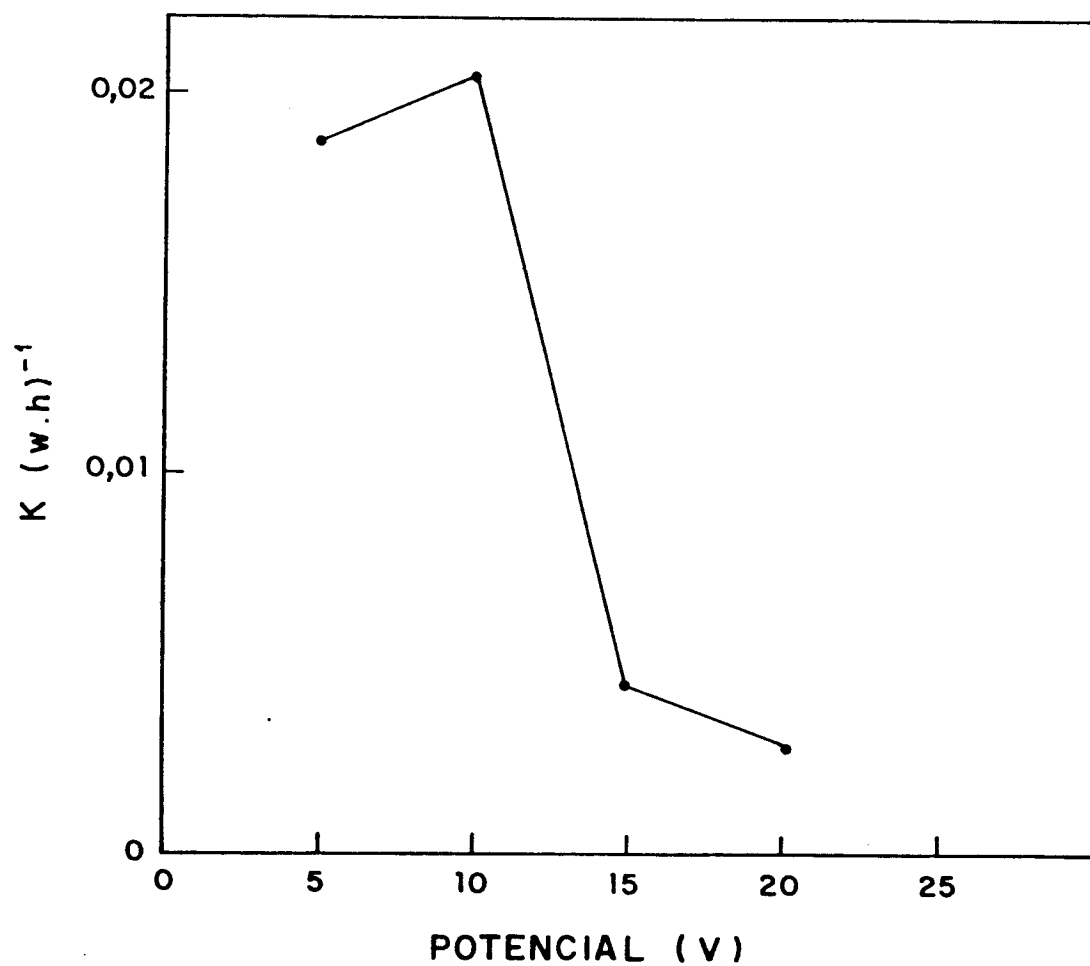


FIG. 31. COEFICIENTE APARENTE (K) EM RELAÇÃO À VOLTAGEM
USADA EM PROCESSO DESCONTÍNUO,USANDO
ELETRODO DE FERRO DE 11 PLACAS.
(AMPERAGEM INICIAL : 11 A)

no uso de 5 volts.

Dos experimentos realizados no processo em batelada obtiveram-se os gráficos apresentados nas figuras 32 e 33 nos quais está plotada a variação de $\frac{C}{C_0}$ contra tempo, temperatura e pH.

Observaram-se variações consideráveis no pH e na temperatura do sistema, durante os 60 minutos de tratamento. Estas variações foram mais drásticas no caso do uso de 10V de voltagem (figura 33), e estão relacionadas diretamente com a quantidade de energia aplicada.

Estas variações foram acompanhadas inicialmente de formação de flocos, seguida da acumulação destes flocos na superfície do líquido devido à flotação dos sólidos separados. Conseqüentemente, observou-se redução na turbidez do líquido tratado.

A combinação de dois fenômenos, a coagulação-floculação dos coloides, e as reações eletroquímicas de oxidação e redução, estabilizaram rapidamente os compostos contaminantes. Os gases produzidos (O_2 , H_2 , Cl_2) arrastaram as impurezas para a superfície, sob a forma de espuma.

Nos processos, a DQO foi reduzida durante os 20 primeiros minutos, no caso da maior voltagem (10V) e, durante os primeiros 55 minutos no caso de 5V. Com base nesta informação, fizeram-se análises dos diferentes constituintes dos efluentes para as seguintes condições: 5V-55min e 10V-20min.

Na tabela 19, são apresentados os resultados obtidos nas análises correspondentes.

Determinou-se que a maior percentagem de redução corresponde aos Fosfatos (90,7 % e 95,5 % para os casos A e B, respectivamente). O fósforo deve ser removido das águas porque é um elemento que estimula o crescimento de algas e contribui para que ocorra a *eutrofização*. Geralmente, existe em três formas : ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico, 10 % dos quais correspondem à porção insolúvel, normalmente separada por

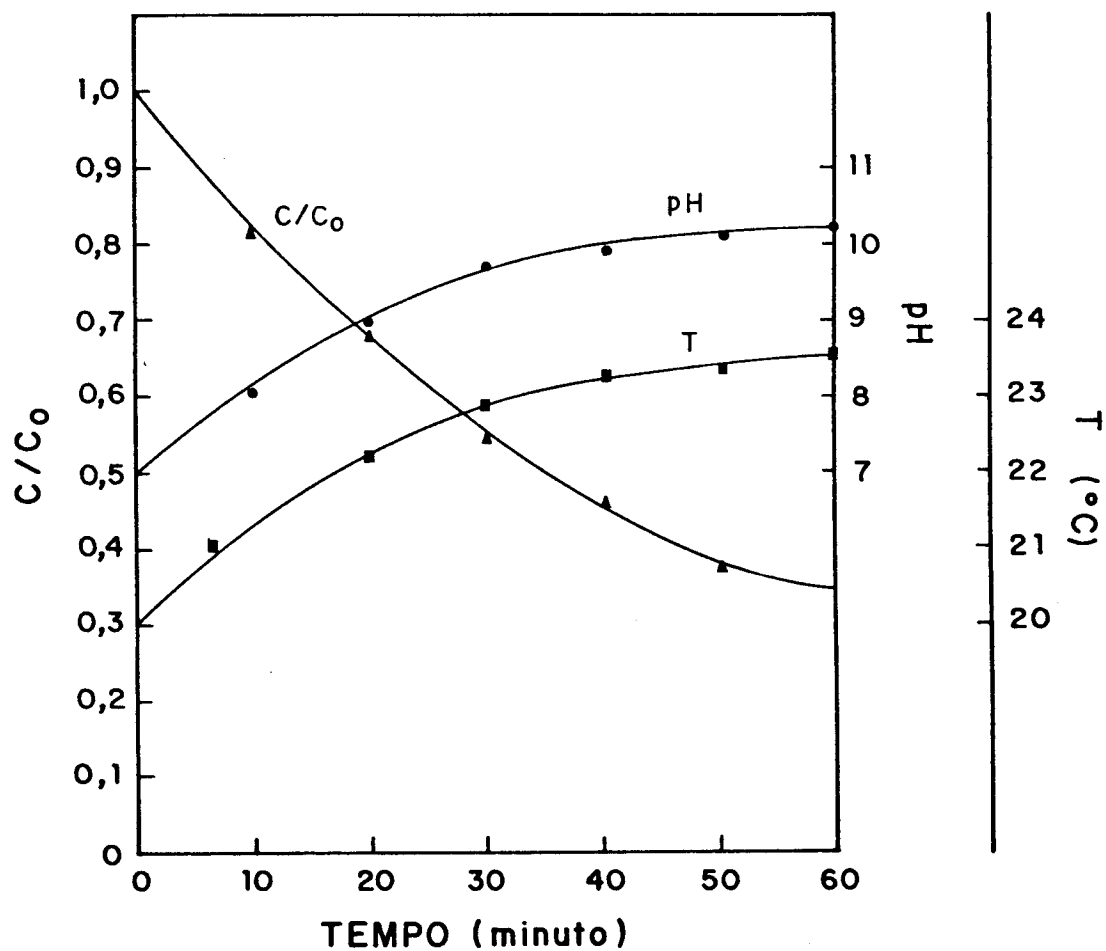


FIG. 32. COMPORTAMENTO DA DQO, pH E TEMPERATURA NO PROCESSO EM BATELADA COM 5 VOLTS.
(AMPERAGEM INICIAL : 11 A)

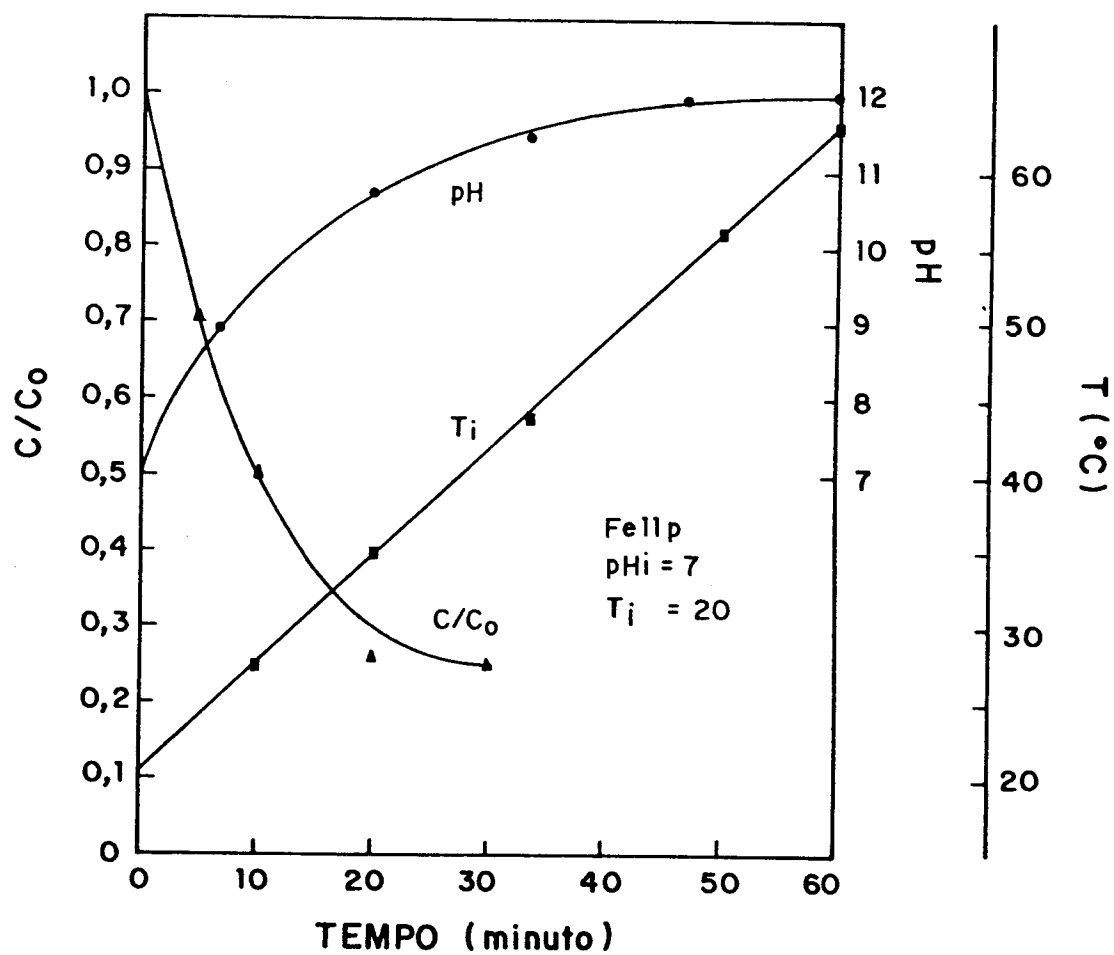


FIG. 33. COMPORTAMENTO DA DQO, pH E TEMPERATURA NO
PROCESSO EM BATELADA COM 10 VOLTS.
(AMPERAGEM INICIAL : 13A)

TABELA 19 .- COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE TRATADO.

Características	Caso A 5V-55min Conc.(mg/l)	Caso B 10V-20min Conc.(mg/l)
Óleos	24,400	21,600
Nitrogênio	3,553	2,962
Fósforo	0,190	0,100
Cloretos	28,500	20,350
Ferro	1,070	1,500
DBO	1930,000	1472,000
DQO	4075,000	3285,000
Sólidos totais	3068,000	2500,000

sedimentação.

Como nenhuma das formas de fósforo, presente nas águas residuárias, é gasoso em condições normais de temperatura e pressão, acredita-se que a remoção produzida no processo eletrolítico foi feita pela adsorção do elemento nos flocos insolúveis eliminados por flotação.

A coagulação obtida no processo é explicada pela habilidade dos cátions (Fe^{+++}) para formar complexos aquosos que são ácidos, ou seja que são doadores de prótons. Os efeitos destes hidroxicomplexos na solubilidade dos íons são discutidos por Johnson e Amirtharajah [46].

Um fator muito importante, na formação de espécies coagulantes, é o pH; também influi na carga ou potencial de superfície de muitos coloides. Justamente, devido ao pH alcalino atingido no processo, a formação de $Ca_3(PO_4)_2$ sugerida por Föyn como mecanismo de remoção, não foi possível, porém, a precipitação de fosfato de cálcio ocorreu num pH entre 7 e 9 .

A redução de óleos também foi considerável, 85,95 % e 87 % para os casos A e B,

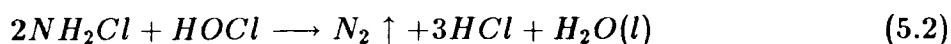
respectivamente.

A redução destes compostos é essencial, não só pela qualidade estética da água como pelo efeito adverso à vida dos peixes na água receptora do efluente. Filmes finos de óleos e graxas reduzem o intercâmbio de ar com a água.

Além disso é importante considerar que alguns destes hidrocarbonetos e produtos relacionados exigem de maior quantidade de oxigênio por unidade de peso, para completar a sua oxidação, incrementando ainda mais a demanda de Oxigênio [84].

No processo eletrolítico a remoção destas substâncias se produz pelo desequilíbrio conseguido no sistema coloidal.

No caso do Nitrogênio, a literatura [77] indica um mecanismo predominante em condições alcalinas, a decomposição de monoclороaminas, de acordo com a seguinte equação:



No entanto, a valores de pH inferiores a 8 realiza-se a remoção do Nitrogênio por adsorção de compostos como a dicloroamina (NH_2Cl_2).

Como no processo eletrolítico utilizado o pH variou de 7 a 11, considerando o conteúdo de cloretos no efluente e de Nitrogênio na espuma produzida, deduziu-se que a maior quantidade de Nitrogênio foi removida pelo primeiro mecanismo, e quantidades menores pelo segundo.

Usando 10V por 20 minutos, ou seja no caso B, a redução de sólidos foi proporcional à redução da DQO, tendo sido conseguida a remoção de 95 % de sólidos suspensos. Quanto à redução dos sólidos dissolvidos, orgânicos ou inorgânicos, foram mais difíceis de remover, possivelmente conforme Bishop et alii [18] e Snoeyink e Jenkins [83] exigem a ação microbiana para sua remoção.

Algumas destas substâncias dissolvidas podem precisar maior quantidade de energia

que a aplicada no processo eletrolítico, para ser reduzida. Por consequência, as reações químicas pertinentes ocorrem a baixas velocidades, requerendo maior tempo ou temperatura de operação.

Embora tenha sido obtida uma redução de aproximadamente 58 e 68 % (casos A e B, respectivamente) da DBO, os valores finais deste parâmetro assim como os da DQO, indicam alto conteúdo de matéria orgânica ainda remanescente no efluente final.

O conteúdo de Ferro depois do processo eletrolítico, em ambos os casos, está dentro dos limites permitidos pela legislação (Decreto n 8468 de 8/9/76, Título, artigo 18), aplicável a efluentes lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água (15,0 mg/l de Ferro solúvel).

5.2.3 Otimização do Processo

No processo contínuo esperou-se melhorar a redução de matéria orgânica, elucidar questões práticas e reduzir no possível, a quantidade de Energia necessária para realizar a eletrólise. Decidiu-se, então, estudar o processo variando a vazão de alimentação segundo a relação apresentada na tabela 20.

TABELA 20.- VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO NO PROCESSO CONTÍNUO.

Processo (V)	Vazões (l/h)	Tempo de Residência (min)
5	4,8	25
5	3,4	35
5	2,0	60
10	10,0	15
10	8,0	20
10	6,0	25

Nos experimentos realizados observou-se a estabilização do processo depois de transcorrido o equivalente a 3 vezes o tempo de residência utilizado.

Diferentemente do processo em batelada, as voltagens de 5 e 10V aplicadas no processo contínuo não deram resultados similares. Isto, é devido fundamentalmente a problemas apresentados quando a vazão de alimentação é baixa e, como consequência, produz-se estagnação dos flocos na superfície do eletrodo. Especificamente, no caso dos processos usando 5V tem-se dificuldade na operação da célula eletrolítica, o que no transcorrer do tempo de processamento produz redução na remoção da matéria orgânica e dos flocos formados.

Embora o grau de redução da DQO seja menor em comparação ao processo em batelada, os valores de pH e temperatura em alguns casos, estão dentro da faixa aceita pela legislação (Tabela 21).

TABELA 21.- PROCESSO CONTÍNUO.

Tensão (V)	Tempo (min)	Grau de remoção da DQO	pH	Temperatura (°C)	Estabilidade Relativa (%)
5	25	0,790	10,2	28,5	93
5	35	0,770	10,2	28,5	96
5	55	0,650	10,0	29,0	97
10	15	0,680	9,0	25,0	96
10	20	0,715	9,0	28,0	97
10	25	0,715	9,5	29,0	97

Da determinação do conteúdo de microrganismos fecais expresso como o Número Mais Provável (NMP), obtiveram-se os valores mostrados na Tabela 22. Observou-se

que tanto no processo em batelada quanto no processo contínuo houve redução da carga bacteriana superior a 99 % . Na identificação dos microrganismos contaminantes, foram encontrados : *Escherichia coli* e, *Proteus morganii*.

TABELA 22.- ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS.

Tensão (V)	Tempo (min)	NMP/100 ml
0	0	220×10^7
5	25	2
5	35	2
5	55	2
10	15	2
10	20	2
10	25	2

As análises da remoção de matéria orgânica, Estabilidade Relativa (97 %), análises microbiológicas, quantidade de energia aplicada e os resultados obtidos em processo contínuo, determinaram as melhores condições de trabalho : 10V-20min (Amperagem inicial : 13A).

5.3 Caracterização da Espuma

A análise da espuma recolhida nos experimentos feitos proporcionaram os resultados mostrados na tabela 23; porém, a identificação dos componentes químicos específicos foi muito difícil devido à diversidade de compostos químicos existentes na água residuária.

Sob o ponto de vista técnico, a propriedade mais importante do lodo é o seu teor

TABELA 23.- CARACTERIZAÇÃO DA ESPUMA.

Parâmetro	
Umidade	94,5 %
Ferro	600 ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)
Nitrogênio 2,892 (mg/l)	
Fosfatos totais	18 (mg/l)

de água, muito relacionado com a sua armazenagem, transporte e disposição final. No caso do lodo obtido no processo em estudo, o valor do conteúdo de umidade (94,5 %) foi menor que o valor obtido quando outros processos citados na literatura são usados (98,5 - 99,3 %) [35,56]. Embora o conteúdo de sólidos no lodo fosse maior, ainda manteve a fluidez suficiente para ser facilmente manipulado até os leitos onde foi seco.

A secagem deste lodo a temperatura ambiente foi muito rápida. Diferentemente dos lodos obtidos nos tratamentos biológicos, ao ser desidratado não apresentou cheiro, nem induziu à presença de insetos.

No processo utilizado, a quantidade de lodo excedente foi de 0,37 Kg de resíduo seco por Kg de DQO removida. Esta quantidade foi menor do que as quantidades obtidas com outros processos convencionais. Nesse aspecto, o uso do processo eletrolítico oferece muitas vantagens porque, como menciona a literatura [44,56], um dos grandes problemas nos processos de tratamento de águas residuárias é o posterior tratamento e disposição dos lodos resultantes no qual a matéria orgânica fica concentrada.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

1. Pelos resultados dos experimentos de eletrólise realizados com os resíduos da Indústria de doces, em diferentes condições de pH, agitação, adição de eletrólitos e, diferentes dimensões de superfície de eletrodo, concluiu-se que :

- Há influência da área de transferência dos eletrodos sobre a floculação e remoção da matéria orgânica.
- A agitação apropriada para favorecer a floculação das partículas em suspensão é 200 r.p.m.
- A adição de cloreto de sódio, embora aumente a condutividade equivalente do sistema, não produz aumento considerável da remoção da Demanda Química de Oxigênio.
- O pH influi significativamente no processo de floculação. Os melhores resultados foram obtidos com pH=7.

2. A equação :

$$C = C_0 \cdot e^{-KE} \quad (6.1)$$

representa satisfatoriamente o comportamento do processo expresso como redução da Demanda Química de Oxigênio.

3. Os parâmetros determinados através dos processos em batelada e contínuo, foram : pH=7 , agitação = 200 r.p.m. , tensão = 10 volts , amperagem inicial = 9 Amperes e, tempo de processamento = 20 minutos.
4. Foi possível o tratamento desta água residuária pelo método eletrolítico, obtendo-se uma redução de : 73,4 % da DQO, 66,0 % de Nitrogênio, 87,0 % de óleos, 95,5 % de fósforo, 74 % de sólidos e carga microbiana quase total.

Observações :

- Dentro das condições de trabalho da fábrica, é necessária a equalização do efluente.
- Os resíduos desta indústria de doces, embora não sejam tóxicos, apresentam uma alta carga orgânica (DQO : 12350 mg/l), pela qual são considerados fortemente poluentes.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Aieta, M.; Berg, J.; Roberts, V.*: “Comparison of chlorine dioxide and chlorine in wastewater disinfection”. *Journal of Water Pollution Control Federation*, Vol. 52, n.4. 1980.
- [2] *Alvarez da Silva, S.*: “Análises Físico-Químicas para controle de estação de tratamento de esgotos”. *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB)*, São Paulo. 1977.
- [3] *American Public Health Association*: “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. 13^o ed. APHA, AWWA, APCF. Washington, 1971
- [4] *American Water Works Association.*: “Water quality and treatment”. *Mc-Graw Hill Book Company*. New York. 1971.
- [5] *Amirtharajah A.*: “Velocity gradients in rapid mix units”. *School of Civil Engineering Georgia Institute of Technology*. Atlanta, GA.1982.

- [6] *Amirtharajah, A.; M. ASCE.; Trusler, S.:* "Destabilization of particles by turbulent rapid mixing". *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 112, n.6, December, 1986.
- [7] *Amirtharajah, A.; Mills, K.:* "Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation". *Journal of American Water Works Association*. (pp 210 - 216), April 1982.
- [8] *Azevedo N., J.M.:* "Tratamento de águas de abastecimento". Editôra da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1966.
- [9] *Azevedo, J.M.; Manfrini, C.; Campos, J.R.; Povibell, J.; Parlato, C.A.; Hespanol, I.; Rossin, A.C.; Yaguinuma, S.:* "Técnica de Abastecimento e tratamento de água". Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle de Poluição das Águas (CETESB), São Paulo. 1977.
- [10] *Bailey, J.E.; Ollis, D.F.:* "Biochemical engineering fundamentals". Mc Graw-Hill Book Company, New York. 1977.
- [11] *Bard, A.; Faulkner, L.:* "Electrochemical methods: fundamentals and applications". John Wiley & Sons, New York. 1980.
- [12] *Bartlett, R.:* "Wastewater treatment". Applied Science Publishers Ltd., London. 1971.
- [13] *Barrow G.M.:* "Química-Física". Segunda Edición. Editorial Reverté, S.A., Barcelona. 1968.
- [14] *Bhattacharya, A.; Bhattacharya, A.:* "Verification of a new equation in the study of the slow coagulation of lyophobic sols by different techniques". *Journal of Colloid Science*, Vol. 11. 1956.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFIA

- [15] *Beck, E.C.; Giannini, A.P.; Ramirez, E.R.*: "Electrocoagulation clarifies food wastewater". Food Technology, February 1974.
- [16] *Bezerril, P.E.; Wiendl, W.*: "Tratamento eletrolítico do esgoto urbano - Instalação pioneira em Itacemópolis - SP". Rev. DAE, Vol. 45, n. 143, dezembro 1985.
- [17] *Birkner, F.B.; Morgan, J.J.*: "Polymer flocculation kinetics of dilute colloidal suspensions". Journal of the American Water Works Association, 61:645-651, 1969.
- [18] *Bishop, D.; Stern, G.; Fleischman, M.; Marshall, L.*: "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters". I & EC Process Design and Development. Vol. 7, n. 1. 1968.
- [19] *Black, A.P.; Birkner, F.B.; Morgan, J.J.*: "Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers". Journal of the American Water Works Association, 57:1547-1560, 1965.
- [20] *Board, R.G.*: "Introducción a la Microbiología moderna de los alimentos". Editorial Acribia S.A. Zaragoza. 1988.
- [21] *Bockris, J.; Nagy, Z.*: "Electrochemistry for ecologists". Plenum Press, New York. 1974.
- [22] *Braile, P.; Cavalcanti, J.E.*: "Manual de tratamento de águas residuárias industriais". Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, 1979.
- [23] *Bunch, B.; Griffin, J.*: "Rapid removal of colloidal substrate from domestic wastewater". Journal WPCF, Vol. 59, n. 11. 1987.
- [24] *Cenkin, V.E.; Belevtsev, A.N.*: "Electrochemical treatment of industrial wastewater". Effluent and Water Treatment Journal. Vol. 25, n. 7, july 1985.

- [25] *Damaskin, O.P.*: “Fundamentos de eletroquímica”. Editora MIR , Moscovo. 1985.
- [26] *Di Bernardo, L.; Nave, C.; Guimarães, A.*: “Coagulação-floculação de águas com turbidez ou cor elevada (Parte I)”. Revista DAE, Vol. 47, n. 47. 1987.
- [27] *Do Prado, A.*: “Elementos de Físico-química”. Ed. A Encadernadora S.A., Ríó de Janeiro. 1938.
- [28] *Eckenfelder, W.; O'Connor, D.*: “Biological waste treatment”. Pergamon Press, London. 1961.
- [29] *Editorial*: “Tests of Lime-Eletrolytic-Agitation sewage-treatment process at Easton, Pennsylvania”. Enginnering News Record, Vol. 83. 1919.
- [30] *Editorial*: “Working tests show direct oxidation not suitable for sewage at Allentown, Pa”. Engineering News Record, Vol. 97. 1926.
- [31] *Evans, E.W.*: “Whey Research”. Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 33, n. 3. 1980.
- [32] *Fair, G.M.; Gemmel, R.S.*: “A Mathematical model of coagulation”. Journal of Colloid Science, Vol. 19. 1964.
- [33] *Föyn, E.*: “Aspectos químicos e biológicos da disposição de esgoto no Fiorde interno de Oslo”. Primeira Conferência Internacional sobre Disposição de Esgoto em Ambiente Marítimo. Univ. Berkely, California. 1959.
- [34] *Füller, G.W.*: “The direct oxidation method of sewage treatment”. Engineering News Record, Vol.89. 1922.
- [35] *Gibbs, R.; Angelidis, M.*: “Metal chemistry differences between digested and undigested sludges”. Journal WPCF, Vol. 60, n.1. 1988.

- [36] *Glasgow, L.A.; Luecke, R.H.*: "Mechanisms of deaggregation for Claytion of Water and Wastewater". Journal of Colloid Science, Vol. 17. 1962.
- [37] *Gordon, M.; Gemmell, S.*: "A mathematical model of coagulation". Journal of Colloid Science, Vol. 19. 1964.
- [38] *Green, J.; Kramer, A.*: "Food Processing waste management". AVI Publishing Company, Inc., Conneticut. 1979.
- [39] *Guerasimov, Y.A. et al.*: "Curso de Química-Física". Editorial MIR, Moscovo. 1971.
- [40] *Herzka, A.; Booth, R.G.*: "Food industry wastes: disposal and recovery". Applied Science Publishers, London. 1980.
- [41] *Hinckley, H.V.*: "Electrolytic sewage treatment" Engineering News, Vol 67. 1912.
- [42] *Hokka, C.O.*: "Estudo cinético de tratamento de águas residuárias de abatedouro avícola por processo de lodo ativado". Tese de Doutorado, UNICAMP. São Paulo. 1984.
- [43] *Horvath, A.L.*: "Handbook of aqueous electrolyte solutions". Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester. 1985.
- [44] *Imhoff, K.*: "Manual de tratamento de águas residuárias". Editora Edgard Blücher, Ltda. e Ed. da Univ. de São Paulo. 1966.
- [45] *Jameel, A.*: "Sulfur remotion from wastewater". Journal of Water Pollution Control Federation. Vol. . 1984.
- [46] *Johnson, P.; Amirtharajah, A.*: "Ferric chloride and alum as single and dual coagulants". Journal of AWWA (pp. 232 - 239). May 1983.

- [47] *Jorgensen, S.E.; Johnsen, I.*: "Principles of environmental science and technology". Elsevier Scientific Publishing Company, New York. 1981.
- [48] *Kittsley, S.*: "Physical Chemistry". Third Edition Barnes & Noble, Inc., New York. 1978.
- [49] *La Mer, V.K.; Smellie, R.; Lee, P.*: "Flocculation, subsidence and filtration of phosphate slimes. I.General". Journal of Colloid Science, Vol.11. 1956.
- [50] *La Mer, V.K.; Smellie, R.; Lee, P.*: "Flocculation, subsidence and filtration of phosphates slimes. II.Starches as agents for improving flocculation, subsidence and filtration of phosphates slimes". Journal of Colloid Science, Vol.11. 1956.
- [51] *La Mer, V.K.; Smellie, R.; Lee, P.*: " Flocculation, subsidence and filtration of phosphates slimes. III.Subsidence behavior". Journal of Colloid Science, Vol. 11. 1956.
- [52] *La Mer, V.K.; Smellie, R.; Lee, P.*: "Flocculation, subsidence and filtration of phosphates slimes. IV.Flocculation by gums and influence on filtration rate". Journal of Colloid Science, Vol.12. 1957.
- [53] *La Mer, V.K.; Smellie, R.; Lee, P.*: "Flocculation, subsidence and filtration of phosphates slimes. V.The optimum filtration rate as a function of solid content and specific area". Journal of Colloid Science, Vol.12. 1957.
- [54] *La Mer, V.K.*: "Coagulation Symposium Introduction". Journal of Colloid Science, Vol. 19. 1964.
- [55] *Levine, I.*: "Physical Chemistry". Mc Graw-Hill Book Company, New York. 1978.
- [56] *Manson, R.J.; Merrit, C.A.*: "Land application of liquid municipal wastewater sludges". Journal of Wastewater U.S. Public Health. 1975.

- [57] *Manson, S.; Prutton, C.*: "Fundamentos de Físicoquímica". Editorial LIMUSA, México. 1980.
- [58] *Mason, S.G.*: "Orthokinetic phenomena in disperse systems". Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 58. 1977.
- [59] *Matthews, B.A.; Rhodes, C.T.*: "Studies of Coagulation kinetics of mixed suspensions". Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 32. 1970.
- [60] *Matijevic, E.; Janauer, G.; Kerker, M.*: " Reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions I. Aluminum Nitrate". Journal of Colloid Science, Vol. 19. 1964.
- [61] *Matis, K.*: "Treatment of industrial liquid wastes by electroflotation". J. Water Poll. Control. Vol. 1. 1980.
- [62] *Metcalf & Eddy, Inc.*: "Wastewater engineering: treatment disposal Reuse" McGraw Hill Book Company. New York. 1972.
- [63] *Moore, W.G.*: "Físico-Química". Editora Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro. 1968.
- [64] *Mukerjee, P.*: "The eletroviscous effect in colloidal systems". Journal of Colloid Science, Vol. 12. 1957.
- [65] *Nebergall, W.H.; Schmidt, F.C.*: "College Chemistry". D.C. Heath and Company, Boston. 1957.
- [66] *Nogueira, L.*: "Elementos de engenharia hidráulica e sanitária". Editora Edgard Blücher Ltda. 1976.

- [67] *Ouellette, R.; King, J.; Cheremisinoff, P.*: "Electrotechnology. I. Wastewater treatment and separation methods" Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan. 1978.
- [68] *Packham, R.; Sheiman, I.*: "Developments in the theory of coagulation and flocculation". Journal Institute of Water and Engineering Science, 31:96-108, 1977.
- [69] *Parker, D.; Kaufman W.J.; Jenkins, D.*: "Floc Breakup in turbulent flocculation processes". Journal of the Sanitary Engineering Division, (pp. 79 - 99). February. 1972.
- [70] *Petenate, A.M.; Glatz, C.E.*: "Isoelectric precipitation of soy protein. I - Factors affecting particle size distribution". Biotechnology and Bioengineering, Vol. 25. 1983.
- [71] *Petenate, A.M.; Glatz, C.E.*: "Isoelectric Precipitation of soy protein. II - Kinetics of protein aggregate growth and breakage". Biotechnology and Bioengineering, Vol. 25. 1983.
- [72] *Pipes, W.O.*: "Bacterial indicators of pollution". CRC Press, Inc. USA. 1982.
- [73] *Posadas, D.*: "Introducción a la Electroquímica". Instituto de Investigaciones Físico-químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). La Plata, Argentina. 1980.
- [74] *Ramalho, R.S.*: "Introduction to wastewater treatment processes". Second edition. Academic Press, New york. 1983.
- [75] *Rehm, H.J.; Reed, G.*: "Biotechnology. 8 - Microbial degradations". VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim , Federal Republic of Germany. 1986.
- [76] *Riddick, T.*: "Zeta Potential and its application to difficult waters". Journal of American Water Works Association, pp 1007 - 1030), August. 1961.

- [77] *Rohlich, G.A.:* "Methods for the removal of Phosphorus and Nitrogen from Sewage Plant Effluents". Jour. Air & Water Pollution. 7, 427 (1963).
- [78] *Roston, D.; Naas, I.:* "Estudo sobre tratamento de águas residuárias de Laticínios". Tese de Mestrado. UNICAMP. São Paulo. 1985.
- [79] *Saturnino de Brito, F.:* "Depuração das águas dos esgotos". Esgotos - Parte Geral, Vol. II. Obras completas Imprensa Nacional. 1943.
- [80] *Sax, I.:* "Industrial Pollution". Van Nostrand Reinhold Company, New York. 1974.
- [81] *Scriban, R.:* "Biotecnologia". Editora Manole, São Paulo. 1985.
- [82] *Shaw, D.J.:* "Introdução à Química dos colóides e de superfícies". Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo. 1975.
- [83] *Snoeyink, V.; Jenkins, D.:* "Water chemistry". John Wiley & Sons. New York. 1980.
- [84] *Stumm, W.; Morgan, J.:* "Aquatic chemistry". Second edition. John Wiley & Sons, New York. 1981.
- [85] *Swift, L.; Friedlander, A.:* "Coagulation of hidrosols by brownian motion and shear flow". Journal of Colloid Science (pp. 626 - 647). 1960.
- [86] *U.S. Enviromental Protection Agency.:* "Handbook for analytical quality control in water and wastewater laboratories". National Enviromental Research Center. Cincinnati. U.S.A. 1972.
- [87] *Walters, R. et al.:* "Wastewater treatment-physical and chemical methods". Jour-nal WPCF, Vol. 60, n.6. 1988.

- [88] *Wiendl, W.G.*: "Processos eletroquímicos para depuração de esgotos - Uma revisão secular". Rev. DAE, Vol. 45, n. 140, março 1985.
- [89] *Wiendl, W.G.*: "Processo eletroquímico - Dados iniciais em Campinas". 13º Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental, Agosto 1985.
- [90] *Wulfinghoff, P.E.*: "Disposal of process wastes: Liquids, solids, gases". Chemical Publishing Company, Inc., New York. 1968.

Capítulo 8

APÊNDICE

8.1 Valores Médios

Exemplo de cálculo dos valores médios das características do efluente, obtidos mediante Análise Estatística.

A tabela A-1 mostra os dados obtidos na medida cronológica da vazão industrial.

8.2 Método para mais de 30 amostras

1. Divide-se as amostras em grupos de intervalos.
2. Cálculo de probabilidade percentual $[m/(n + 1)]$ (Tabela A-2).

onde:

- m : número acumulativo de amostras.
 - n : número total de amostras.
3. Gráfico dos valores médios dos intervalos versus a probabilidade percentual $[m/(n + 1)]$ no papel de probabilidades.

TABELA A-1.- VAZÃO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE DOCES.

Dia	Hora	Vazões (l/s)	Data	Hora	vazão (l/s)
1º	8	3,39		8	3,30
	9	3,30		9	3,20
	10	0,80		10	3,00
	11	1,24		11	1,00
	12	1,81		12	1,30
	13	2,52		13	1,81
	14	3,39		14	2,52
	15	2,52		15	3,39
	16	2,52		16	3,39
	17	1,24		17	2,52
	18	1,24		18	2,52
	19	0,80		19	2,52
	20	1,24		20	1,24
	21	1,24		21	0,80
	22	0,80		22	0,80
	23	0,80		23	1,20
	24	0,80		24	1,81
2º	1	0,80	3º	1	2,52
	2	0,80		2	2,52
	3	0,80		3	2,52
	4	0,80		4	1,24
	5	1,24		5	1,24
	6	2,52		6	0,80
	7	2,52		7	1,24

Capítulo 8

APÊNDICE

8.1 Valores Médios

Exemplo de cálculo dos valores médios das características do effluente, obtidos mediante Análise Estatística.

A tabela A-1 mostra os dados obtidos na medida cronológica da vazão industrial.

8.2 Método para mais de 30 amostras

1. Divide-se as amostras em grupos de intervalos.
2. Cálculo de probabilidade porcentual $[m/(n + 1)]$ (Tabela A-2).

onde:

- m: número acumulativo de amostras.
 - n: número total de amostras.
3. Gráfico dos valores médios dos intervalos versus a probabilidade porcentual $[m/(n + 1)]$ no papel de probabilidades.

TABELA A-1.- VAZÃO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE DOCES.

Dia	Hora	Vazões (l/s)	Data	Hora	vazão (l/s)
1º	8	3,39		8	3,30
	9	3,30		9	3,20
	10	0,80		10	3,00
	11	1,24		11	1,00
	12	1,81		12	1,30
	13	2,52		13	1,81
	14	3,39		14	2,52
	15	2,52		15	3,39
	16	2,52		16	3,39
	17	1,24		17	2,52
	18	1,24		18	2,52
	19	0,80		19	2,52
	20	1,24		20	1,24
	21	1,24		21	0,80
	22	0,80		22	0,80
	23	0,80		23	1,20
	24	0,80		24	1,81
2º	1	0,80	3º	1	2,52
	2	0,80		2	2,52
	3	0,80		3	2,52
	4	0,80		4	1,24
	5	1,24		5	1,24
	6	2,52		6	0,80
	7	2,52		7	1,24

TABELA A-2.- INTERVALO DE VALORES.

Intervalo (l/s)	número de amostras	m	$[m/(n + 1)]$
0,5 - 1,0	13	13	26,53
1,0 - 1,5	11	24	48,98
1,5 - 2,0	3	27	55,10
2,5 - 3,0	13	40	81,63
3,0 - 3,5	8	48	97,95

4. Obtenção do valor da vazão para 50% de probabilidade, do gráfico anterior.

$$x = 1,9l/s$$

5. Cálculo do desvio padrão σ .

$$\sigma = \frac{\text{valor}_{84,15\%} - \text{valor}_{15,87\%}}{2} \sigma = \frac{3,5 - 1,6}{2} \sigma = 0,95l/s \quad (8.1)$$

6. Cálculo da variância (S).

$$S = \sigma^2 S = (0,95)^2 (l^2/s^2) S = 0,93(l^2/s^2). \quad (8.2)$$