

PROCESSO DE MITIGAÇÃO DE EUTROFIZAÇÃO DO ÁÇUDE VELHO PELA ELETRÓLISE

Lourdes Cristina Lucena Agostinho^{1*}, Luciano Nascimento², Bernardete Feitosa Cavalcanti³

^{1*}Departamento de Química-DQ/CCT-UEPB, Rua Juvêncio Arruda, s/n-Bodocongó- CEP: 58109-790 Campina Grande-PB.

²Departamento de Engenharia Civil-DEC/CE-UNIPÊ, Campus do UNIPÊ/BR-230-Km22, Bloco-F, Água Fria-CEP:58053-000, João Pessoa-PB.

³Unidade Acadêmica de Engenharia Civil-UAEC/CTR-UFPG, Av. Aprígio Veloso, 882 - Bloco CM - 1º Andar – CEP: 58.109-970 - Campina Grande -PB.

^{1*}E-mail crystina.uepb@gmail.com

Recebido em 18 de Junho de 2010

Aceito em 01 de Dezembro de 2012

RESUMO

Em lagos e reservatórios de acumulação eutróficos, o florescimento de algas verdes - azuladas contribui para o aumento do teor de clorofila “a”, deteriora a qualidade da água com condições anaeróbicas nas águas mais profundas, provoca formação de espuma, entre outros impactos. Devido à ocorrência de eventos irregulares de nitrificação nas águas do açude urbano poluído, Açude Velho localizado em Campina Grande, PB durante o período de verão, foi analisado o desempenho do processo eletrolítico para tratar essas águas. Para o tratamento eletrolítico foi construído, em escala de laboratório, um reator de 2 litros de capacidade onde foi inserida uma colmeia eletrolítica constituída de chapas de aço carbono e de alumínio. As amostras foram coletadas em oito pontos de amostragem no açude. Os seguintes parâmetros físicos, químicos e de poluição orgânica determinados na água bruta e após eletrólise foram cor, turbidez, pH, Alcalinidade, cálcio, cloreto, nitrato, fósforo total e clorofila “a”. Após 15 minutos de eletrólise, o efluente foi submetido à decantação durante 45 minutos. Os resultados mostraram que a produção de alúmen pela formação de par iônico com o sulfato da água propiciou a flotação das impurezas da água. Foi também observada uma desnitrificação total (remoção de 100% de nitrato) com liberação de N₂ para o meio ambiente. A remoção de fósforo e de clorofila “a” foi também significativa.

Palavras-chave: Processo Eletrolítico; Águas Eutrofizadas; Clarificação.

1 Introdução

A eutrofização ocorre em corpos de água, é decorrente de um crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, a tais níveis que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do reservatório aquático [1].

Geralmente a eutrofização de lagos, açudes e reservatórios de acumulação se constituem no maior problema de gerenciamento de qualidade de águas superficiais. Ela é o resultado do enriquecimento de nutrientes em consequência de atividades humanas tanto para lagos ou açudes no meio urbano como para lagos ou reservatórios de acumulação no meio rural.

Um dos nutrientes encontrados nos esgotos domésticos, o nitrogênio é de fundamental importância ambiental em virtude de ser indispensável ao crescimento dos seres vivos. Seu lançamento em rios, lagos ou estuários pode desencadear o crescimento exacerbado de organismos autotróficos, dentre eles as algas e as macrofitas aquáticas, que pode levar ao quadro de eutrofização desses ambientes, com consequências deletérias à qualidade das águas.

Em geral, o aumento do teor de nutrientes nos reservatórios de acumulação e açudes, é causado pelo grande número de algas e de outros organismos, situados em degraus superiores da cadeia alimentar, culminando com os peixes. Esta elevação relativa da produtividade dos reservatórios pode ser até bem-vinda, desde que não afete a capacidade de oxigenação da água.

O nitrogênio (N) é o quarto elemento mais abundante na constituição dos organismos vivos, após o carbono, oxigênio e hidrogênio. Sua massa total distribuída na Terra é encontrada em quatro principais compartimentos: atmosfera, hidrosfera, crosta terrestre e na matéria orgânica de organismos vivos e mortos [2]. Porém, o ciclo do nitrogênio, na atmosfera apresenta-se como o principal reservatório e praticamente todo nitrogênio existente no ecossistema terrestre é originado. Daí a fixação natural do nitrogênio atmosférico é realizada de duas formas: por descargas elétricas na atmosfera ou processos biológicos.

As condições de retorno do nitrogênio para a atmosfera é denominado desnitrificação, que é um processo biológico ocorrendo em condições anóxicas, em consequências a exaustão do oxigênio dissolvido, bactérias heterotróficas facultativas; passam a utilizar os nitratos como aceptores de elétrons (NO³⁻)

em substituição ao oxigênio) no seu processo respiratório, convertendo-os a N_2 , que escapa para a atmosfera, completando assim seu ciclo [3].

O Fósforo é um elemento essencial para a vida dos organismos sendo considerado um nutriente limitante da produtividade primária em sistemas de água doce. A importância do fósforo nos sistemas biológicos deve-se a participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, sendo componente dos ácidos nucleicos e dos fosfolipídios [4]. Devido a isso o fósforo é o controlador da população de organismos nos mananciais de água. Em geral, observa-se e analisa que em cada lago haveremos de ter uma resposta diferente em alguns mananciais, ou seja, uns com o aumento das entradas de nutriente e outros com diminuição. O fósforo, (P) é considerado o nutriente determinante do estado trófico de lagos. Contudo, a taxa (em peso) entre as concentrações totais de nitrogênio (N_2) e de fósforo total, (PT) é tida como indicativa da produtividade de clorofila “a”. Geralmente quando a razão entre NT e PT é maior que 10, então o fósforo (P) é o fator limitante. Em reservatórios de acumulação, as maiores perdas de N_2 se deve ao processo de desnitrificação (cerca de 40%) e à acumulação em sedimentos. Em alguns casos, há uma perda de nitrogênio, que é perdido via volatilização de amônio. E a volatilização de nitrogênio na forma amoniacal provoca perdas de nitrogênio N_2 em mananciais. Mas, deve-se considerar em decorrência dessas perca outro fator importante é o pH, pois a ocorrência da dissociação do íon amônio e consequentemente sua difusão para a atmosfera.

Em alguns sistemas de lagoas o pH é influenciado por quatro mecanismos principais: (I) remoção física e biológica (fotossíntese) do CO_2 ; (II) remoção de amônia (volatilização); (III) oxidação de ácidos graxos voláteis e (IV) a precipitação de $CaCO_3$ [5].

Os principais efeitos da eutrofização estão correlacionados nos problemas estéticos e recreacionais, as condições anaeróbicas no fundo dos reservatórios aquáticos, faz com que se manifestam o florescimento de algas azuis - esverdeadas. Esse “Bloom” (Florescimento) está associado à produção de espumas que derivado a quantidade de algas presente no manancial, e também crescimento excessivo da vegetação, distúrbios com mosquitos e outros insetos, eventuais maus odores e mortandade de peixes [6]. Tais problemas têm prejudicado a utilização de vários mananciais superficiais para uso doméstico e recreacional.

O Açude Velho é um lago urbano de Campina Grande, (PB) construído em 1837 com a finalidade de uso para recreação, banho e lavagem de roupas (uso municipal e de recreação). Essa utilização foi gradativamente diminuída a partir da inauguração em 1938 do sistema de abastecimento de água da cidade cuja captação foi feita no manancial “Vaca Brava” localizado em Areia, PB. Com a ampliação do sistema em fins da década de cinquenta do Século XX, o lago urbano foi utilizado apenas para fins paisagísticos. Nos últimos vinte anos, esse lago urbano começou a apresentar uma deterioração progressiva na qualidade

de suas águas. Vários pontos de lançamento de esgotos clandestinos foram detectados, principalmente os lançados nas galerias pluviais que afluem ao açude [7].

Os despejos industriais e domésticos foram também detectados nas galerias, e que são desembocados no Açude Velho representam uma forte fonte de contaminação. A possível presença de resíduos sólidos afundados pode ter relação direta com a atividade comercial exercida nessa localidade, como tampinhas de garrafas de vidro e latinhas de bebidas podem, por processos oxidativos, desprender constituintes metálicos. Além de resíduos sólidos flutuantes e imersos, o mau cheiro exalado em épocas mais quentes, o acentuado processo de assoreamento observado nas bordas do açude e a constante dispersão de águas poluídas sem qualquer controle e ou origem desses impactos ambientais [8].

O açude está integrado numa bacia hidrográfica de área de 103,35 ha, possui um espelho de água de 177 mil m^2 armazenando com um volume de 516 mil m^3 de água na cota da soleira do sangradouro e apresenta profundidade variando entre 2,5 e 4,5m [9]. A Figura 1 abaixo mostra que o açude atualmente que se constitui em “cartão postal” da cidade de Campina Grande.

Na Zona do Agreste da Paraíba a variação no volume de água de açudes é maior na época de estiagem quando ocorrem os problemas de eutrofização de suas águas. O enriquecimento de nutrientes, a pouca circulação das águas do açude, entre outros fatores fizeram com que houvesse um “Bloom” (Florescimento) de algas azuis-esverdeadas no Açude Velho. No primeiro florescimento de algas (período de dezembro a janeiro de 1988) foi observada a predominância da espécie *Microcystis sp* [10]. Como consequência, houve um desequilíbrio ecológico que culminou na mortandade de peixes, de algas, produção de espuma e exalação de maus odores. As medidas adotadas para recuperação e manutenção das águas do açude foram paliativas. A remoção de vegetação aquática e diminuição das descargas clandestinas de esgotos não foram suficientes para, no decorrer do tempo, evitar um novo “Bloom” de algas.

O controle químico tem sido aplicado em larga escala como o método mais adequado de tratamento de águas eutrofizadas. Uma das substâncias mais usadas para o controle do florescimento de algas é o sulfato de cobre, $CuSO_4$ [11]. Contudo, alguns trabalhos foram feitos com flotação por ar dissolvido, ozonização e processos de coagulação e floculação.

O processo eletrolítico para tratamento de açudes, lagos e reservatórios de acumulação vem sendo estudados e aplicados do nos últimos anos, após quase um século de hegemonia dos processos biológicos. Atualmente, volta-se a discutir a utilização de eletrólise nestes tipos de mananciais, principalmente porque as indústrias lançam estes tipos de dejetos nos açudes, onde a presença de elementos químicos inviabiliza o uso de tratamento biológico. Tendo em vista, os benefícios da eletrólise em comparação aos métodos biológicos em que, as vantagens são a pequena área requerida, a inexistência ou pouca incidência de odores fortes, a não necessidade de adição de produtos químicos

durante o tratamento, os tempos curtos de detenção do efluente e a fácil automatização. Poder-se-ia dizer que o processo eletrolítico é ecologicamente “limpo”, e economicamente viável”. O processo eletrolítico consiste na simples passagem de

corrente elétrica contínua ou alternada através de eletrodos na solução de tratamento, a qual é denominada solução eletrolítica.



Figura 1 – Vista panorâmica do Açude Velho, Campina Grande- PB.

No Brasil, os trabalhos pioneiros sobre eletrólise foram realizados sob-responsabilidade da CETESB, São Paulo, SP através de instalação em Campinas, SP de uma unidade piloto a cargo da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP [12]. Trabalhos posteriores têm sido realizados comprovando a aceitabilidade e eficiência do processo para vários tipos de águas naturais e esgotos industriais.

O presente trabalho mostra os resultados da utilização do tratamento por eletrólise ou eletroflotação seguida de sedimentação nas águas eutrofizadas do Açude Velho para remoção de nutrientes, diminuição de algas e melhoria na qualidade da água para uso recreacional.

2 Fundamentação Teórica

Em águas naturais de baixa força iônica ($I < 0,10$), o pH real da água se aproxima ao pH medido ou observado sendo o coeficiente de atividade iônica considerado unitário. Nessas águas o pH está situado numa faixa de 6,5 a 9,5 enquanto que a alcalinidade varia de $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ a $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Geralmente no sistema cristalino predominante na Paraíba, o cálcio é o cátion predominante em suas águas naturais e contribui para a dureza de carbonato também chamada de “temporária” porque é removida até mesmo pelo aquecimento da água.

A mais conhecida forma de alcalinidade total ou simplesmente alcalinidade que é definida pela adição de uma base forte (hidróxido) a uma solução de; ou seja, a partir da seguinte equação de neutralidade [13]:

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

Em açudes localizados em regiões semi-áridas submetidos à intensa evaporação e onde se observa a reconcentração de sais, a alcalinidade é determinada por balanço de massa nas espécies catiônicas e aniônicas mais significativas ou de maior abundância; onde, { } indica concentração equivalente na escala, dado por meq L^{-1} :

$$[\text{Alc}] = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}\} - \text{Cl}^- - 2\text{SO}_4^{2-} \quad (2)$$

Em lagos e reservatórios de acumulação, a determinação teórica da produção de alcalinidade (dada pela diferença entre a alcalinidade em bicarbonato determinada experimentalmente e a Alcalinidade esperada) é dada por:

$$[\text{Alc}_{\text{pt}}] = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{A}^-) \quad (3)$$

onde, A^- representa as concentrações de ânions orgânicos obtidos a partir de balanço de massa ou de carga iônica.

No condicionamento químico de águas naturais os valores de parâmetros de espécies carbônicas e de pH são modificados para uma nova condição a partir dessa variação. A definição de Alcalinidade quando a água é submetida à dosagem química tem a seguinte expressão [14]:

$$\Delta Alc = \Delta HCO_3^- + \Delta CO_3^{2-} + \Delta OH^- + \Delta H^+ \quad (4)$$

onde, ΔHCO_3^- e ΔCO_3^{2-} indicam mudança nas espécies bicarbonato e carbonato na escala de carbonato de cálcio, costuma-se expressar a concentração dessas espécies de uma forma muito particular, ou seja, em $mg\ L^{-1}\ CaCO_3$.

Com relação à Dureza Total (DT), esta é dada pela Dureza de Carbonato, DC ou temporária, associada à Dureza permanente ou de Não Carbonato (DNC). Para valores de pH na faixa de 8,0 a 9,5 é aplicada a seguinte equivalência para se obter a Dureza de Carbonato; a saber:

$$DC = Alc\Delta CO_3^{2-} + AlcHCO_3^- = \Delta HCO_3^- + \Delta CO_3^{2-} \quad (5)$$

Para obtenção da Acidez e conhecimento do potencial de precipitação/dissolução de carbonato de cálcio ou Índice de Loewenthal, I_{lw} , é usado o software STASOFT, Versão 3, válido para teores de Sólidos Totais Dissolvidos até 15000 $mg.L^{-1}$. Na falta do software, utiliza-se o diagrama de condicionamento do tipo Deffeyes que mostra no eixo das abscissas os valores de Alcalinidade (na escala $CaCO_3$) e na ordenada os valores de Acidez [15]. Linhas representando os valores de pH na escala $5.0 \leq pH \leq 10.0$ são traçadas a partir do eixo 0. Ele permite que, a partir dos valores experimentais de Alcalinidade e de pH, seja determinada a Acidez da amostra; ou seja, a partir de dois valores conhecidos determina-se o terceiro.

Em geral, após ter utilizado o sistema de tratamento nas águas que antes encontrará contaminada, a etapa subsequente são processos de coagulação e de floculação seguidos de sedimentação, e são empregados para “clarificar” águas turvas e coloridas. A maioria das impurezas encontradas na água bruta não são facilmente decantável, de forma que a utilização de coagulantes se torna imprescindível. Normalmente tais impurezas estão dispostas no estado coloidal fazendo com que a força gravitacional pouco influencie na decantabilidade das mesmas, uma vez que a área superficial dessas partículas se torna demasiadamente grande em relação ao seu próprio peso provocando uma dispersão coloidal estável [16].

O processo de coagulação consiste, basicamente, na desestabilização da dispersão coloidal, a partir da diminuição ou eliminação das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, possibilitando a agregação das mesmas em unidades maiores, denominadas flocos, os quais devem ser removidos nas fases subsequentes, quando apresentam tamanhos e densidades convenientes. Concomitantemente a esse processo, ocorre também na precipitação dos flocos formados e de algumas substâncias a eles agregados e que são sedimentáveis. Contudo, a

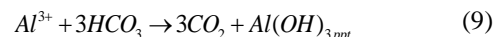
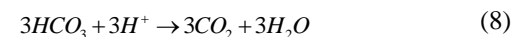
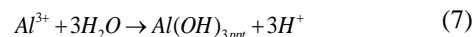
clarificação da água tornará completa após sedimentação das partículas onde as impurezas estarão em suspensão, conseqüentemente serão eliminadas bem como os flocos formados durante o processo de coagulação e floculação aplicado no tratamento da água. O uso de substâncias ou compostos químicos na coagulação permite uma maior eficiência na formação de flocos. Além disso, possibilita a adição/remoção de parâmetros químicos tais como Alcalinidade, Dureza, Cálcio e outros. Dentre os coagulantes mais usados cita-se os sais de alumínio e de ferro (sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ e/ou de ferro $Fe_2(SO_4)_3$, cloreto férrico, $FeCl_3$ e outros [17].

A coagulação com sulfato de alumínio mostra que a decomposição desse sal na água é dada por:



onde sua concentração equivalente é dada por $meq\ L^{-1}$.

A equação acima mostra a influência de pH nessa precipitação. Para água com bastante Alcalinidade natural, o alumínio reagirá com os sais de bicarbonato segundo as reações [18]:



onde, ppt indica precipitação de composto. Na equação acima ocorre uma precipitação de hidróxido de alumínio e liberação de CO_2 .

O tratamento eletrolítico consiste na simples passagem de corrente contínua através de esgotos que escoam entre vários conjuntos de eletrodos metálicos. Porém, acostuma-se para este tipo de tratamento nas águas poluídas um reator simples é composto por uma célula eletrolítica com um catodo e um anodo. Quando os eletrodos da célula são conectados a uma fonte de corrente elétrica polarizada externa, o anodo sofre corrosão em decorrência das reações de oxidação, enquanto o catodo é sujeito a reações de redução.

Em geral, os materiais utilizados para no reator simples o são o alumínio e o ferro, em forma de chapas ou em forma de empacotados de sucata [19].

Segundo WIENDL, o eletrodo que está sendo sacrificado remove contaminantes indesejáveis por eletrocoagulação e eletroflotação [20]. Na eletrólise, o lado positivo submete-se a reações anódicas, enquanto que no lado negativo, ocorre reação catódica. Os íons liberados neutralizam as cargas das partículas e desse modo inicia a coagulação. Os eletrodos podem ser arranjados de modo monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte elétrica com nenhuma interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Este arranjo fornece uma instalação simples, que facilita a manutenção durante o uso. Quando uma

corrente elétrica é passada através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora são transformados em lados carregados, que têm carga oposta à carga do lado paralelo ao lado dela. Os eletrodos de sacrifício neste caso são conhecidos também como os eletrodos bipolares [21]. Quando o alumínio funciona como ânodo de sacrifício, há liberação de íons de alumínio na solução causando a desestabilização elétrica dos colóides e, dessa forma, permite a formação de flocos que poderão ser separados da fase líquida por sedimentação e flotação. No cátodo (-), o íon hidrogênio, H^+ da água que sofreu ação eletrolítica e está dissociada, é reduzido para gás hidrogênio, H_2 que sobe para a superfície do líquido carreando várias impurezas e sólidos suspensos das águas poluídas, por fim nesta reação o hidrogênio é queimado.

3 Material e Métodos

Os pontos de amostragem selecionados no “Açude Velho”, lago urbano de Campina Grande na Paraíba, estão ilustrados na Figura 2 abaixo. Foram selecionados oito (08) pontos localizados nas margens do açude e obtidos os valores médios dos diversos parâmetros para a caracterização da água bruta. Foram determinados os seguintes parâmetros: Sólidos Totais Dissolvidos, STD (mgL^{-1}), Temperatura em $25^{\circ}C$; Cor, Pt/Co($mg L^{-1}$); Turbidez, uT.; pH operacional, pHop; Alcalinidade, Alc ($mg L^{-1}$ de $CaCO_3$); Cálcio, Ca ($mg L^{-1}$ $CaCO_3$); Cloreto, Cl ($mg L^{-1}$); Fósforo Total ($mg L^{-1}$); Nitrato, NO_3^- ($mg L^{-1}$) e Clorofila “a” ($\mu g L^{-1}$).

A cor e a turbidez foram determinados em aparelho de medição com discos comparativos onde se usa um “branco” e discos com numerações de acordo com o grau do parâmetro tendo sido usada a escala JIS (Japanese Industrial Standard) [22]. Segundo MANCUSO com a exceção da alcalinidade, todos os demais parâmetros foram determinados, pois a sua alcalinidade total foi obtida mediante o desenvolvimento da Titulação tipo Gran, com função linear F_{1x} e metodologia experimental descrito pela a seguinte equação, na escala de carbonato de cálcio [23]:

$$Alc = \frac{v_1 \cdot ca}{v_0 \cdot 50} \cdot 10^3 \quad (10)$$

onde, v_1 = volume de ácido forte mineral tal que ácido clorídrico, HCl é requerido e dever ser adicionado até o ponto de equivalência em ml; v_0 = volume inicial da amostra, mL; ca = concentração molar de ácido padronizada e igual a $0,1 mol L^{-1}$

A estação de tratamento por eletrólise, em escala de laboratório, constou dos seguintes equipamentos e reatores (Figura 3): Um reator de 2L no qual foi imersa uma colméia eletrolítica constituída de dois eletrodos de aço inox 1020 e duas chapas de alumínio distanciadas entre si de 2,0 cm. Este pequeno espaçamento foi escolhido com a finalidade de diminuir a tensão a ser utilizada na eletrólise. Nessas colméias foram colocadas seis (06) arruelas de plástico para isolamento das placas. O reator ainda apresentava uma torneira acoplada em sua parte inferior de modo a facilitar a tomada de amostra após eletrólise. Eletrodos

contendo furos para a passagem de fios foram conectados aos pólos de uma bateria de caminhão com 12 V e 150A. O fio partindo da colméia eletrolítica, em sua extremidade superior, acima do nível máximo de água do reator de eletrólise, sendo uma extremidade ligada ao pólo positivo da bateria (ânodo) e a outra ao pólo negativo (cátodo). Alguns equipamentos de medição de corrente elétrica também foram usados; como sejam: variador de tensão, amperímetro, medidor de intensidade de corrente e de voltagem.

A metodologia experimental aplicada na eletrólise foi como segue: Um volume de dois litros (2L) da amostra foi acondicionado no reator eletrolítico onde foi imersa a colméia eletrolítica. O tempo de eletrólise inicial para todos os experimentos foi de 15 minutos. Após eletrólise, retirava-se a colméia eletrolítica do reator e o sobrenadante que ficava acima da amostra era também retirado manualmente. No mesmo reator, a amostra foi submetida a um tempo de sedimentação de quarenta e cinco minutos (45 minutos) de modo que a água atingisse seu estado de saturação em relação ao carbonato de cálcio. Após este tempo, foram monitorados os parâmetros físico-químicos e de poluição orgânica de interesse à pesquisa; ou seja: Cor, Turbidez, pH, Alcalinidade; Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PT e Clorofila “a”.

Após o término dos ensaios, a polaridade dos eletrodos foi invertida por curto espaço de tempo (3 minutos) de modo que o material incrustado no catodo fosse removido para evitar interferências no processo.

4 Resultados e Discussão

Com o objetivo de discutir o desempenho do processo eletrolítico os resultados foram agrupados em relação às características físicas e características químicas e de poluição orgânica, respectivamente. A Tabela 1 mostra os dados iniciais dos parâmetros físicos cor e turbidez da água bruta do Açude Velho bem como os resultados experimentais obtidos após 15 minutos de eletrólise e 45 minutos de sedimentação. A Tabela 2 mostra os dados iniciais das características químicas e de poluição orgânica do manancial eutrofizado e os resultados obtidos após 15 minutos de aplicação do processo eletrolítico e 45 minutos de decantação. Devido à simplicidade dos resultados relacionados às características físicas (cor e turbidez, respectivamente, com remoção de 80%), optou-se por apresentar apenas o gráfico relacionado ao comportamento dos parâmetros químicos que definem a fase aquoso-sólida; ou seja, pH, alcalinidade e cálcio. A Figura 4 mostra, a partir de parâmetros calculados da fase aquoso-sólida da água como acidez e Índice de Loewenthal e dos resultados da Tabela 1, o comportamento químico da água do Açude Velho submetida à eletrólise. O desempenho do processo eletrolítico em relação aos parâmetros de poluição orgânica é também “per se” explicativos conforme se pode observar na Tabela 2.



Figura 2 – Planta do Açude Velho indicando os oito (08) pontos de amostragem e formação de “seiches” ou ondas de circulação de água.

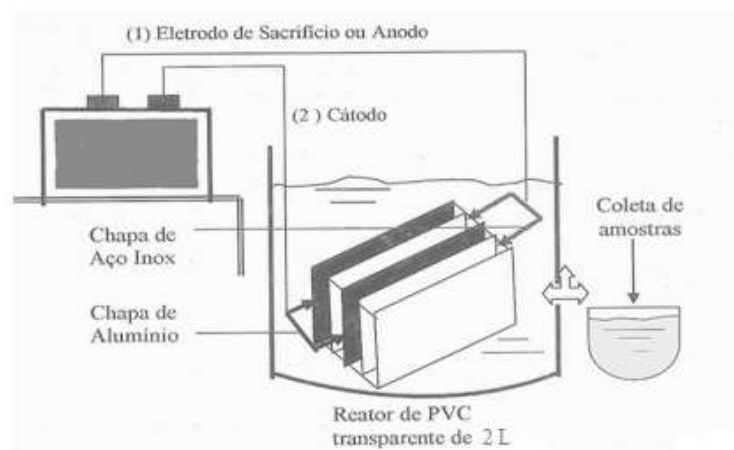


Figura 3–Esquema da instalação do processo eletrolítico em escala de laboratório

Com relação às propriedades físicas de águas superficiais eutrofizadas, os teores elevados de cor e de turbidez são geralmente minimizados com tratamento químico; ou seja, mediante a aplicação de coagulante seguido de sedimentação dos flocos e filtração em leito filtrante de camadas múltiplas. A coagulação é feita a partir da aplicação de cal, CaO para elevar o pH e de sulfato de alumínio auxiliado por silicatos complexos ou por polímeros [24]. Os custos desse tratamento são elevados e a operação do sistema requer cuidados na aplicação de dosagens corretas de coagulantes.

A eletrólise com o uso de chapa de alumínio propicia a formação de compostos de alumínio e permite a coagulação e floculação da água. A Tabela 1 mostra que a remoção de cor e de turbidez foi similar (80%) após 45 minutos de sedimentação. Esse tempo foi considerado suficiente para a deposição de partículas em suspensão na água. Uma eficiência maior em relação à remoção da turbidez pode ser conseguida ao se aplicar uma filtração em leito poroso após a sedimentação.

A Alcalinidade é a capacidade da água de neutralizar ácidos. Juntamente com a acidez e o pH define o estado aquoso no sistema $H_2CO_3 + CO_{2(aq)} + H_2O$; ou seja, o sistema carbonatado.

Quando se associa ao parâmetro cálcio (bem como ao íon carbonato, CO_3^{2-}) define o estado aquoso-sólido da água. Os parâmetros alcalinidade, acidez e carbono inorgânico dissolvido ou concentração total de espécies carbônicas mudam com dosagens químicas [25].

Em águas onde ocorre precipitação de cálcio (e de carbonato uma vez que no semi-árido nordestino há predominância de *calcita*, $CaCO_3$), ao observa-se a precipitação de uma alcalinidade e diminuição no valor de pH numa amostra analisada, verificou que fatores químicos orgânicos e inorgânicos dentro do próprio manancial influenciou para se obter estes resultados.

Tabela 1- Dados iniciais das características físicas e resultados pós-eletrólise das águas do “Açude Velho”, localizado em Campina Grande, PB à temperatura ambiental de 25°C

Parâmetros físicos	Água Bruta	Água Pós Eletrólise
Cor, mg L ⁻¹ (Pt-Co)	25,0	5,0
Turbidez, UT	5,0	1,0

Tabela 2- Dados iniciais das características químicas e de poluição orgânica e resultados pós-eletrólise das águas do “Açude Velho”, localizado em Campina Grande-PB à temperatura ambiental de 25°C.

Parâmetros químicos e de poluição orgânica	Água Bruta	Água Pós Eletrólise
(1) Parâmetros químicos		
pH	8,32	7,8
Alcalinidade, Alc (X)	120,0	73,0
Acidez, Acd.* (X)	119,0	77,0
Cálcio (Ca) (X)	100,0	75,0
Cloreto (Cl (mg L ⁻¹))	462,0	394,0
Condutividade Elétrica-CE (mSm ⁻¹) *	94,00	62,50
Índice de Loewenthal (IL _w) *	8,0	2,2
(2) Parâmetros de poluição orgânica		
Clorofila “a”(µg L ⁻¹)	2,46	0,54
Nitrato(NO ³⁻)	0,25	0,00
Fósforo Total (PT)	5,10	1,77

*Valores obtidos pelo Stasoft 3.0; (X) = mg L⁻¹ CaCO₃.

Na prática, essa precipitação é conseguida ao se adicionar cal e período de sedimentação de, pelo menos, duas horas (2 horas). Com a eletrólise os teores de dureza total, de cálcio, de magnésio e alcalinidade decrescem em tempo inferior ao de uma ETA – Estação de Tratamento de Água convencional. Essa diminuição de alcalinidade acarreta uma diminuição no íon hidrogênio. Com relação ao pH e condutividade elétrica, CE (em mS m⁻¹), essas grandezas estão associadas. A condutividade é proporcional à ionização de substâncias dissolvidas na água. Quanto maior for o teor de CE, maior será a transmissão de corrente. Após a eletrólise ocorreu uma diminuição de condutividade elétrica e de pH conforme se pode observar na Tabela 2.

O eletrodo de alumínio confere um aumento no teor de íons alumínio presente no meio aquoso, por isso o alumínio não pode ser indicado para a proposta de pré-tratamento de água, devido o alumínio total ser a soma do alumínio dissolvido eletricamente (Faraday) e quimicamente.

ALMEIDA et al.[26] provou que também há dissolução do catodo devido ao ataque químico pelos íons hidroxila gerados durante a redução da água. Consequentemente, o alumínio tem valores na água acima do permitido pela legislação brasileira (0,20 mg L⁻¹) Embora não tenha sido determinado o teor de alumínio na água pós-eletrólise, pressupõe-se que esse teor tenha aumentado inviabilizando o uso dessa água para fins potáveis. Contudo, o lago urbano estudado tem apenas a finalidade de uso recreacional e paisagístico.

Análise da Qualidade da Fase Aquosa-Sólida da Água Submetida à Eletrólise

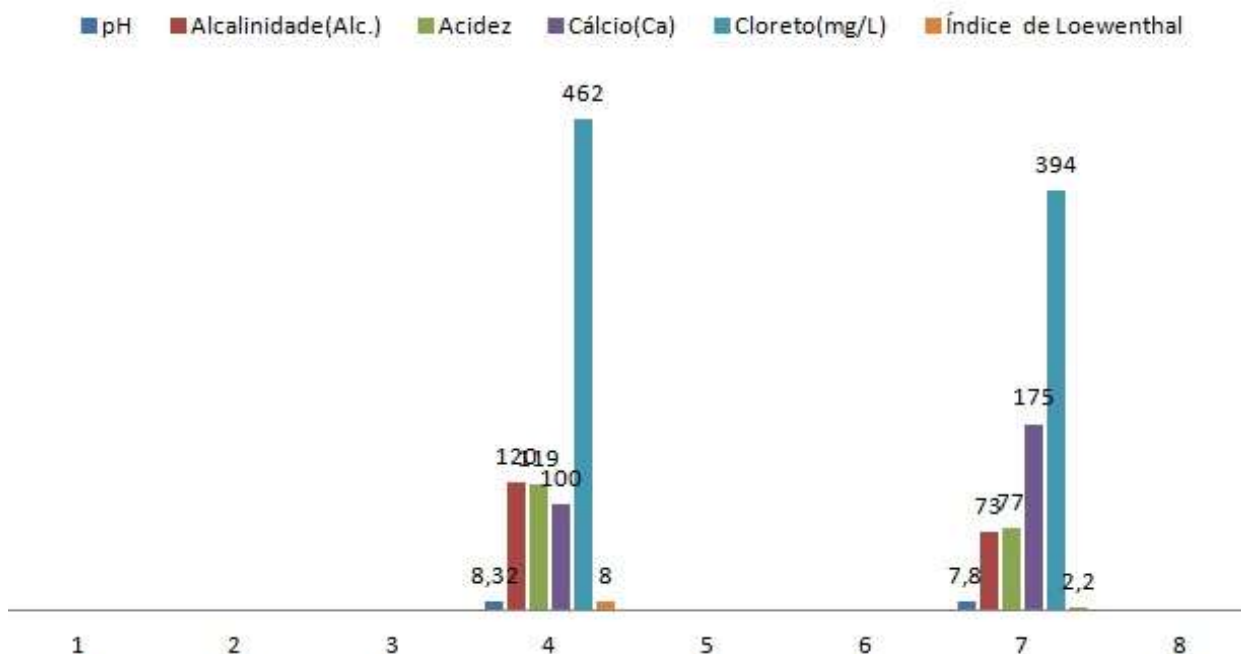


Figura 4 – Comportamento químico da fase aquosa – sólida da água bruta e da água pós-eletrólise.

5. Conclusões

As principais conclusões do trabalho são as seguintes:

- (1). O processo eletrolítico foi bastante eficiente para remoção de cor (~80%) e de turbidez (~80%). Resultados melhores para a remoção de turbidez podem ser conseguidos mediante o uso de filtração lenta;
- (2). O tempo de detenção de 45 minutos foi suficiente para remover o cálcio remanescente após flotação como calcita, CaCO_3 . O Índice de Loewenthal que mede qualitativamente e quantitativamente o potencial de precipitação/dissolução de carbonato de cálcio mostrou que a água bruta era supersaturada e, após eletrólise e sedimentação, tornou-se subsaturada em relação a CaCO_3 ;
- (3). A escolha de eletrodos de alumínio como o eletrodo de sacrifício pode ser considerada excelente para esse tipo de água (uso recreacional e paisagístico). A liberação de íons de alumínio propiciou a formação de sulfato de alumínio que é um coagulante primário. Houve, portanto, a formação de flocos grandes e pesados que, a partir da liberação de gás hidrogênio no cátodo, foram carregados para a superfície líquida do reator; ou seja, a

eficiência da flotação foi aumentada pela produção de coagulante primário;

(4). A remoção de clorofila “a” é bastante satisfatória (78%). Isto significa que grande parte das algas, presentes nas amostras sob forma fragmentada, foi flotada. A outra parte remanescente de algas sedimentou no período de 45 minutos;

(5). A remoção de nutrientes é excelente com relação ao nitrogênio uma vez que houve remoção de 100% de nitrato. A formação de nitrato de alumínio com seis (06) ou nove (09) moléculas de água ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi suficiente para remover o nitrato. Com relação à remoção de fósforo que geralmente se dá como fosfato de alumínio, AlPO_4 o valor de 66% é satisfatório. Uma sugestão para remover o fósforo é usar o eletrodo de ferro de modo a precipitar íons de ferro associados ao fósforo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro deste trabalho.

MITIGATION OF EUTROPHICATION PROCESS OF ELECTROLYSIS BY AÇUDE VELHO

ABSTRACT: In eutrophic lakes and reservoirs the blooming of green-blue algae contributes to increase the chlorophyll “a” concentration, deteriorates the water quality, producing anaerobic conditions in the deepest waters among other impacts. This process also generates significant amount of scum, which also contributes to diminish the dissolution of the atmospheric oxygen in the water. Due to the occurrence of irregular nitrification events in the waters of the polluted urban lake, Açude Velho which is located in the center of Campina Grande City, PB during the dry season, it was analyzed the performance of the electrolytic process in treating these waters. For the electrolysis treatment it was built, in laboratory scale, a 2 liters reactor. Inside of this reactor was inserted an electrolytic assemblage made of steel and aluminum sheets. Samples were collected in eight sampling points in the lake. The following physical, chemical and organic parameters were evaluated: color, turbidity, pH, Alkalinity, calcium, chloride, nitrate, total phosphorus and chlorophyll “a”. The process involved 15 minutes of electrolysis, followed by 45 minutes of sedimentation to the effluent before the evaluation. The results showed that the alumen production by ion pairing with the water sulphate concentration provoked the water impurities flotation. It was also observed a total denitrification (100% nitrate removal) with N₂ liberation to the environment. Phosphorus and chlorophyll “a” removal was also significant.

Keywords: Electrolytic Process; Eutrophic Waters; Clarification.

Referências

- [1]. THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A.; Harper International Edition, **1987**. 644p.
- [2]. HUNIK, J. H.; MEIJER, H. J. G.; TRAMPER, J. Applied and Microbiology Biotechnology 40, p.442-448. **1993**.
- [3]. KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H.; Journal of Environmental Quality, Madison, v.30, p.960-966, **2001**.
- [4]. SHARPLEY, A.N. Ecological Engineering 5, p.261-279, **1995**.
- [5]. TEIXEIRA PINTO, M. A.; ONOYAMA, M. T. Revista DAE-SABESP 161, p. 6-13, **1991**.
- [6]. VON SPERLING, M.; Princípios de tratamento biológicos de águas residuárias. Minas Gerais, Departamento de engenharia sanitária e ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. Vol.3, p.134, **1996**.
- [7]. AERH/UAEC/UFMG.; Disponibilidade Hídrica do Açude Velho – Relatório Técnico, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, p.30-39, **1988**.
- [8]. SILVA, S. A.; MARA, D. D. ; OLIVEIRA, R.; Waste Science and Technology, 19, n.12, p 61-64,**1987**.
- [9]. COPLAN.; Coordenadoria de Planejamento: Projeto de recuperação da qualidade das águas do Açude Velho, 1ª fase. Prefeitura Municipal de Campina Grande. Campina Grande – PB, 20 de Outubro, **1989**.
- [10]. VIA-ORDORIKI, L.; FASTNER, J.; KURMAYER, R.; HISBERGUES, M.; DITTMANN, E.; KOMAREK, J.; ERHARD, M.; CHORUS, I.; System. Appl. Microbiol. 27, p.592–602, **2004**.
- [11]. ESPERANZA, E.H; TUNDISI, T. M.; DI BERNARDO, L. Simulação da remoção de algas em lagos utilizando sais de alumínio e de cobre. XXVI CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, Lima – Peru. p.1-13,01-05 de Noviembre de **1998**.
- [12]. CETESB.; Eutrofização e Contaminação por Metais no Reservatório do Guarapiranga –Dados Preliminares. Relatório Técnico CETESB, **1992**,33p.
- [13]. CAVALCANTI, B.F.; A determinação da alcalinidade em águas de alta salinidade. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais, Fortaleza-CE, ABES. p.356-368,**1981**.
- [14].CAVALCANTI, B. F.; AGOSTINHO, L. C. L.; NASCIMENTO, L.;. Eclat. Quím. Vol.35, N°2, p.79-87, **2010**.
- [15]. FRIEND, D.J.; LOEWENTHAL, R.E.; Stasoft 3- Chemical conditioning of low and medium salinity waters, Water Research Commission Report- Pretoria, **1992**,80p.
- [16]. JAMESON, G. J.; Int. J. Miner Process, 76, p. 123-139, **2005**.
- [17]. KAWAMURA, S. Aqua. V. 45, N°.1, p.35-47, **1997**.
- [18]. CAVALCANTI, B. F.; Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems, M.Sc. Thesis, University of Cape Town, South Africa, **1981**,144 p.
- [19]. BEZERRIL Jr., P.; WIENDL, W. G.; Revista DAE (SABESP), 45 (143), p. 420-429, **1985**.

[20]. WIENDL, W. G.; Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, Editora ABES 1ª Ed., **1998**,368p.

[21]. SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G.; Chemical Engineering Science, V. 58, p. 987-993, **2003**.

[22]. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 – Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association-Tokyo, **1991**, 255p.

[23]. MANCUSO P.C.S.; Revista Departamento de Águas e Esgotos de São Paulo **47**: p.151-156,**1987**.

[24]. ABRIL, G.; ETCHEBER, H.; DELILLE, B.; FRANKINOULLE, M.; BORGES, A.; Marine Ecology Progress Series, 259, p.129-138, **2003**.

[25]. LOEWENTHAL, R.E.; MARAIS, G.V.R.; Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application, Ann Arbor Sc., Michigan, EUA, **1976**, 102p.

[26]. ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, A.M.; DURÁN,N.; Quim. Nova, Vol. 27, N°. 5, p.818-824, 2004.