

REMOÇÃO DA POLUIÇÃO FERRUGINOSA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PELO PROCESSO ELETROLÍTICO.

Beethania M. Anacleto¹; Bernardete Feitosa Cavalcanti² & Jocean S. de Sousa¹.

Resumo – Águas subterrâneas ferruginosas sintéticas foram preparadas com a mistura de águas subterrâneas de acidez elevada, águas superficiais moderadamente duras e dosagem de 1,6 mg/L de sulfato ferroso. Após a interpretação inicial dessa água foi aplicado o processo eletrolítico usando chapas eletrolíticas de aço carbono e de alumínio. O efluente foi submetido à decantação e amostras foram retiradas após (i) 45 minutos que é um tempo suficiente para a água atingir seu estado de saturação com CaCO_3 e (ii) 2 horas de sedimentação. Em cada etapa do processo amostras foram analisadas em termos de cor, turbidez, pH e íon ferroso. Após o tempo mínimo de eletrólise de 10 minutos, a remoção de ferro foi de 71%. A remoção total de ferro só foi conseguida após 2 horas de sedimentação. Portanto, a eletroflotação seguida de sedimentação é um processo eficiente e rápido de remoção de ferro.

Abstract – Synthetic ferrous groundwaters were prepared by blending high acidity groundwaters, hardly moderated superficial waters and 1,6 mg/L of iron sulphate. After the initial determination of its water quality the groundwater was submitted to the electrolytic process by using carbon and aluminum electrolytic sheets. The effluent was then allowed to settle and samples were taken after (i) 45 minutes which is the time sufficient for the water to achieve its CaCO_3 saturation state and (ii) 2 hours of sedimentation. It were analysed the parameters colour, turbidity, pH and ferrous ion. After the minimum electrolysis time of 10 minutes iron removal is 71%. Total iron removal was only achieved after 2 hours sedimentation. Therefore, electroflotation followed by sedimentation is an efficient and quick process for iron removal.

Palavras-chave – Águas ferruginosas; Processo eletrolítico; Remoção de ferro.

¹Departamento de Engenharia Urbana e Ambiental da UFPB, e-mail: proagua@oi.com.br; ²Professora Consultora, UFCG, R Damasquino Maciel, 785, ap.502, João Pessoa, PB; e-mail: bfcavalcanti07@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

Dentre os metais pesados, o ferro é o mais abundante na terra e se distribui em rios, lagos, águas oceânicas e águas subterrâneas. Sua presença nas águas naturais se deve à dissolução de minerais de silicatos, de rochas ígneas na forma de óxidos tais como a magnetita, Fe_2O_4 , a hematita, Fe_2O_3 e minerais carbonatados como a siderita, FeCO_3 . Outras fontes de ferro são minerais saturados como a pirita, FeS_2 . (Kleijn, 1976). A presença de ferro é também explicada pela ação do dióxido de carbono, CO_2 geralmente presente nessas águas. O movimento lento das águas subterrâneas favorece o estabelecimento de um equilíbrio entre íons dissolvidos e minerais sólidos. Na ausência de oxigênio (anaerobiose) e presença de “redutores”, a dissolução desses minerais se processa e os óxidos de ferro são reduzidos para o estado ferroso, Fe^{2+} . (Stumm e Morgan, 1980). Nessas águas o teor de ferro é em torno de 10mg/L e os problemas a ele associados são de natureza estética e econômica. Teores acima de 0,30mg/L produzem gosto metálico, nódoas e manchas em louças, tecidos e outros. Em termos econômicos, o acúmulo de ferro precipitado em tubulações de água provoca perda em sua capacidade de transporte. (Cavalcanti e Urtiga, 1992).

A remoção de ferro de águas naturais compreende um tratamento químico aplicado antes ou após a aeração. Cavalcanti (1993) propôs um tratamento químico de baixo custo constituído pelos processos de aeração para oxidar os íons ferrosos (Fe^{2+}) em íons férricos (Fe^{3+}), uso de cal, CaO e de hipoclorito de sódio, NaOCl em dosagens pré – determinadas de modo a elevar o pH e oxidar os íons ferrosos remanescentes. O trabalho de Abe et al., (1993) mostrou o uso de aeração, cloração e filtração precedida de alcalinização com soda sendo os resultados analisados em termos de Cor, Turbidez, pH e Ferro. Já o trabalho de Morandi (1987) mostrou o uso de permanganato de potássio para reduzir os teores de ferro das águas superficiais do rio Guaíba, RS. O uso de cloreto férrico, FeCl_3 associado a Cal, CaO foi analisado por Bratby (1989) para remoção de ferro de águas superficiais.

No Brasil, o processo eletrolítico foi bastante estudado em fins do Século XX e aplicado para várias finalidades por Wiendl e sua equipe. A eletrólise requer a aplicação de corrente contínua para provocar um deslocamento dentro do eletrólito de corrente de íons do eletrodo de sacrifício. Dessa forma, são

removidos todos os contaminantes e poluentes não desejáveis por eletrocoagulação e eletroflotação.

Esse trabalho mostra o desempenho do processo eletrolítico em termos de condicionamento físico – químico aplicado no tratamento de água subterrânea com poluição ferruginosa típica da micro – região homogênea da Paraíba denominada “Catolé do Rocha”.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

1.1. Misturas de águas sintéticas.

Águas naturais de baixa força iônica ($I < 0,10$) são interpretadas na fase aquosa pelos parâmetros pH, Alcalinidade e Acidez. A Alcalinidade de águas naturais terrestres é obtida pela seguinte equação na escala de carbonato de cálcio (mg/LCaCO_3):

$$\text{Alc} = \text{H}^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \approx \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \quad (1)$$

A teoria das misturas foi estudada por Loewenthal e Marais (1976) com relação aos parâmetros Alcalinidade, Acidez e pH.

Para uma mistura qualquer de, por exemplo, “x” partes de águas subterrâneas (x_{asub}) com “y” partes de águas superficiais (y_{asup}), a Alcalinidade da mistura é dada por:

$$\text{Alcm} = x \text{Alc}_{(\text{asub})} + y \text{Alc}_{(\text{asup})} / (x + y) \quad (2)$$

De forma similar a Acidez da mistura é dada por:

$$\text{Acm} = x \text{Ac}_{(\text{asub})} + y \text{Ac}_{(\text{asup})} / (x + y) \quad (3)$$

A determinação do pH da mistura é obtida usando o diagrama tipo Deffeyes a partir dos dados de Alcalinidade e de Acidez da mistura ou pelo uso do software STASOFT, Versão 3.0 de Friend e Loewenthal (1992).

Cavalcanti e Costa (1992) propuseram equações similares para os teores de

cálcio e de cloreto de águas de salinidades diferentes à temperatura de 25°C e de águas salinas com águas dessalinizadas á energia solar. As equações são como se segue:

$$C_{am} = x Ca(as1) + y Ca(as2) / (x+y) \quad (4)$$

$$C_{lm} = x Cl(as1) + y Cl(as2) \quad (5)$$

O Índice de Loewenthal, I_{lw} permite determinar tanto qualitativamente como quantitativamente o estado de saturação com relação ao carbonato de cálcio. Esse índice é obtido tanto pelo Diagrama Modificado de Caldwell Lawrence, a partir de dados de Alcalinidade, pH e de Cálcio como pelo software STASOFT, Versão 3.0 de Friend e Loewenthal (1992).

A obtenção da Dureza Total é importante não somente para definir a predominância do tipo de dureza da água como também para se verificar a necessidade ou não de abrandamento da água.

Com vistas à interpretação de águas com poluição ferruginosa e em se considerando os princípios de uma água natural segundo Loewenthal et al. (1986), os demais parâmetros obtidos para as águas de mistura foram cloreto, sulfato, oxigênio dissolvido, ferro ferroso e Demanda Química de Oxigênio. Como não houve suspeita da combinação ferro/manganês não foi determinado o teor de manganês.

1.2. O processo eletrolítico.

O processo eletrolítico tem sido usado para a remoção de impurezas principalmente de esgotos sanitários. (Foyn, E.,1963; Wiendl, 1985^a, 1998b). A eletrólise pode ser definida como uma combinação dos processos de coagulação, floculação, flotação e oxidação de substâncias. O reator se comporta como uma câmara de flotação onde os sólidos suspensos separados flutam para a superfície líquida carreando as impurezas da água. No processo, os gases produzidos eletroquimicamente ficam aderidos aos flocos permitindo uma boa flotação e posterior sedimentação. No reator eletrolítico é empregado um eletrodo para

deposição catódica ou “anodo” e um eletrodo para a redução da água para a fase gasosa ou “cátodo”. É também utilizada uma unidade de retificação/transformação de corrente elétrica contínua. No anodo ocorre a oxidação de substâncias químicas; ou seja, o metal é colocado na forma iônica e ocorre uma liberação de elétrons para o metal. No catodo a Alcalinidade é estabelecida e a água se dissocia em íons hidrogênio e hidroxila. Uma redução do íon hidrogênio para a forma gasosa ocorre e flui para a superfície líquida carreando (por flotação) hidróxidos e sólidos suspensos. Essa redução produz um aumento nos íons hidroxila, OH^- . O material suspenso do reator pode ser facilmente descartado. Convem salientar que a unidade de retificação/transformação fornece uma corrente contínua de baixa voltagem que circula entre os eletrodos e assim permite a eletrólise.

2. MATERIAL E MÉTODOS.

2.1. Preparo da água sintética.

Uma água sintética foi preparada a partir da mistura de água mineral regional e água superficial de açude urbano cujas amostras foram coletadas em pontos distantes de lançamentos de esgotos sanitários. A essa mistura foi adicionado o ferro como sulfato ferroso de fórmula $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com peso molecular de 278,03 g a partir da diluição de 0,006g em 1000ml de água destilada para obter uma dosagem de 1,6 mg/L de ferro ferroso.

A teoria das misturas foi aplicada segundo Loewenthal e Marais (1976) para os parâmetros Alcalinidade e Acidez e segundo Cavalcanti e Costa (1992) para os parâmetros cálcio e cloreto.

Inicialmente, foram feitas algumas determinações na água mineral como se segue:

A força iônica foi calculada a partir dos dados do rótulo do garrafão de água mineral selecionada. O valor de $I = 0,005$ mostrou que a água mineral tinha baixa força iônica sendo seu teor de Sólidos Totais Dissolvidos obtido segundo a equação de Langelier (In: Loewenthal e Marais, 1976) equivalente a 216,50 mg/L.

A determinação da Alcalinidade foi feita a partir da equação (1) considerando a predominância de carbonatos e de bicarbonatos da água. Foram desprezados os valores dos íons hidrogênio e hidroxila, respectivamente. A Acidez foi obtida aplicando o software STASOFT, Versão 3.0 a partir dos valores de Alcalinidade e de pH. Os valores de Cálcio e de Cloreto foram obtidos a partir das substâncias sulfato de cálcio e cloreto de sódio e de potássio, respectivamente.

2.2. Caracterização da água sintética.

A caracterização experimental da água sintética foi feita a partir da determinação dos seguintes parâmetros à temperatura de 25°C: Cor, Turbidez, Alcalinidade, pH, Cálcio e Ferro. Todas as determinações foram feitas segundo APHA (1990) com exceção da Cor e Turbidez que foram obtidos com o uso de equipamento de fabricação japonesa com discos de comparação.

Para a obtenção da Cor foram usados discos na faixa de 2 JIS a 20 JIS (Japanese International Standard) sendo 1 JIS = 1,0mg/L (Pt – Co). Para a Turbidez a faixa empregada foi de 1 JIS a 15 JIS sendo 1,0 JIS = 1,0 mg/LSiO₂ de Turbidez.

Os resultados experimentais foram então submetidos ao software STASOFT, Versão 3.0 para obtenção de valores de Acidez, força iônica e índice de Loewenthal, Ilw; ou seja, o potencial de precipitação/dissolução de carbonato de cálcio.

2.3. Estação eletrolítica.

A estação eletrolítica usada na pesquisa é mostrada na Figura 1. Ela compreende um reator de 2 L no qual está imersa uma colméia eletrolítica. Esta célula é constituída de dois eletrodos de aço inox 1020 e duas chapas de alumínio, ambas com superfície de 50 cm² e espessura de 2 mm, distanciadas entre si de 0,5 cm. Em cada canto do eletrodo foi feito um furo de 3 mm, à 1 cm de cada borda. Num dos lados menores (5 cm) foi isolada a extremidade de um fio rígido com diâmetro de 1,5 mm e comprimento de cerca de 20 cm. O afastamento entre os

eletrodos foi assegurado por arruelas de PVC (8 espaçadores isolantes). Os eletrodos foram interligados, em polaridades diferentes, a uma bateria de caminhão com 12 V e 36 A mediante utilização de fiação flexível. O eletrodo de sacrifício ou anodo foi conectado ao cátodo da bateria sendo utilizado o eletrodo de alumínio. O cátodo ou chapa de aço inox foi conectado ao anodo da bateria. Esse esquema da colméia eletrolítica está ilustrado na Figura 2. Após a qualificação inicial da água e montagem da estação, aplicou-se o processo eletrolítico. A água sintética ferruginosa foi submetida ao processo e, em seguida, foram coletadas amostras para determinação dos parâmetros Cor, Turbidez, pH, Alcalinidade e Ca^{2+} . Após eletrólise as amostras foram submetidas à períodos diferentes de decantação tais que 10 min., 45 min. e 120 min., respectivamente e foram determinados os parâmetros: Cor, Turbidez, pH e Ferro.

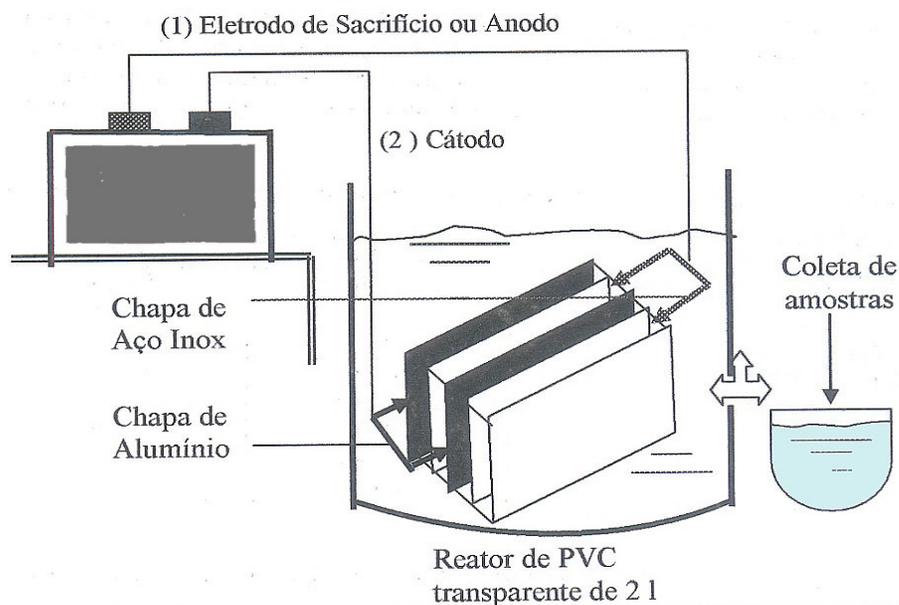


Figura 1. Estação de tratamento eletrolítico com chapas eletrolíticas de aço e de alumínio.

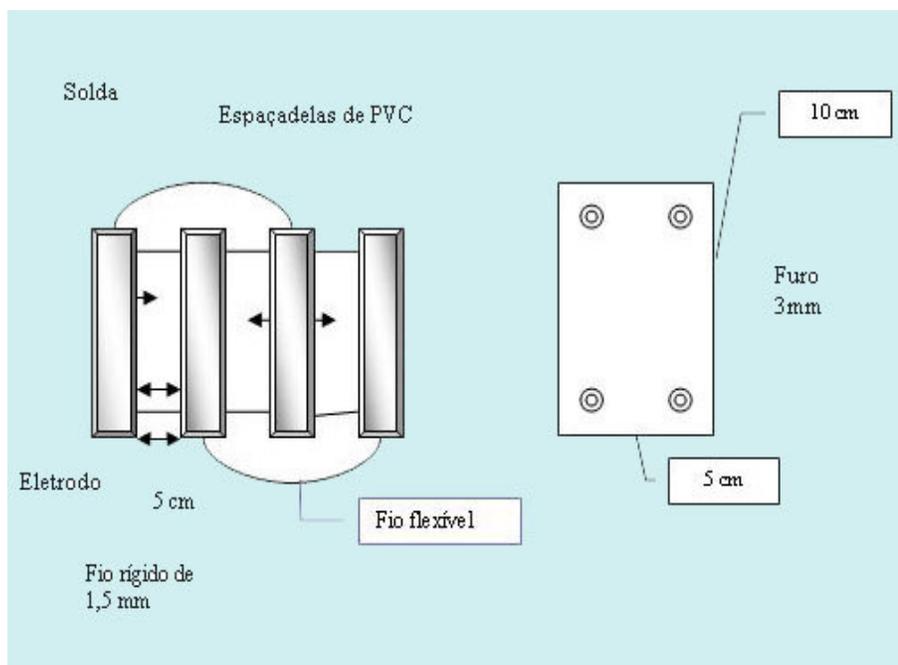


Figura 2. Detalhes da colméia eletrolítica empregada na estação de tratamento.

3. RESULTADOS.

A Tabela 1 mostra os dados iniciais e os calculados para a água mineral utilizada para o preparo da água sintética e os dados experimentais da água superficial. Alguns parâmetros adicionais tais como Acidez, força iônica, condutividade elétrica e Índice de Loewenthal (potencial de precipitação/dissolução de CaCO_3) foram obtidos pelo STASOFT, Versão 3.0 de Friend e Loewenthal (1992). A Tabela 2 mostra à esquerda as principais características da água sintética antes de ser submetida à eletrólise e à direita os resultados pós – eletrólise.

A Figura 3 mostra, a partir de características físicas e químicas da água sintética, o comportamento da remoção de ferro após vários tempos de decantação (10 min., 45 min., e 120 min., respectivamente) e o comportamento dos parâmetros Cor, Turbidez e pH.

Tabela 1. Dados e parâmetros calculados da água mineral de marca regional e resultados experimentais e calculados da água de superfície utilizadas para o preparo da água sintética.

Água mineral de marca regional.		Parâmetros	Água mineral	Água superficial
Substâncias	Teor (mg/L).	Força Iônica, I	0,005	0,015
CaSO ₄	1,40	STD (mg/L)	216,50	588
MgSO ₄	1,50	pH	5,0	7,8
MgHCO ₃	0,60	Alcalinidade (X)	2,0	110
NaHCO ₃	3,60	Acidez (X)	109	103
NaCl	15,20	Cálcio (X)	1,03	110
KCl	1,00	Dureza Total (X)	3,13	110
Al ₂ O ₃	1,80	Dureza de Carb.(X)	2,0	110
SiO ₂	8,80	Ilw (X)	-99,3	1,09
CO ₂	75,10	CE (mS/m)	33,83	91,88

(X) = mg/LCaCO₃; Ilw = Índice de Loewenthal; CE = Condutividade elétrica; STD = Sólidos Totais Dissolvidos.

Tabela 2. Resultados teóricos e experimentais da água sintética e da eletrólise seguida de sedimentação em períodos de decantação diferentes.

Parâmetros Determinados	Valor teórico	Valor experimental	Valores pós – eletrólise.		
			10min (Eletrólise)	45 min. Sedimentação	120min Sedimentação
Cor (mg/LPt-Co)	nd	15,0	20,0	5,0	0,0
Turbidez (1JIS=IUT)	nd	1,0	5,0	5,0	0,0
pH	7,8	7,8	7,29	7,17	7,19
Cálcio (X)	114,12	40	nd	nd	nd
Alcalinidade(X)	23,6	57,5	nd	nd	nd
Ferro (mg/L)	1,6	1,6	0,46	0,17	0,00
Força Iônica, I	0,010	0,010	nd	nd	nd

nd = não determinado.; UT = Unidade de Turbidez; (X) = mg/LCaCO₃.

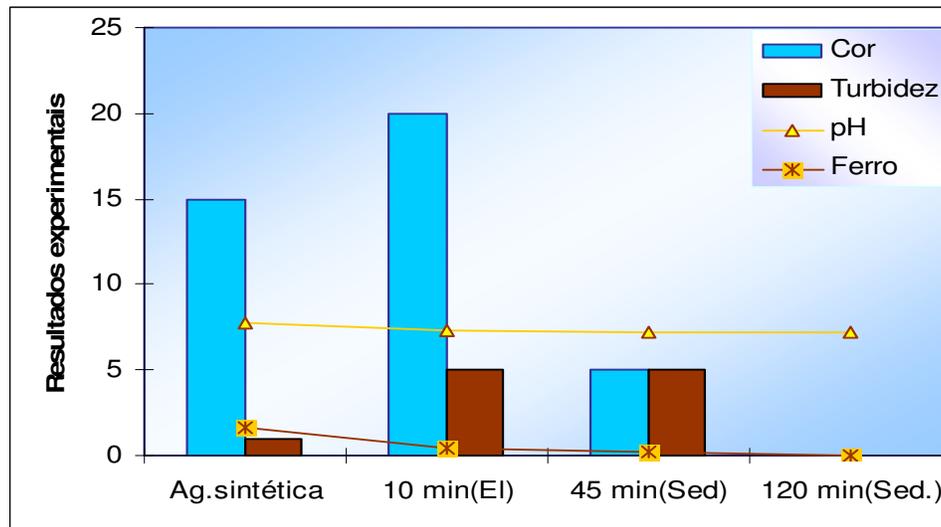


Figura 3. Comportamento da remoção de ferro, do pH e das características físicas da água sintética submetida à eletrólise e a decantação com períodos diferentes.

4. CONCLUSÕES

A seguir são apresentadas as principais conclusões da pesquisa; a saber:

- (1) O preparo da água sintética com poluição ferruginosa de 1,6mg/L, a partir da teoria das misturas segundo Loewenthal e Marais (1976) e segundo Cavalcanti e Costa (1992) foi satisfatória.
- (2) O uso da colméia eletrolítica composta de aço carbono como cátodo e de chapas de alumínio como anodo de sacrifício produziu bons flocos sendo os íons remanescentes de ferro posteriormente precipitados. A liberação de íons trivalentes de Alumínio, Al^{3+} possibilitou a sua associação com o teor de sulfato da água produzindo sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$ que é um excelente coagulante primário.
- (3) A dissociação da água no cátodo produziu gás hidrogênio que ao subir carrou os íons de ferro férrico para a superfície do meio líquido (flotado).
- (4) A remoção total de ferro foi conseguida após 120 minutos (duas horas) de sedimentação e aplicação de 10 minutos de eletrólise.

(5) Os parâmetros Cor e Turbidez foram afetados pela eletrólise. Após aplicação do processo e antes da sedimentação as águas tiveram seus teores discretamente aumentados. Isto é atribuído aos íons de ferro na forma trivalente que foram reduzidos no catodo e aqueles formados pela ação coagulante do sulfato de alumínio na massa líquida e pela flotação das partículas (flocos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA/AWWA/WEF.1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

CAVALCANTI, B.F; Urtiga, E., 1992. Análise de um Sistema de Tratamento de Baixo Custo par a Remoção de Ferro e Manganês de Águas Subterrâneas. In: 7º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Belo Horizonte, MG. *Anais da ABAS*. Belo Horizonte, MG. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas., v.2.

CAVALCANTI, B.F.; Costa, S.N., 1993. Qualidade Química da Mistura de Águas de Salinidades e Composições Diferentes à 25° C. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, RN. *Anais da ABES*. Rio de Janeiro, RJ: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES.,v.2,p.585 – 600.

FOYN, E., 1963. Removal of nutrients by electrolytic treatment. *Vehr. Intern. Limnol.* – XV, Stuttgart, p.569 – 579.

FRIEND, J. & LOEWENTHAL, R., 1992. STASOFT Version 3.0: Chemical Conditioning of Low and Medium Salinity Waters. *Pretoria Water Research Comission*. Africa do Sul. 80 p.

KLEIJN, H.F.W., 1976. *Waterchemie, Deels 1, 2, 3.* (Em holandês), Universiteit van Delft, Holland.

KUNIN, R., 1972. Water softening by ion exchange. *Proceedings 14th Water Quality Conference* University of Illinois, EUA.

LOEWENTHAL, R. & MARAIS, G., 1976. *Carbonate Chemistry of Aquatic*

Systems: Theory and Application. Ann Arbor Sc. Publishers. Michigan. EUA.

SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L., 1967. *Chemistry for Sanitary Engineers*. McGraw – Hill Book Co., NY, EUA.

STUMM, W. & MORGAN, J., 1989. *Aquatic Chemistry*. Wiley - Interscience. NY. 780p.

WIENDL, W.G., 1985. Processos Eletrolíticos para Depuração de Esgotos – Uma Revisão Secular. *Revista DAE, SP.*, v.45,nº140,p.50 – 54.

WIENDL, W.G., 1998. Processos Eletrolíticos no Tratamento de Esgotos Sanitários. 367p.