



Processo Eletroquímico para desfluoretação de água subterrânea de abastecimento público

Ezequiel A. Somavilla¹, Nátalie de Paula², Juliana Hermes Feijó³, Elvis Carissimi⁴

¹ Universidade Federal de Santa Maria (ezequiel.somavilla@hotmail.com)

² Universidade Federal de Santa Maria (nataliedepaula@hotmail.com)

³ Universidade Federal de Santa Maria (julianahfeijo@gmail.com)

⁴ Universidade Federal de Santa Maria (ecarissimi@gmail.com)

Resumo

Os íons fluoreto são um grande problema qualitativo de águas subterrâneas de abastecimento público. Ingeridos em excesso, estes íons desencadeiam problemas de saúde como fluorose dental e esquelética, dentre outros. A eletrocoagulação-flotação (ECF) mostra-se uma técnica promissora para aplicações de desfluoretação de águas de abastecimento público. Neste trabalho, avaliou-se os efeitos das principais variáveis deste processo, a densidade de corrente (0,001 à 0,033 mA/cm²) e o tempo de reação (5 à 30 min.). Através do planejamento de experimentos, um DCCR com as variáveis independentes, obteve-se resultados de eficiência de remoção de fluoreto de até 98,55% em uma amostra de água subterrânea utilizada para abastecimento de uma escola pública do interior do RS, dotada de 2,557 mgF⁻.L⁻¹, quando o limite estadual é 0,9 mgF⁻.L⁻¹. Através da análise da variância (ANOVA), obteve-se um modelo matemático e a superfície resposta do processo. Assim, a ECF se mostra uma operação unitária de desfluoretação eficiente e promissora perante as demais técnicas convencionais.

Palavras-chave: Eletrocoagulação-flotação. Íons fluoreto. Abastecimento público.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Electrochemical Process for groundwater's defluoridation of public supply

Abstract

Fluoride ions are a major qualitative problem of groundwater for public supply. Ingested in excess, these ions trigger health problems such as dental and skeletal fluorosis, among others. The electrocoagulation flotation (ECF) is shown to be a promising technique for defluoridation applications of public water supply. In this work, the effects of the main variables of this process, the current density (0.001 to 0.033mA/cm²) and the reaction time (5 to 30min.) were evaluated. Through the planning of experiments, a CCD with the independent variables, obtained results of fluoride removal efficiency of up to 98.55% in a groundwater sample used to supply a public school in the interior of RS, 2.557 mgF⁻.L⁻¹, when the state limit is 0.9 mgF⁻.L⁻¹. Through analysis of the variance (ANOVA), a mathematical model and the surface response of the process were obtained. Thus, ECF shows an efficient and promising defluoride unit operation compared to other conventional techniques.

Key words: Electrocoagulation flotation. Fluoride ions. Public supply.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

A água, devido a utilização para fins que alteram substancialmente sua quantidade disponível, esta passou a ser um recurso escasso. Em determinadas regiões, está praticamente indisponível, seja por motivos de quantidade ou de qualidade.

A concentração de flúor na água potável é um parâmetro importante a ser controlado para a saúde humana. Da mesma maneira que o uso de flúor auxilia na prevenção da deterioração dental e cáries, ele também pode causar efeitos nocivos à saúde. O consumo de água com elevadas concentrações de flúor, por um duradouro período de tempo, pode resultar em fluorose dentária e óssea, assim como, osteoporose e problemas sérios nos rins, pulmões, fígado, músculos, nervos, entre outros (CAMARGO, 2003).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que a concentração máxima de flúor em águas de abastecimento seja de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, porém no Estado do Rio Grande do Sul, a Portaria nº 10/99, estabelece que o valor adequado de $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$, e intervalo aceitável de $0,6$ à $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$. O excesso de íons fluoreto em águas de consumo, torna-se um problema de saúde pública, e é necessário desenvolver tecnologias capazes de remover eficientemente o excesso de flúor das águas utilizadas para consumo.

A eletrocoagulação-flotação (ECF) é uma tecnologia de tratamento que se baseia na aplicação de potencial elétrico nos eletrodos para coagular, flocular e flotar os contaminantes, sem adição de outros reagentes. Esta técnica, faz uso de no mínimo um par de eletrodos, um ânodo e um cátodo. O cátodo, quando submetido à corrente elétrica é oxidado (perde elétrons) e emite íons metálicos no esgoto, estes realizam a coagulação e floculação, enquanto isso a água é reduzida pela ação do ânodo e forma íons hidrogênio responsáveis pela flotação (BUTLER et al., 2011).

A ECF tem vantagens significativas perante outras técnicas de tratamento, requer sistema simples, fácil operação, manutenção e automação, menores tempos de retenção, menores quantidades de lodo, instalações compactas e altas eficiências (MOLLAH, 2001; CHEN, 2004). Os fatores que afetam diretamente a eficiência deste processo, são parâmetros relacionados com as condições de operação, tais como, densidade da corrente aplicada e tempo de reação, e com as características da água, como por exemplo, pH, alcalinidade e condutividade. Em adição, as características do reator também interferem, particularmente, a geometria do reator, a superfície e o espaçamento dos eletrodos (HAKIZIMANA et al, 2017).

Neste trabalho, serão determinadas as características operacionais adequadas para a operação unitária de eletrocoagulação-flotação, que será aplicada para remover o excesso de íons fluoreto da água subterrânea, sendo esta utilizada para abastecer a Escola Estadual de Ensino Básico Dom Érico Ferrari, de Agudo/RS.

2 Metodologia

A amostra de água subterrânea foi obtida em um ponto de coleta na Escola Estadual de Ensino Básico Dom Érico Ferrari, no interior de Agudo/RS, sendo esta água uma fonte de abastecimento limitada devido sua composição química. Foram coletados 30 litros de uma amostra no dia 09 de outubro de 2017, as características das amostras estão expressas no Quadro 1, assim como os métodos utilizados para determinação. Após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Engenharia de Meio Ambiente do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), onde foram conduzidos os estudos de ECF.



Quadro 1- Características da amostra de água subterrânea métodos de determinação

Parâmetros	Água subterrânea	Limite de acordo com padrão de potabilidade*	Método
Condutividade elétrica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2,95	-	Condutivímetro de Bancada Tecnozon MCA 150
Sólidos Dissolvidos totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1280	1000	Obtido através da conversão da condutividade
pH	8,37	6 à 9	Medidor de pH Thermo Scientific Orion A221
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	23	30	Termômetro digital Incoterm tipo espeto
Salinidade (%)	4	0,5 (doce)	Refratômetro de Salinidade Ocean Tech
Fluoreto ($\text{mgF}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,557	0,9 **	Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm
Cloreto ($\text{mgCl}\cdot\text{L}^{-1}$)	481,188	250	
Nitrato ($\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	12,916	10	
Fosfato ($\text{mgPO}_4\cdot\text{L}^{-1}$)	648,697	-	

*Limites estipulados pela PRC nº 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX.

**Limite estipulado pela Portaria nº 10/99 da Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul.

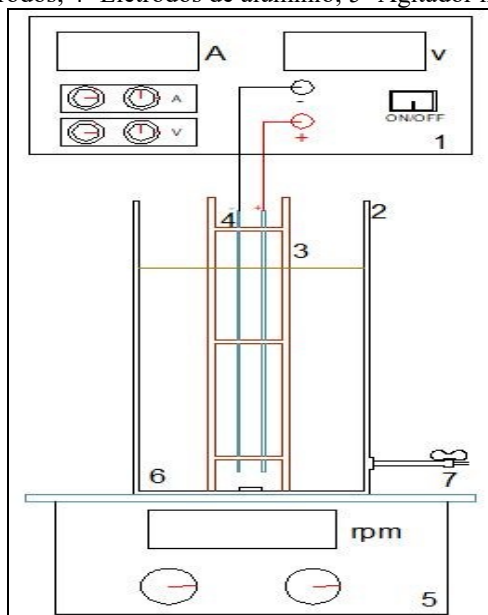
O reator utilizado nos estudos de ECF (Figura 1) era constituído por um recipiente cilíndrico de polipropileno (PP) (15 x 25 cm), com volume útil de 1,5 L, equipado com dois eletrodos de alumínio de pureza 99% (15 x 7,5 x 0,05cm) ligados à uma fonte de alimentação de corrente contínua (0 – 30 V, 0 – 2,5 A), fixada com corrente máxima de 2,25 mA devido a condutividade da amostra. O potencial aplicado, através da Lei de Faraday, determina diretamente a dosagem de coagulantes e as taxas de geração de bolhas, e influencia fortemente a mistura de soluções e transferência de massa nos eletrodos (DROUCHE et al, 2012). Foram imersos 9 cm dos eletrodos na amostra a ser tratada, resultando em uma área superficial ativa de 67,5 cm². A distância entre os eletrodos foi mantida em 1,00 cm, e sob agitação constante de 200 rpm, temperatura ambiente e pH natural da água, e o regime de trabalho se caracterizada como sendo descontínuo (batelada).

Para avaliar os efeitos do tempo de reação e a densidade de corrente na operação unitária de eletrocoagulação-flotação será realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) no software StatSoft Statistica 7.0[®]. Para tal, uma matriz de planejamento composto por duas variáveis independentes (tempo de reação e densidade de corrente) e uma variável dependente, a eficiência de remoção de íons fluoreto. Foram realizados 11 ensaios, contemplando uma triplicata do ponto central para verificar a reprodutibilidade e avaliação de 4 ensaios nas condições axiais para gerar superfície de resposta. O tempo de reação é avaliado no intervalo de 5 à 30 minutos e a densidade de corrente de 0,001 à 0,033 mA.cm⁻², de acordo com ensaios preliminares.

Através da metodologia de planejamento de experimentos é possibilitada a otimização da operação unitária de ECF com economia de tempo e reagentes. Além disso, é gerado um modelo matemático que expressa o comportamento da ECF, superfície de resposta expondo os limites ideais. A análise estatística para comparação de grupos independentes será feita por análise de variância (ANOVA), acompanhada do teste F. Após cada experimento de ECF foram avaliados os mesmos parâmetros apresentados no Quadro 1.



Figura 1- Reator de Eletrocoagulação-flotação. Legenda: 1- Fonte de corrente contínua; 2- Recipiente; 3- Suporte para eletrodos; 4- Eletrodos de alumínio; 5- Agitador magnético; 7- Válvula



Fonte: Elaborado pelos autores.

3 Resultados e discussão

No Quadro 2, é possível verificar os valores codificados e reais correspondentes, referentes ao DCCR, com as variáveis tempo de reação e densidade de corrente. Também, são apresentados os resultados referentes a eficiência de remoção de fluoreto das amostras de cada experimento. Ressaltasse os pequenos intervalos de tempo adotados baseados em estudos preliminares, assim como a densidade de corrente, enfatizando aspectos relacionados à rapidez de tratamento. Através do Quadro 2, verifica-se remoção mínima no experimento 7, em que a condição extrema mínima de densidade de corrente é aplicada. A condição máxima foi obtida no experimento 4 em valores de tempo e densidade altos, com cerca de 98,55% de remoção de fluoreto. Verifica-se a inversa proporcionalidade entre as variáveis estudadas, ou seja, maior a densidade menor o tempo necessário, uma vez que a geração de coagulantes é proporcional ao tempo de eletrólise e à densidade de corrente, empregados no processo (BUKHARI, 2008).

Quadro 2- Matriz de planejamento de experimentos com variáveis dependentes e independente.

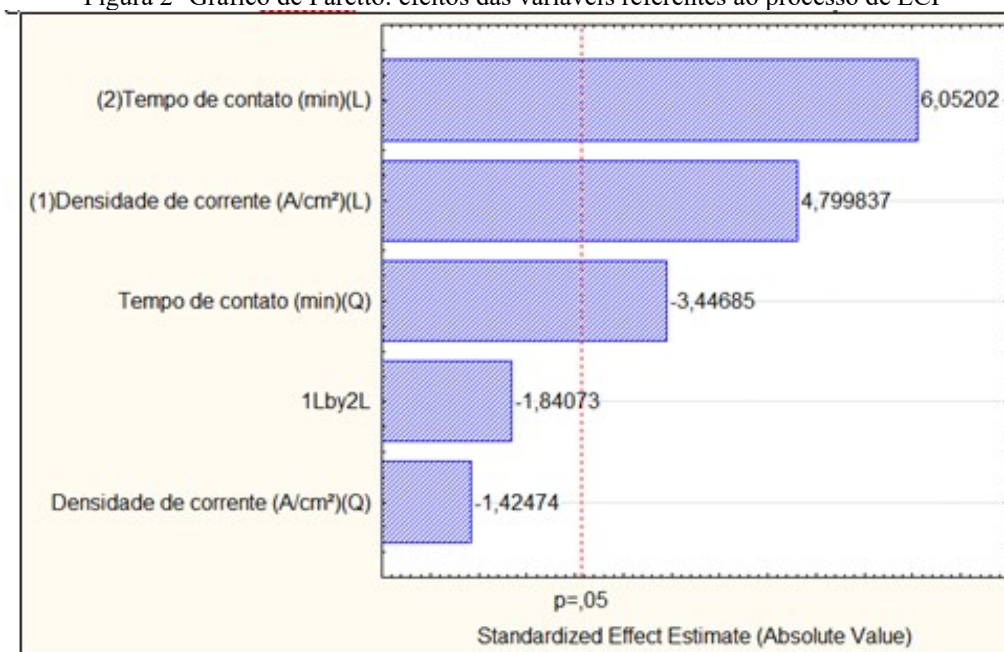
Ensaio	Tempo de reação (min)		Densidade de corrente (Acm^{-2})		Concentração final de fluoreto ($mg.L^{-1}$)	Remoção de íons fluoreto (%)
	Real	Codificado	Real	Codificado		
1	9	-1	0,006	-1	1,836	28,20
2	26	1	0,006	-1	0,341	86,66
3	9	-1	0,029	1	0,548	78,57
4	26	1	0,029	1	0,037	98,55
5	5	-1,41	0,017	0	1,244	51,35
6	30	1,41	0,017	0	0,097	96,21
7	18	0	0,001	-1,41	2,18	14,74
8	18	0	0,033	1,41	0,069	97,30
9	18	0	0,017	0	0,306	88,03
10	18	0	0,017	0	0,22	91,40
11	18	0	0,017	0	0,207	91,90



Takdastan et al (2015) obteve resultado semelhante com 20V, em que em 10 minutos obteve 97,86% de redução de íons fluoreto, e em menor potencial (5V) obteve menor eficiência. Este fato é atribuído a que, em maior tensão a quantidade de alumínio oxidado aumenta, resultando em uma maior quantidade de precipitado para a remoção de poluentes. Além de que a densidade de bolhas aumenta e seu tamanho diminui com o aumento da densidade de corrente, resultando em um maior fluxo ascendente e uma remoção mais rápida (Bazrafshan et al, 2012).

Inicialmente, verificou-se os efeitos das variáveis independentes envolvidas no processo, para tal utilizou-se nível de significância de 95%, obtendo as variáveis densidade de corrente linear, e os tempos de contato linear e quadrático como variáveis significativas, com coeficiente de determinação de 93,76%. Estes resultados podem ser verificados no gráfico de Pareto da Figura 2. Para incluir o termo quadrático referente a densidade de corrente deveria ser reduzido o nível para 78% e a relação entre as duas (1Lby2L) para 88%, indicando estas serem variáveis de menor significância ao processo de ECF.

Figura 2- Gráfico de Pareto: efeitos das variáveis referentes ao processo de ECF



Obteve-se também um modelo que descreve a operação unitária de ECF, sendo X_1 e X_2 as variáveis correspondentes aos valores codificados referentes à densidade de corrente e ao tempo de contato, respectivamente.

$$\% \text{ Remoção de } F^- = 90,4118 + 17,7654.X_1 + 22,4.X_2 - 15,2231.X_2^2$$

No entanto, para atender a Portaria estadual que regra a concentração de fluoreto entre 0,6 e 0,9 mgF⁻.L⁻¹ teríamos que manter a concentração nesta faixa. A eficiência necessária para enquadrar no padrão de fluoreto então deveria ser de aproximadamente de 76,5 e 65%. Assim, através do modelo, as condições de trabalho podem ser estimadas, expondo a flexibilidade do processo de ECF para desfluoretação.

Com a verificação dos efeitos das variáveis, realizou-se a análise de variância, teste ANOVA, conforme Quadro 3.



Quadro 3- Análise de Variância (ANOVA)

ANOVA	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (gl)	Quadrados médios	Valores de F	p-valor
(1)Densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$)(L)	2517,352	1	2517,352	23,03844	0,0048
Densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$)(Q)	221,800	1	221,800	2,02988	0,2135
(2)Tempo de contato (min)(L)	4002,134	1	4002,134	36,62695	0,0017
Tempo de contato (min)(Q)	1298,179	1	1298,179	11,88075	0,0183
1L by 2L	370,228	1	370,228	3,38827	0,1250
Resíduo	546,337	5	109,267		
Total da Soma dos quadrados	8755,336	10			

Considerando a “SQ” e os “gl”, pode se aplicar o Teste F, modelo adequado para a distribuição do quociente de duas variâncias. Com este, obtêm-se o valor de $F_{0,05;5;5}$ de 22,6, enquanto o “ f_{tabelado} ” para esta situação é de 5,05. Assim, este resultado indica que este modelo é representativo ao sistema, pois obteve-se um valor superior de $F_{0,05;5;5}$ de 4,5 vezes. Na Figura 3 são apresentadas as superfícies de resposta que representam o processo de ECF para as faixas adotadas nestes experimentos. Na adaptação realizada na Figura 4, segundo Hakizimana et al (2017), são apresentados os mecanismos que regem o processo de ECF.

Figura 3- Suérficie de resposta para eficiência de remoção de fluoreto (%) por ECF.

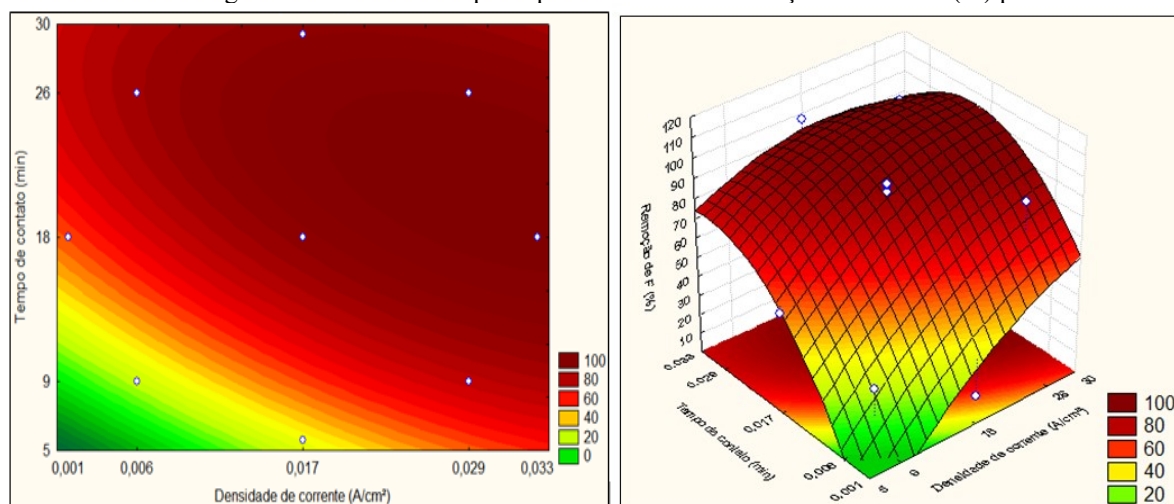
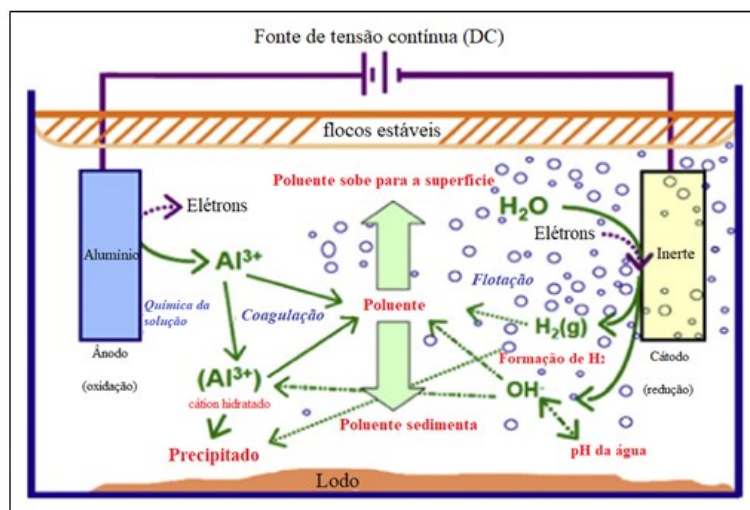


Figura 4- Interações que ocorrer no reator de ECF



Fonte: Adaptação de Hakizimana et al (2017).



Conforme Figura 4 e outros autores como Emamjomeh et al (2011) e Sandoval et al (2014), descrevem que o principal mecanismo de desfluoretação por ECF é realizado por meio de substituição química, na qual F^- substitui o grupo OH^- dos flocos de $Al(OH)_3$, flocos estes gerados no ânodo de alumínio. O cátodo, que é quimicamente reduzido, tem como principal função a formação de gás hidrogênio, responsável pela flotação dos flocos estáveis.

A ECF, por gerar lodo que concentrem os íons fluoreto em sua operação, este lodo pode ser separado como criolita (Na_3AlF_6) por precipitação ou outros compostos que contém o íon complexo AlF_6^{3-} , pois o processo é altamente dependente do pH da água. Assim, pode se obter compostos com valor agregado, como a criolita, utilizada como fundente ou solvente em processos com alumínio, e na industrialização de esmaltes, vidros, materiais isolantes, inseticidas e outros.

Em relação aos demais parâmetros, a eficiência de remoção de íons cloreto variou $\pm 2\%$, para íons brometo teve uma adição de aproximadamente 12 mg.L^{-1} em cada amostra, para íons nitrato obteve-se redução de até 13% , e íons sulfato a remoção máxima obtida foi de $4,7\%$. Os pH das amostras variaram de 8,1 à 9, a temperatura máxima foi de 25°C , e a condutividade elétrica reduziu até $2,7 \text{ mS/cm}$. Deste modo, verifica-se que a ECF com placas de alumínio é uma eficiente operação unitária para desfluoretação, no entanto para outros parâmetros aqui avaliados se mostrou de baixa eficiência.

4 Conclusões

O processo de ECF demonstrou-se de grande eficiência para desfluoretação da água subterrânea para um curto tempo de tratamento, sob baixas densidades de corrente. Deste modo, a obtenção de grandes eficiências de remoção em testes de bancada, enfatiza o alto potencial desta técnica, promovendo a necessidade de estudos em escala piloto e fluxo contínuo.

Neste estudo, obteve-se eficiência máxima de $98,55\%$ de remoção de íons fluoreto, no entanto para atendimento do padrão de potabilidade do estado do Rio Grande do Sul, esta eficiência deveria ficar entre $76,5$ e 65% . Além disso, a geração de superfícies de resposta e um modelo matemático que descreve bem o processo de ECF considerando as principais variáveis, densidade de corrente e tempo de reação, flexibiliza a aplicação da técnica em estações de tratamento para desfluoretação.

O processo eletroquímico, no entanto, não se mostrou ser uma técnica adequada para remoção dos demais íons deste estudo, enfatizando a necessidade de operações adicionais, ou reatores híbridos. Por fim, em comparação com técnicas convencionais de desfluoretação, a ECF consegue uma remoção mais rápida, conforme eficiências demonstradas neste trabalho.



Referências

BAZRAFESHAN, E.; OWNAGH, K.; MAHVI, AH. Application of electrocoagulation process using Iron and Aluminum electrodes for fluoride removal from aqueous environment. **Journal of Chemistry**, 2012; 9(4): 2297-2308;

BUKHARI, A. A. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. **Bioresource technology**, v. 99, n. 5, p. 914-921, 2008.

BUTLER, E. et al. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. **Water**, v. 3, n. 4, p. 495–525, 2011.

CAMARGO, J.A., **Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review**, Chemosphere 50, p. 251–264, 2003.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

DROUICHE, N. et al. Fluoride Removal from pretreated Photovoltaic Wastewater by Electrocoagulation: An Investigation of The Effect of Operational Parameters. **Procedia Engineering**, 2012.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M.; VARYANI, A. S. Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process. **Desalination**, v. 275, n. 1, p. 102-106, 2011.

HAKIZIMANA, J.N., et al. **Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches**. Desalination 404 (2017), p. 1-21.

MOLLAH, M. et al. Electrocoagulation (EC)-science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, B84, p. 29–41, 2001.

TAKDASTAN, A. et al. The Effect of the Electrode in Fluoride Removal from Drinking Water by Electro Coagulation Process. Journal of International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences, 2015.