



UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS
MISSÕES - URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Toni Luis Benazzi

OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE ELETROFLOCULAÇÃO EM
FLUXO CONTÍNUO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES
LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS

ERECHIM - RS - BRASIL
MARÇO DE 2013.

Toni Luis Benazzi

OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE ELETROFLOCULAÇÃO EM
FLUXO CONTÍNUO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES
LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

ERECHIM - RS – BRASIL

MARÇO DE 2013.

Dedico este trabalho:

Ao tripé de minha vida:

Giovana (filha), Gilceli (esposa) e pais (Luis e Rosmari).

Vocês têm uma parcela muito significativa neste trabalho, obrigado pelo apoio e força.

Agradecimento Eterno!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que me proporcionou mais esta conquista, minha eterna gratidão.

A minha família, meu anjinho Giovana (filha) e minha esposa Gilceli, pela compreensão, incentivo e paciência. Vocês são muito importantes para a minha vida. Sou muito feliz ao lado de vocês.

Aos meus pais Luis Benazzi e Rosmari de Lourdes Benazzi, batalhadores e vencedores. Porque me possibilitaram chegar até aqui, através dos seus esforços. Muito obrigado, é uma honra para mim ser filho de vocês.

Aos professores: Dr. Marco di Luccio e Dr. Rogério Marcos Dallago, pela orientação deste trabalho, minha eterna gratidão por me acompanharem e auxiliarem nesta etapa importante da minha vida.

A todos os familiares e amigos que de alguma maneira me auxiliaram nesta caminhada. Em especial aos amigos do laboratório de tratamento de resíduos, pela amizade, carinho e respeito vivenciados nos momentos bons e ruins: Jociane Krebs, Mariele Samuel do Nascimento, Rubia Mores e Gustavo Ceni.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, por estimular, por meio de seus professores e funcionários, o desenvolvimento do espírito científico e tecnológico.

Ao IFRS – Campus Erechim pela licença capacitação.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o meu crescimento científico e pessoal, meu muito obrigado!

"De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!"

Fernando Sabino

RESUMO

O cumprimento da legislação ambiental no atendimento dos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água superficiais é fundamental para a preservação dos recursos hídricos. As indústrias de laticínios apresentam um alto consumo de água gerando efluentes que têm em sua composição uma elevada concentração de matéria orgânica por unidade de produção. As poluições dos corpos d'água proveniente dos efluentes das indústrias de laticínios provocam alterações nos ciclos biológicos afetando principalmente a fotossíntese. Devido à dificuldade de se tratar estes efluentes, tem-se investigado o uso de novas tecnologias, como por exemplo, a eletrofloculação (EC) que surge como uma técnica promissora, devido à sua eficiência e possibilidade de reuso da água. O presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicação do processo de eletrofloculação (EF) assistido por peróxido de hidrogênio, no tratamento de efluentes de uma indústria de laticínio. Inicialmente realizou-se um estudo comparativo em batelada do tratamento de efluentes de laticínio, utilizando os processos convencionais (sulfato de alumínio e poli cloreto de alumínio) e o tratamento com eletrofloculação. Para verificar a potencialidade e eficiência do processo de eletrofloculação na remoção da matéria orgânica quando comparado as eficiências obtidas pelos tratamentos convencionais. Realizaram-se ensaios de tratamento de efluente de laticínio com o processo de eletrofloculação em um reator de fluxo contínuo, utilizando eletrodos de alumínio. Foi avaliada a influência das variáveis manipuladas: distância entre eletrodos, voltagem (potencial elétrico aplicado) e tempo de residência hidráulica, monitorando-se ainda a evolução do pH, condutividade e densidade de corrente. Os resultados indicaram que a condição operacional que permite a maior remoção de matéria orgânica: voltagem de 7,5 V, distância entre eletrodos de 2 cm e tempo de residência hidráulica de 60 minutos. O processo apresenta-se como uma alternativa tecnicamente viável para o tratamento de efluente de laticínio, apresentando eficiências de remoções: de cor, turbidez, COT, DQO, DBO e nitrogênio de 99%; 99%; 66%; 67%; 88% e 93% respectivamente. A adição de peróxido de hidrogênio ao processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes de laticínios não contribuiu para um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica.

Palavras-chaves: Eletrofloculação, fluxo contínuo, tratamento de efluentes laticínios, tratamento primário.

ABSTRACT

The dairy industry generates a large amount of wastewater due to its different activities. The wastewater is characterized by a large content of organic matter, and new technologies have been investigated for improving the effectiveness in the treatment of such effluents. In this context, the electroflocculation is a promising technique to be used as primary treatment. The present work aimed to study the use of electroflocculation assisted by hydrogen peroxide in the treatment of dairy wastewater. Firstly a comparative study was carried out, contrasting the conventional treatment by aluminum sulfate or aluminum polichloride with the electroflocculation using aluminum electrodes. A continuous flow electroflocculation cell was then studied. The influence of the variables voltage, distance between the electrodes and hydraulic residence time (HRT) on process performance was investigated. The responses chemical oxygen demand, total organic carbon, turbidity, color, pH, conductivity, current density were followed for system evaluation. The results showed that the highest removal of organic matter was achieved at 7.5 V, 2 cm between electrodes and 60 min HRT. The process is an alternative technically viable for treating the industrial dairy wastewater, reaching up to 99% removal of turbidity and 66% removal of chemical oxygen demand. The use of hydrogen peroxide did not contribute significantly for improving the removal of organic matter.

Keywords: Electroflocculation, continuous flow, wastewater treatment dairy, primary treatment.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	13
2 - OBJETIVOS	16
2.1 - OBJETIVO GERAL	16
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 - A PRODUÇÃO MUNDIAL E BRASILEIRA DE LEITE	17
3.2 - EFLUENTES NAS INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS	18
3.3 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	20
3.3.1 - Mecanismos de Coagulação Química e Eletrocoagulação (EC)	22
3.3.2 - Fatores que afetam a Eletrofloculação	24
3.3.2.1 - Densidade de corrente	24
3.3.2.2 - Espaçamento entre os eletrodos.....	25
3.3.2.3 - Eletrólitos	25
3.3.2.4 - Efeito do pH.....	26
3.3.2.5 - Efeito da Temperatura.....	27
3.3.2.6 - Materiais dos eletrodos	28
3.3.3 - Vantagens e desvantagens do processo de Eletro-coagulação	28
3.4 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	31
3.4.1 - Vantagens e Desvantagens dos POAs com Peróxido de Hidrogênio ...	32
3.5 - ELETROFLOCULAÇÃO COMBINADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	34
3.6 - MECANISMO DE ELETROFLOCULAÇÃO: ALUMÍNIO + H ₂ O ₂	35
3.7 - CARACTERIZAÇÕES DO COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DE REATORES.....	37
3.7.1 - Avaliação hidrodinâmica de um reator	37
3.7.2 - Técnica de estímulo e resposta	39
3.7.2.1 - Traçadores	39
3.7.3 - Aplicação experimental do tipo pulso	40
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 - EFLUENTE	43
4.2 - CÉLULA DE ELETROFLOCULAÇÃO.....	44
4.3 - CÁLCULOS DOS TEMPOS TEÓRICOS DE RESIDÊNCIA HIDRÁULICA E MEDIDAS DAS VAZÕES ADOTADAS.....	45

4.3.1 - Preparo e injeção da solução de traçador	46
4.3.2 - Medidas de condutividade e determinação da concentração	47
4.4 – ENSAIOS DE ELETROFLOCULAÇÃO	47
4.5 – DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	51
4.5.1 – Cor aparente	51
4.5.2 – Turbidez	52
4.5.3 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)	52
4.5.4 – Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total.	52
4.5.5 – pH.....	53
4.5.6 - Condutividade Elétrica	53
4.5.7 – Análise da Concentração de Alumínio	53
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 - ANÁLISE COMPARATIVA: TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO CONVENCIONAL VERSUS ELETROFLOCULAÇÃO.....	54
5.2 – TRATAMENTO DO EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO POR ELETROFLOCULAÇÃO EM MODO CONTÍNUO	61
5.3 – EFEITO DO pH E DA CONDUTIVIDADE INICIAL DO EFLUENTE SINTÉTICO NO DESEMPENHO DO PROCESSO	79
5.4 – APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO AO EFLUENTE REAL	87
5.5 – TRATAMENTO DE ELETROFLOCULAÇÃO ASSISTIDO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	89
5.5.1 – Adição de peróxido de hidrogênio ao efluente real antes do tratamento com eletrofloculação.....	90
5.5.2 – Adição de peróxido de hidrogênio no efluente real após o tratamento com eletrofloculação.....	92
5.6 - ENSAIOS DE ESTÍMULO-RESPOSTA E ESTUDO HIDRODINÂMICO DA CÉLULA DE ELETROFLOCULAÇÃO	93
6 – CONCLUSÕES	97
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8 – PRODUÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
ANEXO A	117
ANEXO B	118
ANEXO C	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interações que ocorrem no processo de eletrocoagulação (HOLT <i>et al.</i> , (2001)).	23
Figura 2: Causas dos desvios dos modelos de escoamentos ideais.	38
Figura 3: Experimento do tipo pulso e a curva concentração pelo tempo.	40
Figura 4: Diagrama esquemático da célula de eletrofloculação.	44
Figura 5: Análise visual do tratamento de efluente sintético utilizando o sulfato de alumínio (a) e poli-cloreto de alumínio (b) após 1 h.	55
Figura 6: Análise visual do tratamento de efluente sintético com o processo de eletrofloculação em reator batelada.	55
Figura 7: Análise visual do tratamento de efluente sintético com (a) sulfato de alumínio (10%) adição de $4,5 \text{ mL}^{-1}$; (b) policloreto de alumínio (18%) adição de $0,6 \text{ mL}^{-1}$ e (c) eletrofloculação na condição (7,5 V, distância entre os eletrodos de 2 cm, condutividade de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$) por 23 min., após uma hora em cone Imhoff.	56
Figura 8: Análise visual do efluente tratado eletroquimicamente com (a) 25 e (b) 60 minutos de repouso em um cone Imhoff.	57
Figura 9: Eficiências de remoção para os tratamentos com sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e eletrofloculação.	58
Figura 10: Aparato experimental do reator em fluxo contínuo de eletrocoagulação.	62
Figura 11: Evolução da remoção de cor com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min.	64
Figura 12: Evolução da remoção de turbidez com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min.	65
Figura 13: Evolução da remoção de DQO com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min.	66
Figura 14: Evolução da remoção de COT com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min.	67
Figura 15: Curvas de contorno (1) e Superfície de resposta (2) para cor (a), turbidez (b) e COT (c).	70

Figura 16: Comportamento da densidade de corrente com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..	72
Figura 17: Comportamento da condutividade com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30min., (b) 60 min. e (c) 90 min..	74
Figura 18: Evolução da concentração de alumínio residual com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..	76
Figura 19: Aspecto do efluente de laticínio com o tempo de operação do sistema na condição: 10 V, distância entre eletrodos 1 cm e TRH 90 min..	78
Figura 20: Visualização das alterações superficiais no eletrodo de alumínio (anodo) após utilização deste por 360 min. na condição: 10 V, DE 1 cm e TRH 90 min. TRH. (a) placa sem o tratamento de eletrocoagulação, (b) placa após o ensaio ampliada 20 vezes, c) placa após o ensaio. Ampliação de 50 vezes.	78
Figura 21: Eficiência de remoção de cor (a), COT (b) e DQO (c) em função do pH e da condutividade inicial.	80
Figura 22: Evolução da densidade de corrente com o tempo operacional.	81
Figura 23: Evolução da remoção da condutividade do efluente com o tempo operacional para diferentes condições de pH e condutividade iniciais. V = 7,5 V, DE = 2 cm, TRH = 60 min..	83
Figura 24: Eficiência de remoção de cor (a), COT (b) e DQO (c) em função da condição: 10V, DE = 1 cm, TRH de 90 min. ($90 \mu\text{Scm}^{-1}$) e 7,5 V, DE = 2 cm e TRH de 60 min. ($360 \mu\text{Scm}^{-1}$).	85
Figura 25: Resultados obtidos de evolução do pH com o tempo operacional.	86
Figura 26: Eficiência de remoção de diferentes parâmetros para o processo de eletrocoagulação de efluente de laticínios.	88
Figura 27: Resultados obtidos de evolução dos parâmetros com o tempo operacional para o efluente real tratado por eletro-flotação com adição de peróxido antes do tratamento.	90
Figura 28: Resultados obtidos da evolução da densidade de corrente com o tempo operacional para o efluente real tratado por eletro-flotação com adição de peróxido antes do tratamento.	91
Figura 29: Distribuição do tempo de residência: TRH = 30 min. e DE = 1 cm.	93
Figura 30: Distribuição do tempo de residência: TRH = 30 min. e DE = 3 cm.	94

Figura 31: Distribuição do tempo de residência: TRH = 60 min. e DE = 2 cm.....94

Figura 32: Distribuição do tempo de residência: TRH = 90 min. e DE = 1 cm.....94

Figura 33: Distribuição do tempo de residência: TRH = 90 min. e DE = 3 cm.....95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de oxidação de algumas espécies utilizadas nos POAs (HUANG e DONG, 1993).	31
Tabela 2: Sistemas de POAs.....	33
Tabela 3: Caracterização dos efluentes: sintético e real utilizado no processo de eletrofloculação.	43
Tabela 4: Vazão volumétrica e rotação da bomba para cada condição avaliada no reator de eletrofloculação.	46
Tabela 5: Variáveis e níveis estudados no planejamento composto central rotacional 2^3	49
Tabela 6: Eficiências de remoção para os tratamentos por eletrofloculação, sulfato de alumínio (10%) e poli-cloreto de alumínio (18%).....	58
Tabela 7: Eficiências de remoção de sólidos sedimentáveis e desidratados, variação do pH, para eletrocoagulação, sulfato de alumínio (10%) e policloreto de alumínio (18%) para 60 min. operacionais em batelada.	59
Tabela 8: Custo dos agentes coagulantes no tratamento de efluentes de laticínio. .	60
Tabela 9: Caracterização do efluente sintético utilizado para o planejamento experimental (11 ensaios).	62
Tabela 10: Matriz do planejamento 2^3 (valores codificados e reais) com as respostas em termos de eficiência de remoção de cor, turbidez, COT e DQO.	69
Tabela 11: Resultados obtidos pelo processo de eletrofloculação para a melhor condição obtida do planejamento experimental.	77
Tabela 12: Eficiência de remoção de cor, turbidez, COT e DQO para as condições estudadas e concentração de alumínio.	83
Tabela 13: Resultados obtidos do tratamento de efluente real através do processo de eletrofloculação.	88
Tabela 14: Resultados obtidos do tratamento de efluente real através do processo combinado e adição de peróxido de hidrogênio após o tratamento de eletrofloculação.	92
Tabela 15: Resumo dos ensaios hidrodinâmicos realizados na etapa VII.	96

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

σ^2 – Variância.
 μS – micro Siemens.
 μm – micrômetro.
% - Percentagem.
AGE – Assessoria de Gestão Estratégica.
Al – Alumínio.
Fe – Ferro.
A – ampere.
cm – Centímetro.
COT – Carbono Orgânico Total.
COT_D - Carbono Orgânico Total Dissolvido.
°C – Graus Celsius.
D - Coeficiente de Dispersão.
DBO₅ - demanda bioquímica de oxigênio.
DE – Distância entre Eletrodos.
DP – Desvio Padrão.
DQO - demanda química de oxigênio.
DTR – distribuição do tempo de residência.
E⁰ – Potencial de Oxidação.
EC – Eletrofloculação.
EF – Eletrofloculação.
g – grama.
h – hora.
L – Litro.
m – metro.
mg – miligrama.
mL – mililitro.
MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.
min. – minuto.
mm – milímetro.
N_{total} – Nitrogênio Total.
NTU – Unidades Nefelométricas.
p – Probabilidade.
P.A – Padrão Analítico.
POA – Processo Oxidativo Avançado.
pH - potencial hidrogeniônico.
RPM – Rotações por Minuto.
R\$ - moeda brasileira: Real (2013).
s – segundo.
(S) – Sólido.
t - tempo de residência teórico.
tm - tempo de residência médio.
TRH – Tempo de Residência Hidráulica.
uH - unidade Hazen.
UV – Ultra Violeta.
V – Voltagem.

1 - INTRODUÇÃO

As indústrias de laticínios são consideradas, dentre as indústrias alimentícias, as mais poluentes, devido ao seu elevado consumo de água e geração de efluentes líquidos, que por sua vez, constituem a principal fonte de poluição dessa tipologia de indústria (VOURCH *et al.*, 2008).

Neste contexto as indústrias de laticínios se destacam e estão associadas à geração de grandes volumes de águas residuais (BASKARAN *et al.*, 2003). Para cada litro de leite processado gera-se de 0,2 a 10 vezes este volume de águas residuais (BALANNEC *et al.*, 2002), as quais apresentam em sua composição: proteínas, sais, substâncias gordurosas, lactose, polissacarídeos, bem como resíduos de produtos químicos (detergentes ácidos e alcalinos, fosfatos, compostos clorados ou ácido per acético) utilizados nos processos de limpeza (THASSITOU e ARVANITTOYANNIS, 2001; RAMASAMY *et al.*, 2000). Geralmente, esses efluentes são associados à elevada carga orgânica e uma alta concentração de substratos fermentáveis com odores desagradáveis e persistentes (POOMPAVAI S. e THESIS M.P., 2002). Apresentam elevados níveis de demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e de nutrientes.

Esses efluentes se lançados sem tratamento podem causar danos ambientais. Portanto, seu tratamento, além de necessário, exige uma atenção especial do ponto de vista ambiental (HAMDANI *et al.*, 2004).

Convencionalmente são utilizados métodos físico-químicos e biológicos nos tratamentos deste tipo de efluentes. Os processos físico-químicos comumente utilizados envolvem caixas de gordura e flotores, que apresentam algumas desvantagens, como baixa eficiência, custos com reagentes (polieletrólitos e outros agentes floculantes) e baixa remoção de matéria orgânica solúvel. Além disto, os tratamentos químicos podem induzir a uma poluição secundária vinculada aos aditivos químicos adicionados, os quais podem contaminar a água tratada (DEMIREL *et al.*, 2005). Há, portanto, uma necessidade de desenvolver técnicas inovadoras com baixos custos e mais eficazes para o tratamento de águas residuais.

Dentre os métodos físico-químicos, o tratamento eletroquímico é um dos processos, que atende esta demanda, pois oferece uma alta eficiência de remoção

utilizando equipamentos simples e compactos, de fácil operação, além de apresentar outras vantagens quando comparadas aos métodos convencionais (decantação/flotação, lagoas aeróbias e anaeróbias), tais como, menor tempo de retenção hidráulica, redução ou ausência de produtos químicos adicionados, rápida sedimentação dos flocos eletroquimicamente produzidos com uma menor produção de lodo (GUVEN *et al.*, 2009, KOBYA *et al.*, 2006a).

A literatura científica descreve vários trabalhos relacionados a eletrocoagulação (EC) ou eletrofloculação aplicada como tratamento primário de efluentes de diferentes segmentos industriais: agroindústrias (carnes, frutas e cereais) (DROGUI *et al.*, 2008), produção de azeite (UN *et al.*, 2006), processamento de metal (YANG, 2007), solução de metais sintéticos (CASQUEIRA *et al.*, 2006), indústrias têxteis (BHASKAR, 2008), indústrias de couro (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004) e lixiviados (ILHAN, 2008).

Cabe salientar que a grande maioria destes estudos avaliaram o processo de eletro-floculação utilizando um reator batelada, sendo que este tratamento é restrito a grandes volumes de efluentes líquidos (indústrias de laticínios), sendo necessário a utilização de um tratamento com reator em fluxo contínuo. A literatura científica apresenta poucos estudos sobre a utilização do processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes alimentícios em fluxo contínuo, não havendo nenhum trabalho relacionado ao tratamento de efluentes de laticínios. No que se refere a este tipo de efluente, foco deste trabalho, todos os estudos encontrados na literatura focam apenas no processo em batelada (SENGIL e OZACAR, 2006; TCHAMANGO *et al.*, 2010; KUSHWAHA *et al.*, 2010; BENSADOK *et al.*, 2011) e não abordam a combinação da eletrofloculação com outras técnicas avançadas, visando aumentar a eficiência do tratamento.

O emprego de peróxido de hidrogênio combinado com a eletrofloculação foi aplicado ao tratamento de efluente de massas e biscoitos, proporcionando uma melhora na remoção de matéria orgânica (ROA-MORALES *et al.*, 2007). A aplicação de processos oxidativos, baseados no emprego de peróxido de hidrogênio como precursor de radicais hidroxilas, acoplado ao processo de eletrofloculação pode ser uma alternativa promissora para aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica de efluentes de laticínios (ROA-MORALES *et al.*, 2007).

Neste contexto, se justifica a realização do presente trabalho, que estudou o tratamento de efluentes de laticínios em fluxo contínuo, utilizando o processo de eletrofloculação assistido por processo oxidativo avançado baseado em peróxido de hidrogênio.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o tratamento de efluentes das indústrias de laticínios pelo processo de eletrofloculação assistido por processo oxidativo avançado através da adição de peróxido de hidrogênio em fluxo contínuo.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projetar e construir um sistema de eletrofloculação, em batelada e em fluxo contínuo, para o tratamento de efluentes líquidos.
- Determinar as condições ótimas de operação (espaçamento entre os eletrodos, voltagem, tempo de retenção hidráulica), monitorando a remoção de cor, turbidez, COT e DQO.
- Avaliar os efeitos dos pHs e das condutividades dos efluentes sobre o desempenho do processo.
- Estudar a associação entre o tratamento de oxidação com peróxido de hidrogênio e o processo de eletrofloculação, para aumentar a remoção da fração solúvel de matéria orgânica.
- Avaliar o efeito dos parâmetros operacionais nos processos combinados: eletrofloculação assistido por processo oxidativo avançado através da adição de peróxido de hidrogênio, determinando as condições ótimas de operação.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão serão abordados aspectos gerais sobre, a produção de leite e derivados lácteos, e a consequente geração de efluentes na indústria de laticínios. As principais características dos processos eletroquímicos e dos processos oxidativos avançados serão apresentadas, bem como, os principais estudos nestas áreas.

3.1 - A PRODUÇÃO MUNDIAL E BRASILEIRA DE LEITE

Segundo Guimarães e Langoni (2010), o agronegócio do leite ocupou um espaço em destaque na economia mundial. Este sistema agroindustrial é um dos mais expressivos do Brasil, principalmente pela sua importância social, uma vez que a atividade leiteira é praticada em todo País, em milhares de propriedades rurais.

A produção brasileira de leite vem crescendo a taxas ao redor de 5% ao ano nos últimos anos. O volume de leite produzido em 2009, 2010 e 2011 foi de aproximadamente 29,1; 30,7 e 32,2 bilhões de litros (AGE/Mapa (2011)).

Proporcionalmente à produção, a quantidade de leite adquirido pelas indústrias também cresceu, principalmente devido à expansão do setor lácteo, mediante a aquisição de novas unidades e ampliações das já existentes. Este crescimento observado nos últimos anos explica-se pela necessidade de atender a uma demanda interna também crescente.

Segundo estimativas da AGE/MAPA (Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura), denominado de Projeções do Agronegócio no Brasil 2010/2011 a 2020/2021, o leite foi considerado como um dos produtos que apresentam uma elevada possibilidade de crescimento. De acordo com o estudo, sua produção deverá crescer a uma taxa anual de 1,9%, o que corresponde a uma produção de 38,2 bilhões de litros de leite cru no final do período (2021) (AGE/MAPA (2011)).

3.2 - EFLUENTES NAS INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS

Dentro do setor de alimentos, os segmentos de laticínios contribuem de forma expressiva com a poluição hídrica ao lançarem seus efluentes nos cursos d'água, em muitos casos, sem tratamento adequado (MENDES e CASTRO, 2004).

Os efluentes de laticínios caracterizam-se, invariavelmente, pelos seus elevados teores de sais dissolvidos, nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e matéria orgânica (por exemplo: óleos e gorduras, proteínas, lactose, ácido láctico, etc.), o que contribui para uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio (PERLE *et al.*, 1995, BASKARAN *et al.*, 2000). Geralmente, esses efluentes são associados a uma elevada carga orgânica e a uma alta concentração de substratos fermentáveis com odores desagradáveis persistentes (POOMPAVAI S., THESIS M.P., 2002).

Outro agravante em relação à questão ambiental é a grande variedade de produtos derivados do leite: desde a produção do leite de consumo (pasteurizado ou esterilizado), a queijos (dos mais simples aos mais elaborados), sorvetes, cremes, bebidas lácteas e doces. Durante suas elaborações são gerados uma diversidade de efluentes, cujas composições e volumes estão diretamente vinculados ao produto beneficiado (BRIÃO, 2000).

Uma característica peculiar deste setor é a demanda por enormes quantidades de água (SARKAR *et al.*, 2006), a qual é utilizada em todas as etapas industriais: aquecimento, resfriamento, limpeza e higienização do maquinário e lavagem de pisos e paredes.

Nas indústrias de laticínios em qualquer etapa de processamento, realiza-se o processo de higienização, gerando grandes volumes de efluentes (“águas brancas”) (BASKARAN *et al.*, 2003). Neste contexto, as indústrias de laticínios apresentam como principal preocupação a geração de uma enorme quantidade de águas residuais: aproximadamente 0,2 L - 10 L de resíduos por litro de leite processado (BALANNEC *et al.*, 2002).

O uso adicional de sanitizantes, soluções ácidas e alcalinas na etapa de limpeza também influencia nas características das águas residuais, principalmente em relação ao pH, o qual é amplamente variável (BASKARAN *et al.*, 2000).

Devido aos elevados níveis de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e nutrientes nos efluentes, esses podem causar danos ambientais, se lançados sem tratamento. Portanto, o tratamento das águas residuais de leite é muito importante para o meio ambiente (HAMDANI e CHENNAOUI, 2004).

Para o tratamento de efluentes de laticínios são utilizados diferentes métodos físico-químicos e biológicos. Destes, os métodos biológicos são geralmente os mais utilizados. Dentre os principais processos, destacam-se os lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lodo ativado em batelada sequencial (SBR), reator anaeróbio com manta de lodo (UASB) e filtro anaeróbio, (DEMIREL *et al.*, 2005).

Destes, os tratamentos anaeróbios são os métodos mais favoráveis, se comparados aos tratamentos aeróbios, devido aos seus benefícios já bem conhecidos, como a menor produção de lodo, elevadas remoções de DQO e geração de gás metano, a qual pode ser empregada como fonte energética, para o tratamento de efluentes industriais e particularmente nas indústrias agrícolas com alto teor de orgânicos (GAVALA *et al.*, 1996; OMIL *et al.*, 2003; WILKIE *et al.*, 2004; RAMASAMY *et al.*, 2004; SOOKNAH e WILKIE, 2004; HARIDAS *et al.*, 2005).

Os processos convencionais empregando tratamentos aeróbios, em sistema de batelada ou regime contínuo, também estão sendo utilizados no tratamento/purificação de águas residuais das indústrias de laticínios (CARTA-ESCOBAR *et al.*, 2004 e 2005; ARROJO *et al.*, 2004). A utilização dos processos aeróbicos está vinculada, principalmente, ao consumo intenso de energia, sem a necessidade de um tratamento adicional, que é frequentemente utilizado nos processos anaeróbicos (MONTUELLE *et al.*, 1992). No entanto, estão sendo comumente utilizados em conjunto com outros processos anaeróbios, a fim de atingir os limites desejados, para descarga das águas residuais de agroindústrias (DEMIREL *et al.*, 2005). Uma das principais características do efluente de laticínio é o excesso de gordura em sua composição, que dificulta o tratamento secundário (biológico) deste efluente. Sendo necessária a utilização de uma etapa preliminar (tratamento físico-químico) para a remoção do excesso desta gordura (SILES *et al.*, 2011).

Em relação aos métodos físico-químicos, os mais bem sucedidos são de coagulação-floculação (ROSSINI *et al.*, 1999), os quais podem ser obtidos mediante

a adição de produtos químicos ou geração de agentes coagulantes *in situ*. No entanto os mesmos apresentam algumas desvantagens, como os elevados custos dos reagentes empregados e a baixa remoção de DQO solúvel. Além disso, os tratamentos químicos podem induzir a uma poluição secundária vinculada aos aditivos químicos adicionados, os quais podem contaminar a água tratada (DEMIREL *et al.*, 2005).

Durante as duas últimas décadas observa-se um crescente interesse nos estudos e aplicações das técnicas eletroquímicas, tais como, eletrocoagulação, eletroflotação e eletro-oxidação, como um tratamento (primário) alternativo para águas residuais contaminadas com os mais diferentes poluentes orgânicos (ADHOUM *et al.*, 2004; CHEN, 2004).

3.3 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A tecnologia de tratamento eletroquímico apresenta-se como um processo primário, eficiente para o tratamento de águas residuais, sendo utilizada para desestabilizar e remover dispersões de naturezas diversas (MAMERI *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2002).

O tratamento eletroquímico permite a geração de íons coagulantes *in situ*, (eletrocoagulação) proporcionando uma alta eficiência de remoção em sistemas compactos, associados à simplicidade dos equipamentos empregados (RIVEIRO *et al.*, 2000; CAN *et al.*, 2003; GUVEN *et al.*, 2009).

Outras aplicações vinculadas aos processos eletroquímicos são a oxidação anódica e a eletro-oxidação indireta de poluentes tóxicos e orgânicos biorrefratários presentes nas águas residuais (BRILLAS *et al.*, 1998 e 2002; VLYSSIDES *et al.*, 2004).

A técnica de eletrocoagulação apresenta algumas vantagens quando comparadas aos métodos convencionais, tais como equipamentos simples, de fácil operação, menor tempo de retenção hidráulica, redução ou ausência de produtos químicos adicionados, rápida sedimentação dos flocos eletroquimicamente produzidos com uma menor produção de lodo (KOBAYA *et al.*, 2006a).

Além disto, os processos eletroquímicos geralmente requerem baixas temperaturas, se comparados aos outros tratamentos equivalentes. Cabe destacar que o processo não é relativamente específico, sendo aplicável a uma variedade de contaminantes, além de não conduzir à geração de produtos secundários indesejáveis (RAJESHWAR *et al.*, 1994).

Em uma célula eletroquímica, os cátions de alumínio ou de ferro são produzidos no ânodo, dependendo do metal utilizado na sua construção. Estes íons coagulantes desestabilizam os poluentes coloidais e quebram as emulsões, semelhantes a um processo de coagulação convencional. A turbulência gerada pelo oxigênio e hidrogênio molecular, produzidos através das reações redox secundárias no ânodo e no catodo, respectivamente, produzem uma mistura suave que ajuda a desestabilizar o colóide, gerando partículas maiores que formam flocos, em um processo chamado eletrocoagulação. Posteriormente, os poluentes são removidos da água tratada por sedimentação, filtração ou flotação. As bolhas de oxigênio e hidrogênio, formadas na hidrólise da água, ajudam a aumentar a eficiência do processo de separação, conduzindo a flotação dos flocos formados, em um processo conhecido como eletroflotação (CAÑIZARES *et al.*, 2005; ROA-MORALES *et al.*, 2007).

Muitos são os exemplos descritos na literatura científica aberta das aplicações da eletrofloculação nos tratamentos de efluentes industriais contaminados com poluentes orgânicos e inorgânicos, oriundos de agroindústrias (carnes, frutas e cereais) (DROGUI *et al.*, 2008), produção de azeite (UN *et al.*, 2006), processamento de metal (YANG, 2007), solução de metais em efluentes sintéticos (CASQUEIRA *et al.*, 2006), indústrias têxteis (BHASKAR, 2008), indústrias de couro (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004) e lixiviados (ILHAN, 2008).

No entanto, poucos são os estudos que descrevem com sucesso a aplicação do tratamento eletroquímico em águas residuais das indústrias de alimentos, empregando sistemas em fluxo contínuo (KHOUFI *et al.*, 2006).

Apenas Sengil e Ozacar (2006), Kushwaha *et al.*, (2010), Tchamango *et al.*, (2010) e Bensadok *et al.*, (2011) relataram o tratamento eletroquímico de águas residuais de laticínios, sendo que todos foram conduzidos em regime de batelada.

3.3.1 - Mecanismos de Coagulação Química e Eletrocoagulação (EC)

A estabilidade de um poluente é determinada por suas propriedades físico-químicas. Muitos poluentes são compostos de partículas carregadas que igualmente se repelem, criando um sistema estável e coloidal (THOMAS *et al.*, 1999).

A coagulação é uma etapa importante e comumente empregada nos tratamentos de determinados efluentes líquidos. Na coagulação, as partículas coloidais carregadas são neutralizadas por colisão mútua com contra-íons de cargas opostas, reduzindo a repulsão eletrostática, permitindo uma aproximação suficiente para induzir a agregação, mantendo-as unidas por tempo suficiente para uma posterior sedimentação e/ou floculação (COCKE *et al.*, 2001 LETTERMAN *et al.*, 1999).

A função do coagulante é desestabilizar a suspensão coloidal, reduzindo as forças atrativas, diminuindo assim a barreira de energia, permitindo que as partículas se agreguem. O coagulante normalmente empregado é o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) como um reagente o qual é amplamente utilizado há anos para o tratamento de águas de abastecimento (PRETORIUS *et al.*, 1991).

A eletrocoagulação é uma técnica eletroquímica de tratamento de efluentes pelo qual os ânodos de sacrifício (eletrodos de alumínio ou ferro) irão se oxidar/desgastar (os íons serão lixiviados da placa), liberando precursores ativos de coagulação em solução (CENKIN e BELEVTSSEV, 1985). Estas moléculas insolúveis produzem flocos de hidróxidos metálicos, removendo os poluentes por complexação de superfície ou atração eletrostática (MOLLAH *et al.*, 2001; RAJESHWAR *et al.*, 1994).

A eletrocoagulação envolve então a geração de coagulantes *in situ* pela dissolução elétrica dos íons de alumínio ou ferro, em eletrodos de alumínio ou ferro respectivamente. A geração dos íons metálicos ocorre no ânodo, o gás hidrogênio, liberado a partir do catodo, auxilia na flotação das partículas floculadas. Estes processos são chamados também de eletrofloculação. Os eletrodos podem ser utilizados na forma de placas ou sucatas embaladas, como por exemplo, pedaços de metais, etc. (CHEN, 2004 e HOLT *et al.*, 2001).

A tecnologia de EC oferece uma alternativa ao uso de sais de metais ou polímeros e adição de polieletrólitos para quebrar as emulsões estáveis e suspensões. Esta tecnologia remove os metais, os sólidos coloidais, as partículas e os poluentes inorgânicos solúveis em meios aquosos através da introdução de algumas espécies altamente carregadas de hidróxido de metal e seus polímeros. Estas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas dos sólidos em suspensão e gotículas de óleo facilitando a aglomeração ou coagulação, resultando na separação da fase aquosa (COCKE *et al.*, 2001).

Os mecanismos do tratamento de resíduos por eletrocoagulação são muito complexos (Figura 1). Acredita-se geralmente que existem, além da eletrocoagulação, outros três possíveis mecanismos envolvidos: a eletroflotação, a oxidação eletroquímica e adsorção (MCCLUNG e LEMLEY, 1994). A proporcionalidade ou predomínio de um desses mecanismos são definidos pelas condições eletrolíticas, especialmente o pH (RAGHU S. e AHMED BASHA C., 2008).

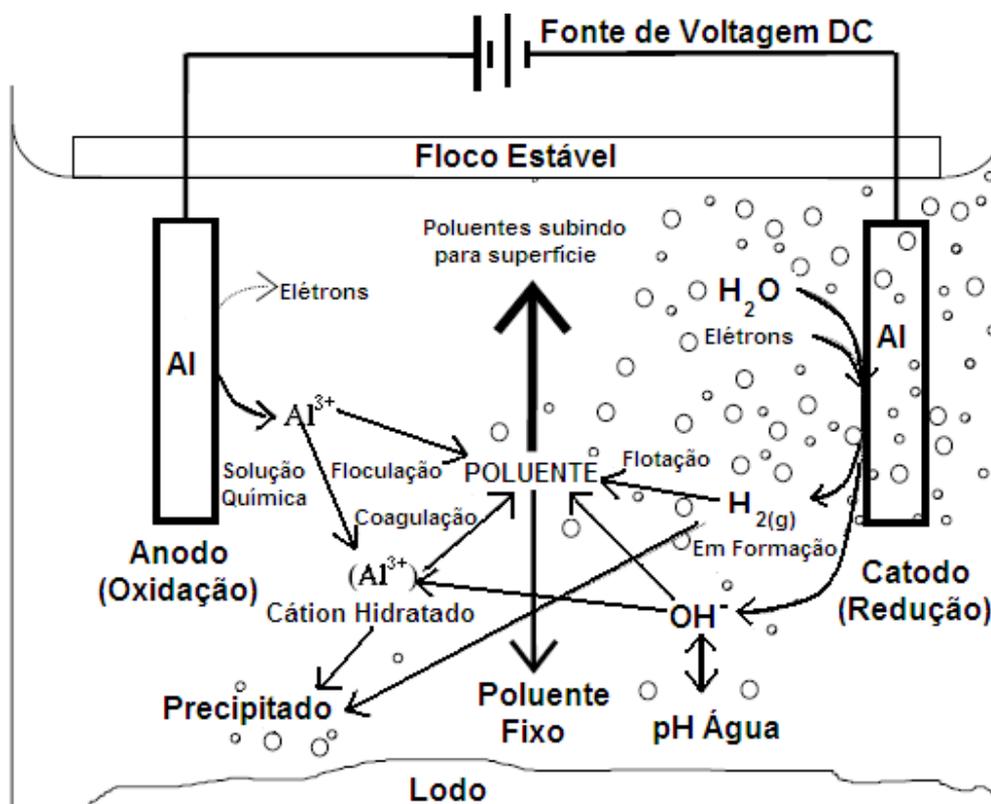


Figura 1: Interações que ocorrem no processo de eletrocoagulação (HOLT *et al.*, (2001)).

O tratamento de eletrofloculação está envolvido com muitos fenômenos físicos e químicos, que podem ser resumidos em três fases sucessivas, *i)* a formação de coágulos no local, pelas oxidações eletrolíticas que ocorrem no eletrodo de sacrifício, *ii)* a desestabilização dos contaminantes e partículas em suspensão (quebra das emulsões) e *iii)* a agregação das fases desestabilizadas para a formação dos flocos (SOLOMANA *et al.*, 2009).

A eficiência do processo de EC está relacionada ao controle de vários parâmetros, como por exemplo: a densidade da corrente contínua e a tensão na célula, a taxa de agitação ou vazão, o pH, a concentração de eletrólitos, a área específica dos eletrodos, o tempo de permanência na célula, o tamanho das partículas e as concentrações dos poluentes (BENSADOK *et al.*, 2008; JIMENEZ IZQUIERDO *et al.*, 2010 e BES-PIÁ *et al.*, 2002). Estes serão detalhados a seguir.

3.3.2 - Fatores que afetam a Eletrofloculação

3.3.2.1 - Densidade de corrente

A densidade de corrente é um dos principais fatores de operação da EC, e influência diretamente no desempenho do processo eletroquímico, determinando a dosagem do coagulante (TEZCAN ÜN *et al.*, 2006). O fornecimento de corrente elétrica para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade de íons de Al^{3+} ou Fe^{2+} liberados de seus respectivos eletrodos. No entanto, quando uma alta corrente elétrica é utilizada, aumenta a chance de ocorrerem desperdícios de energia elétrica, a qual pode ser observada pelo aquecimento do efluente no reator.

A escolha da densidade de corrente deve ser realizada considerando outros parâmetros de funcionamento, tais como: o pH, a temperatura e a vazão. Deve-se conciliar a redução da vazão volumétrica com a passivação dos eletrodos, mediante remoção das impurezas superficiais, através da máxima remoção de poluentes orgânicos. Para que o sistema de eletrocoagulação opere por um longo período sem manutenção, sugere-se uma densidade de corrente de 20-25 A/m², a

menos que existam medidas tomadas para uma limpeza periódica da superfície dos eletrodos (KOVATCHVA e PARLAPANSKI, 1999).

3.3.2.2 - Espaçamento entre os eletrodos

A literatura sugere que quanto maior for o espaçamento entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Assim, de acordo com as características dos efluentes, a distância entre eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Alguns estudos mencionam que a diminuição da distância entre as placas pode melhorar a eficiência do processo, uma vez que permite a redução do potencial aplicado, diminuindo o consumo de energia elétrica. De outro lado a aproximação excessiva das placas (<0,5 cm) pode dificultar em muitos casos a homogeneização do efluente (CRESPILO e REZENDE, 2004).

3.3.2.3 - Eletrólitos

Os eletrólitos são geralmente empregados para aumentar a condutividade da água ou do efluente a ser tratado. O mais comumente empregado é o cloreto de sódio (NaCl), que eleva a condutividade do meio e não apresenta os efeitos adversos de passivação observados para outros ânions, como carbonatos (CO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}). Estes anions quando presentes, proporcionam a precipitação dos íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} , formando uma camada isolante na superfície dos eletrodos, aumentando drasticamente o potencial entre os mesmos, resultando em uma diminuição expressiva na eficiência de corrente. Neste contexto, para garantir uma operação normal da eletrofloculação no tratamento em meio aquoso, é recomendável que entre os ânions presentes, 20% seja de cloretos (DONINI *et al.*, 1994; JIA QIAN, 1988). Outro fator a considerar é a presença do cloro gerado eletroquimicamente, o qual atua eficazmente na desinfecção das águas residuais (WONG, *et al.*, 2002).

3.3.2.4 - Efeito do pH

O pH do efluente é outro fator importante de operação que influencia no desempenho do processo eletroquímico (LIN e CHEN, 1997), principalmente na solubilidade dos hidróxidos metálicos, como por exemplo o Al(OH)_3 , responsáveis pela coagulação.

Dependendo do pH do meio no sistema reacional, podem estar presentes diferentes espécies iônicas de alumínio. O íon Al^{3+} é transformado em espécies solúveis monoméricas, tais como Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_4^- , dependendo da faixa de pH. Os cátions monoméricos predominam em meio ácido e o ânion Al(OH)_4^- em meio alcalino. O primeiro (Al(OH)^{2+}) pode evoluir para as espécies poliméricas de hidróxido de Al^{3+} carregadas, tais como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ e $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ (CAN *et al.*, 2003). Estes complexos gelatinosos carregados de hidróxidos catiônicos podem efetivamente remover os poluentes por adsorção (mediante a neutralização das cargas) ou por preenchimento das redes do precipitado (YOUSUF *et al.*, 2001). Os cátions solúveis monoméricos e poliméricos são também convertidos em flocos de Al(OH)_3 insolúveis por uma cinética complexa de precipitação.

Em resumo, a eficiência do tratamento depende da natureza dos poluentes, com uma melhor remoção de poluentes encontrados próximos ao $\text{pH}=7$, onde a solubilidade do Al(OH)_3 é mínima (KHEMIS *et al.*, 2006; GOMES *et al.*, 2007; CARRIER *et al.*, 2007). No entanto, em pH neutro, devido à variação da condutividade, o consumo de energia é maior. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004) e as espécies de metais reagem com as partículas carregadas negativamente na água para formar os flocos (DANESHVAR *et al.*, 2006).

Cabe salientar que no decorrer do processo de eletrofloculação ocorre a variação do pH até a sua estabilização próximo a pH 9. Para efluentes com pH inicial inferior a 9 ocorre aumento do pH até a sua estabilização. No entanto, Vik, *et al.* (1984) observaram que ocorre uma queda do pH, quando o pH do efluente está acima de 9. O aumento do pH na condição de acidez é atribuído à geração de hidrogênio no catodo (VIK, *et al.*, 1984). Quando há presença de íons cloreto, a

geração de cloro também deve ser considerada (CHEN, 2004), a qual irá interferir no pH através das reações 1, 2 e 3:



Quanto à diminuição do pH em meio alcalino, esta pode ser resultado da formação de $Al(OH)_3$ no ânodo, mediante a hidrólise da água, liberando íons H^{+} (CHEN *et al.*, 2000). Além disso, ocorre também a reação de formação crescente de oxigênio levando à redução do pH.

O hidrogênio gerado no catodo, na forma de bolhas pode se adsorver sobre as espécies coaguladas, induzindo a sua flotação. Além disto, as bolhas reduzem as incrustações das superfícies do catodo, evitando a formação de depósitos, os quais são responsáveis pela passivação do eletrodo (HOLT *et al.*, 2005).

3.3.2.5 - Efeito da Temperatura

A temperatura apresenta um efeito positivo (aumento de eficiência no processo) em relação à eletrofloculação até 60 °C. Este efeito foi atribuído ao aumento da atividade de destruição do filme de óxidos de alumínio na superfície dos eletrodos (CHEN, 2004, QIU *et al.*, 1988), os quais induzem a passivação. Quando a temperatura é maior que 60 °C, há um encolhimento dos grandes poros do gel de $Al(OH)_3$, resultando em flocos mais compactos, que são mais propensos a se depositar na superfície dos eletrodos. A temperatura também apresenta um efeito positivo em relação à condutividade do efluente, permitindo assim, uma redução no consumo de energia (CHEN, 2004).

3.3.2.6 - Materiais dos eletrodos

Os eletrodos normalmente empregados na eletrofloculação são de alumínio ou ferro. Estes podem ser empregados na forma de placas ou triturados (como sucata). Quando os eletrodos forem empregados na forma de sucata, ter-se-á a necessidade de se desenvolver os suportes adequados, nos quais os eletrodos serão acondicionados. Devem-se tomar alguns cuidados quando se utilizar eletrodos com metais triturados, certificando-se de que não apareçam depósitos de lodos entre as sucatas, o qual poderá interferir no escoamento do efluente. Também é necessário lavar com regularidade as superfícies das placas dos eletrodos, visando a remoção das incrustações (oxidação da placa com o decorrer do processo de eletro-coagulação), as quais interferem na eficiência de lixiviação do coagulante (SHEN *et al.*, 2003).

O ferro, em função do menor custo e por gerar coloração acentuada, é geralmente utilizado para o tratamento de águas residuais e o alumínio no tratamento de água potável. Devido à alta eficiência de coagulação dos íons Al^{3+} , este material também foi utilizado para o tratamento de águas residuais, isoladas ou em combinação com as placas de ferro (SHEN *et al.*, 2003).

3.3.3 - Vantagens e desvantagens do processo de Eletro-coagulação

As principais vantagens da eletro-coagulação são listadas a seguir (HOLT *et al.*, 2002; ZHU *et al.*, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2006):

- A técnica de EC exige equipamentos simples e de fácil operação com uma margem operacional suficiente para resolver a maioria dos problemas encontrados de execução;
- O lodo formado tende a se aglutinar facilmente na água, porque é composto de óxidos metálicos, principalmente hidróxidos. Acima de tudo, é uma técnica que produz uma baixa quantidade de lodo;

- Os flocos formados são semelhantes aos flocos químicos, exceto que na EC os flocos tendem a ser muito maiores, contendo menos água ligada, sendo resistentes e mais estáveis, e portanto, podem ser mais rapidamente separados por filtração;
- Proporciona a remoção das menores partículas coloidais, porque o campo elétrico aplicado coloca-as em movimento mais rapidamente, facilitando a coagulação;
- Evita o uso de produtos químicos, e por isso não há problemas com a neutralização dos excessos, evitando a possibilidade de poluições secundárias causadas pelas substâncias químicas adicionadas em altas concentrações, como ocorrem quando se utilizam as coagulações químicas;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise auxiliam na flotação dos materiais coagulados, facilitando sua remoção do meio reacional;
- O controle da parte elétrica dos processos eletrolíticos é realizado na célula de EC, sem a necessidade de se utilizar partes móveis, o que requer menos manutenção;
- A técnica de EC pode ser convenientemente utilizada em áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, desde que um painel solar esteja instalado na unidade, sendo o suficiente para realizar o processo com a célula de EC.
- Outras vantagens estão relacionadas à sua versatilidade, alta eficiência energética, receptividade de automação e segurança, pois atua em condições moderadas.

As principais desvantagens do processo de EC são listadas a seguir (YOUSUF *et al.*, 2001; AVSAR *et al.*, 2007):

- Os "eletrodos de sacrifício" são dissolvidos nas águas residuais, como resultado das oxidações, e precisam ser substituídos regularmente;
- O uso da eletricidade pode ter um custo elevado em algumas localidades;
- No catodo pode ser formada uma película de óxido impermeável levando à passivação do eletrodo e perda de eficiência da unidade EC;
- Tem-se a necessidade de uma alta condutividade nas águas residuais;
- O hidróxido gelatinoso tende a se solubilizar em alguns casos.

Em consonância com as crescentes tendências mundiais de preservação do meio ambiente, desenvolvimento de novas tecnologias de remediação ambiental e aprimoramento das já existentes, é que a eletrocoagulação tem sido reavaliada como uma alternativa promissora no tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os das indústrias de laticínios.

No entanto, cabe salientar o inexpressivo número de trabalhos observados na literatura científica, empregando o tratamento em fluxo contínuo, o qual se apresenta na maioria das vezes como a forma mais apropriada de tratamento primário, principalmente para as indústrias de alimentos com geração de elevados volumes de efluentes (que inviabilizam os sistemas em batelada), como é o caso das indústrias de laticínio e frigoríficos.

Sengil e Ozacar (2006) realizaram estudos utilizando o processo de eletrocoagulação em um reator batelada (650 mL) para o tratamento de efluentes de leite (pH inicial 7) com eletrodos de ferro (dimensões = 10cm X 5cm X 0,2 cm) e distância entre eletrodos de 2,5 cm. Os autores obtiveram como eficiência de remoção 98% de DQO, com um tempo operacional de 20 min..

Tchamango *et al.*, (2010), realizaram estudos utilizando o processo de eletro-coagulação em um reator batelada (2 L) para o tratamento de efluentes sintéticos de leite (pH inicial entre 6,9 a 7,1) à temperatura ambiente com eletrodos de alumínio (dimensões = 10 cm X 4 cm X 0,5 cm). Os autores obtiveram eficiências de remoções de 63,0% e 99,9% de DQO e turbidez respectivamente, com um tempo operacional de 2 minutos.

Kushwaha *et al.*, (2010) realizaram estudos utilizando o processo eletroquímico em um reator batelada (1,5 L) para o tratamento de efluentes sintético de leite (4 gL^{-1} de leite em pó e pH inicial 6,5) com eletrodos de ferro (dimensões = 10 cm x 8,5 cm x 0,15 cm) e distâncias entre eletrodos de 0,5 a 1,5 cm. Os autores obtiveram eficiências de remoções de 70% e 99,8% de DQO e turbidez respectivamente, com um tempo operacional de 70 min..

Bensadok *et al.*, (2011) realizaram estudos utilizando o processo de eletrocoagulação em um reator batelada para o tratamento de efluentes sintéticos de leite (4 gL^{-1} de leite em pó e pH inicial entre 4 a 11) com eletrodos de alumínio e titânio (dimensões = 30 mm x 150 mm x 2 mm) e distância entre eletrodos de 2 cm. Os autores obtiveram eficiências de remoções de 80,3% e 96,4% de DQO e

turbidez, respectivamente, para o pH inicial do efluente igual a 6,6 com um tempo operacional de 2 min. utilizando eletrodos de alumínio no ânodo e no cátodo.

3.4 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nos últimos anos, aumentou o interesse no desenvolvimento de tratamentos eficazes para a destruição eletroquímica de compostos orgânicos tóxicos e biorefratários em águas. A oxidação indireta e no anodo através da eletro-oxidação, com eletro-geração de H_2O_2 é uma das técnicas usualmente mais utilizadas para alcançar a mineralização de poluentes, isto é, sua conversão final a CO_2 , água e íons inorgânicos (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido aplicado em vários estudos sobre tratamento de águas residuárias. Os POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\bullet OH$), que tem alto poder de oxidação ($E^0 = 2,8$ V). O radical hidroxila é o segundo oxidante mais forte, sendo inferior apenas ao flúor (Tabela 1).

Tabela 1: Potencial de oxidação de algumas espécies utilizadas nos POAs (HUANG e DONG, 1993).

AGENTE OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO [V]
Flúor	3,06
Radical Hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Dióxido de Cloro	1,57
Gás Cloro	1,36
Oxigênio	1,23
Hipoclorito	0,94
Iodo	0,54

Este radical não é seletivo e promove a degradação de compostos orgânicos em um curto espaço de tempo, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que outros oxidantes como o ozônio molecular. Estas características fazem com que os POAs apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental (KAJITVICHYANUKUL, P. e JAMROENSAN, A., 2008, HUANG *et al.*, 2008). Este radical hidroxila é um oxidante extremamente poderoso e quando utilizado em meio aquoso promove a oxidação de poluentes tóxicos

presentes nos efluentes a ser tratado (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Esta oxidação ocorre por adição na dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio nas moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO₂ e H₂O (AMIRI *et al.*, 1997).

Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser utilizados como um pré-tratamento de águas residuais, aumentando a biodegradabilidade dos efluentes que contêm compostos recalcitrantes ou inibidores. Esta aplicação pode ser justificada se os compostos intermediários resultantes forem facilmente degradados em um tratamento biológico (SARRIA *et al.*, 2002).

3.4.1 - Vantagens e Desvantagens dos POAs com Peróxido de Hidrogênio

Huang *et al.* (1993) analisaram as vantagens e desvantagens dos vários processos de oxidação avançada e concluíram que os métodos baseados na utilização de peróxido de hidrogênio para promover a formação de radicais hidroxilas são considerados os mais promissores, uma vez que estes métodos não envolvem particularmente o uso de produtos químicos perigosos, sua operação é relativamente simples e não são muito onerosos.

Dentre as principais vantagens associadas ao uso das tecnologias fundamentadas nos POAs tem-se:

- (1) Os processos oxidativos avançados produzem importantes modificações químicas no substrato, em um grande número de casos induzindo a sua completa mineralização (SARRIA *et al.*, 2002);
- (2) A inespecificidade dos processos oxidativos avançados viabilizam a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro deste contexto, destaca-se a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial (KIWI *et al.*, 1994; GOGATE e PANDIT, 2004).
- (3) Podem ser aplicados para reduzir a concentração dos compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (TABRIZI e MEHRVAN, 2004);

- (4) Os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (GOGATE e PANDIT, 2004);
- (5) Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição;

Outras vantagens dos POAs incluem a possibilidade de serem utilizados combinados com processo de adsorção em carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total do tratamento; geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final; são eficientes para uma grande faixa de contaminantes e concentrações; tem um forte poder oxidante, com uma cinética de reação elevada e podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente (SAIEN e NEJATI, 2007).

Segundo Freire *et al.*, (2000) como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo (químico ou orgânico). Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, sendo possível destacar:

- (1) Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- (2) Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- (3) Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;
- (4) Apresentam restrições de aplicação em condições de elevadas concentrações de poluentes.

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a Tabela 2 (HUANG *et al.*, 1993).

Tabela 2: Sistemas de POAs.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
(Foto-Fenton)	(Fenton)		

Nos sistemas homogêneos, os poluentes orgânicos podem ser degradados através de dois mecanismos distintos que são a fotólise direta com UV, onde a luz é a única fonte de degradação e pela geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sendo este o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos.

Nos sistemas heterogêneos são utilizados como catalisadores os semicondutores, que são substâncias que aumentam a velocidade da reação, e têm a capacidade de aumentar a geração de radicais hidroxilas por diferentes mecanismos.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, irradiação na região UV, fotocatalise e reagente de Fenton (ROSAL *et al.*, 2009).

3.5 - ELETROFLOCULAÇÃO COMBINADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

No processo de peróxido eletrofloculação, o peróxido de hidrogênio é adicionado no sistema de eletrofloculação, normalmente empregando como ânodo sacrifício o Fe, o qual é responsável pela geração de íons Fe^{2+} , que forma com o peróxido de hidrogênio o reagente Fenton. Durante a reação de Fenton, o peróxido de hidrogênio é catalisado por íons ferrosos para a produção de radicais hidroxilas, um agente com elevado potencial de oxidação (HEREDIA *et al.*, 2001; BHAM e CHAMBERS, 1997) (reação 4) e íons férrico (LOSITO *et al.*, 2008; GALLARD e De LAAT, 2001; MARCO *et al.*, 1997; WALLING, 1975):



Durante a reação de Fenton, o peróxido de hidrogênio é catalisado por íons de ferro para a produção de radicais hidroxilas (reação 5) (LOSITO *et al.*, 2008),



Esta reação se propaga regenerando-se a íon ferroso, principalmente, pela redução das espécies produzidas de íons férricos com peróxido de hidrogênio (reação 6) (WALLING e GOOSEN, 1973)



Os íons ferrosos são consumidos mais rapidamente do que eles são produzidos. Além disso, os íons ferrosos podem ser rapidamente destruídos por radicais hidroxilas (SUN e PIGNATELLO, 1993; YÜKSEL *et al.*, 2009).

Portanto, no processo de Fenton necessita-se de um fornecimento moderado de íons ferrosos para manter a produção de radicais hidroxilas. Isto resulta numa grande quantidade de lodo de hidróxido férrico durante a etapa de neutralização do processo de Fenton, que requer um processo de separação e eliminação do excesso produzido (CHOU *et al.*, 1999).

O tratamento de peróxido eletrofloculação pode ser usado somente para aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes, visando posteriormente um tratamento biológico (KITIS *et al.*, 1999; ZHU *et al.*, 2001).

No método de eletrofloculação assistida por peróxido, o excesso de Fe^{3+} precipita como hidróxido de Fe(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), a qual ocorre coprecipitando contaminantes, contribui para a remoção destes das águas residuais.

O processo de eletrofloculação assistido com peróxido difere do processo de eletrofloculação clássica, onde o H_2O_2 é produzido no meio reacional e não degrada efetivamente os compostos orgânicos solúveis (BRILLAS *et al.*, 1998 apud ZAREI *et al.*, 2010).

Este processo já foi testado na desintoxicação de águas residuais contendo herbicidas e inseticidas e também no polimento de efluentes do tratamento secundário de águas residuais da indústria petroquímica (KITIS e KAPLAN, 2007; BRILLAS *et al.*, 2003).

3.6 - MECANISMO DE ELETROFLOCULAÇÃO: ALUMÍNIO + H_2O_2

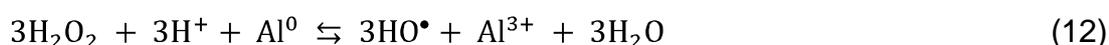
O uso do alumínio como eletrodo de sacrifício no processo de eletroflotação também pode ser empregado associativamente com peróxido de hidrogênio. Seu

mecanismo assemelha-se ao processo de Fenton, e pode ser empregado para tentar promover um aumento da remoção de matéria orgânica (ROA-MORALES, 2007).

A natureza multicomponente das águas residuais tratadas e a alta complexidade das reações que podem ocorrer no processo de eletroflotação assistido por peróxido de hidrogênio, proporcionam um grande desafio em estabelecer uma sequência rigorosa de reações para modelar este processo. No entanto, um modelo semi-empírico foi proposto considerando que a decomposição do peróxido de hidrogênio é altamente sensível à presença de substâncias dissolvidas (sistema homogêneo) e a superfícies sólidas (sistema heterogêneo). Assim, um mecanismo similar ao proposto por Miller e Valentine (1999) pode ocorrer na superfície do eletrodo (S) (reações 7 a 11).



Quando a superfície do eletrodo é de alumínio, alguns dos íons Al^{3+} produzidos no ânodo podem ser reduzidos no cátodo, permitindo sua reação com o peróxido de hidrogênio, produzindo o radical hidroxila como produto (reação 12):



O método de eletrofloculação, empregando eletrodos de Fe, associada ao peróxido de hidrogênio foi estudado na degradação eletroquímica de anilina (BRILLAS e CASADO, 2002), de herbicidas (BRILLAS *et al.*, 2003), do ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (BOYE *et al.*, 2003) e do ácido gálico (BOYE *et al.*, 2006), etc.

Cabe ressaltar que até o momento foi encontrado na literatura científica apenas um estudo utilizando associativamente a eletrofloculação, com eletrodos de alumínio, e o peróxido de hidrogênio. O mesmo foi avaliado no tratamento de efluentes do processamento de massas e biscoitos (ROA-MORALES, 2007). Os

autores observaram que a adição de pequenas quantidades de H_2O_2 ($8,3 \text{ mL}^{-1}$) apresentou um efeito positivo na remoção dos poluentes, apresentando um aumento na eficiência de remoção de DQO de 80% (sem adição de peróxido) para 90% (empregando Peróxido). Este aumento na remoção da DQO foi vinculado pelos autores a geração de radicais hidroxila, que atuam degradando os compostos orgânicos, reduzindo a concentração de carbono orgânico total dissolvido (COT_D) residual remanescente do efluente.

3.7 - CARACTERIZAÇÕES DO COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DE REATORES

3.7.1 - Avaliação hidrodinâmica de um reator

Para o dimensionamento de um sistema de tratamento de efluentes é fundamental o conhecimento do modelo de escoamento da fase líquida. O conhecimento deste modelo permite obter equações descritivas do seu funcionamento e estimar as concentrações de saída dos poluentes. A maneira como o fluido escoar no interior de um reator, descrita pelos modelos de escoamentos, interfere diretamente no seu desempenho e na concentração de saída dos diversos poluentes.

Há dois modelos ideais de escoamento: o escoamento de mistura perfeita e o escoamento pistonado. Os escoamentos que se comportam de maneira diferente destes dois modelos idealizados de fluxo, comumente observados em sistemas reais, são considerados não ideais (LEVENSPIEL, 2000).

Na prática, os reatores reais não seguem exatamente os modelos de escoamento ideal e apresentam escoamento arbitrário, ou seja, se aproximam mais de um ou de outro com maior ou menor desvio. As principais causas para as ocorrências dos desvios dos modelos idealizados de escoamento são (LEVENSPIEL, 2000):

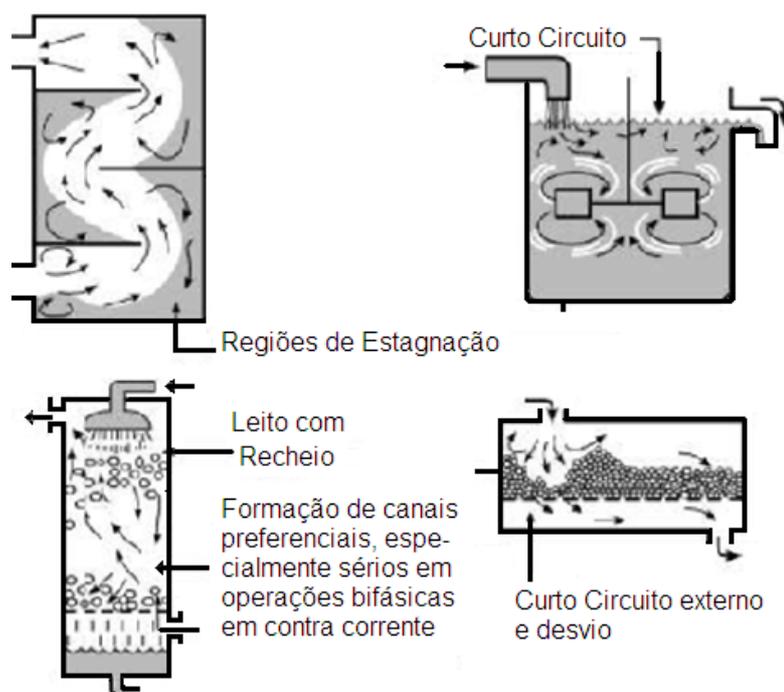
- Escoamento preferencial: grandes percentuais de volume do fluido escoam em tempo menores que os outros;
- Curto circuito: elementos do fluido escoam sem percorrer todo o seu interior, fazendo com que o tempo de residência real seja inferior ao

teórico. Pode ocorrer em virtude da estratificação pela diferença de densidade, por exemplo, formando regiões que não se misturam completamente;

- Zonas Mortas: correspondem às regiões isoladas ou inacessíveis, como ângulos retos de tanques, abaixo de vertedores e no lado interno das curvas. O efeito é similar ao do curto-circuito (redução no tempo de residência), mas a causa está relacionada às características físicas do sistema;
- Reciclo: parcelas do fluido são recirculadas para a entrada ou para o seu interior;
- Retro-mistura: parcelas do fluido apresentam movimentos na direção contrária ao escoamento principal.

A Figura 2 apresenta as causas dos desvios dos modelos de escoamentos ideais.

O conhecimento da distribuição do tempo de residência (DTR) dos elementos de fluido é utilizado para caracterizar o grau de não idealidade do escoamento. Esta informação pode ser facilmente determinada pela técnica de estímulo-resposta.



Fonte: (LEVENSPIEL, 2000)

Figura 2: Causas dos desvios dos modelos de escoamentos ideais.

Segundo Levenspiel (2000), a técnica de estímulo e resposta consiste em verificar a resposta do sistema a um estímulo qualquer. Em geral, adiciona-se uma quantidade conhecida de traçador na corrente que entra no recipiente, registrando sua saída com o tempo, na corrente que deixa o recipiente. Qualquer sinal de entrada de traçador pode ser usado como estímulo, destacando-se pulso, degrau, casual ou periódico. No entanto, será considerada apenas a função pulso para o estudo em questão por ser mais simples de ser aplicada, além de atender de forma plenamente satisfatória ao que se propõe este trabalho.

3.7.2 - Técnica de estímulo e resposta

3.7.2.1 - Traçadores

O uso de traçadores tem sido o principal método adotado para a obtenção de informações acerca dos processos, permitindo o acompanhamento do movimento das águas em seu interior (KADLEC. H. R. e WALLACE, S., 2008).

Algumas características importantes a serem observadas na escolha de um traçador são (KADLEC. H. R. e WALLACE, S., 2008):

- ter um comportamento fluidodinâmico similar ao da substância que se pretende estudar;
- ser solúvel em água, não reagir com os poluentes ou os constituintes do sistema;
- possuir uma característica adicional que permita diferenciá-lo da substância que se pretende estudar, não devendo esta característica existir (se possível) no meio em que o traçador seja empregado (baixo *background*);
- possuir uma composição química que não seja tóxica aos seres vivos;
- possibilitar a que o método de detecção e de medição do traçador seja fácil e de alta eficiência.

Vários tipos de traçadores vêm sendo utilizados para caracterizar o escoamento de sistemas de tratamento de esgotos, com destaque aos fluorescentes, radioativos e salinos (SASSAKI, 2005). O NaCl apresenta-se com vantagens adicionais: a facilidade de aquisição e o baixo custo.

3.7.3 - Aplicação experimental do tipo pulso

Segundo Levenspiel (2000), basta introduzir instantaneamente, no fluido que está entrando no reator, um certo volume de traçador e registrar a concentração e o tempo do traçador ao deixar o recipiente. O mapeamento total da distribuição de velocidades do fluido é feito pela distribuição do tempo de residência (DTR) ou curva C (curva de distribuição de idade de saída), sendo esta necessária para o completo entendimento do comportamento hidráulico do reator (LEVENSPIEL, 1999). Esta curva pode ser vista na Figura 3. No eixo das ordenadas tem-se a concentração C do pulso em função do tempo nas abscissas.

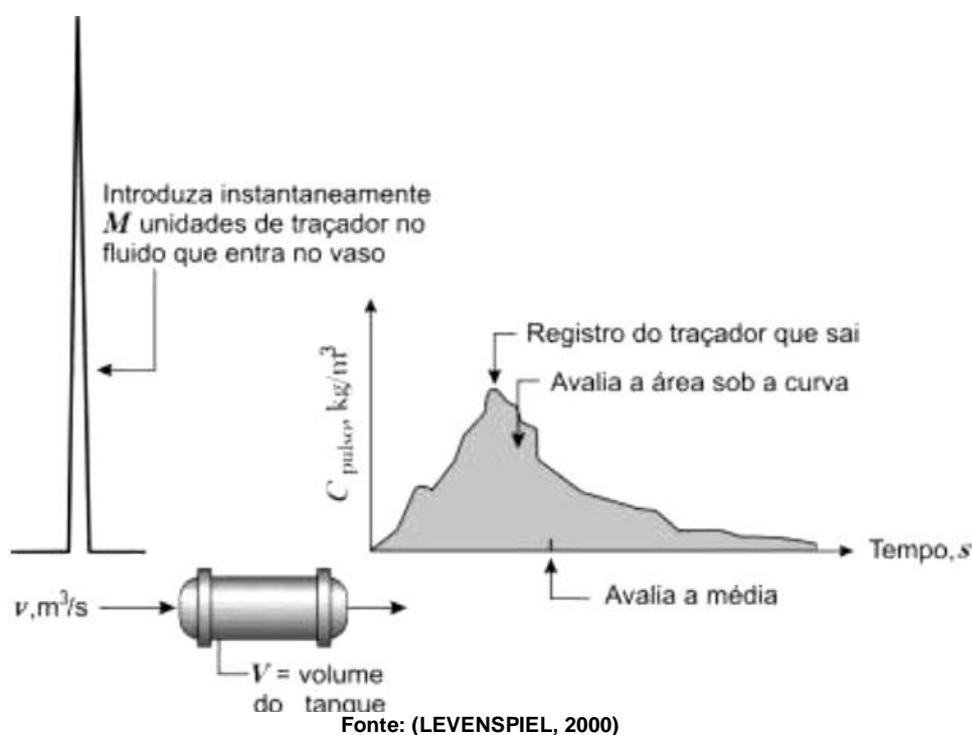


Figura 3: Experimento do tipo pulso e a curva concentração pelo tempo.

A média da distribuição dos tempos de residência constitui um parâmetro associado à DTR, conforme definido pela equação (1).

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad (1)$$

Porém, caso se disponha de poucos pontos, pode-se empregar a simplificação apresentada pela equação (2), para determinação do tempo médio de residência do fluido (LEVENSPIEL, 2000):

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i \cdot C_i(t) \cdot \Delta t_i}{\sum C_i(t) \cdot \Delta t_i} \quad (2)$$

Segundo Rebhun e Argaman (1965), o tempo de residência médio (t_m) é um bom parâmetro para caracterizar a eficiência das unidades de floculação. Segundo os autores quando este parâmetro (t_m) é igual ao tempo de residência teórico (t) não há problemas de escoamento com o reator. Porém para t_m menores que “ t ”, há formação de zonas mortas e conseqüentemente ocorrência de curtos-circuitos hidráulicos.

Outro conceito importante é a variância (σ^2) que representa o efeito da dispersão na distribuição. Este parâmetro é estatístico e pode ser calculado pela equação (3) (LEVENSPIEL, 1999):

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} - (\bar{t})^2 = \frac{\sum t_i^2 \cdot C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i \cdot C_i}{\sum C_i} \right]^2 \quad (3)$$

O fenômeno de dispersão é descrito matematicamente pela equação diferencial (4):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

onde D é o coeficiente de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento na forma adimensional (equações 5 e 6) (LEVENSPIEL, 2000):

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \bar{t} \frac{u}{L} \quad (5)$$

e,

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

Onde: D é o coeficiente longitudinal ou axial de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento, u é a velocidade específica do escoamento e L é o comprimento do reator. O parâmetro (D/uL) corresponde ao número de dispersão representado também por “d”. Este parâmetro se comporta com a variância, sendo que, se o valor de d for próximo a zero, a dispersão é desprezível tendendo a regime de fluxo pistão. Já se o valor de d tender a valores muito grandes, a dispersão é grande, o que caracteriza regime de mistura completa.

Se um impulso ideal for aplicado a um fluido em movimento, observa-se uma alteração neste impulso devido à dispersão. Para sistemas com pequena dispersão, a curva C obtida é razoavelmente simétrica e o número de dispersão axial pode ser estimado pela equação (7) (LEVENSPIEL, 2000).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (7)$$

Porém, segundo Levenspiel (2000), se a dispersão for de grande intensidade, ocorrendo em sistemas abertos, o número de dispersão axial pode ser estimado pela equação (8).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2d + 8d^2 \quad (8)$$

Onde: \bar{t} é o tempo correspondente à centróide da curva de passagem, descrito na equação (2), σ^2 é a variância dimensional da curva de passagem, que é um parâmetro estatístico, dada pela equação (3) e d é o número de dispersão que corresponde ao parâmetro (D/uL) calculado pela equação (8) (LEVENSPIEL, 1999).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - EFLUENTE

O estudo operacional com efluentes de laticínios foi dividido em seis etapas. Em cada etapa foi realizada a caracterização do efluente (real ou sintético). Nas etapas 1, 5 e 6 foram utilizados efluentes reais (obtidos antes do tratamento de efluentes no laticínio) e nas etapas 2, 3 e 4 foram utilizados efluentes sintéticos. Para minimizar ao máximo as variações das composições, que ocorrem tipicamente quando se coleta os efluentes reais, principalmente em horários diferentes, os ensaios de otimização do processo foram conduzidos com efluente sintético. Como efluente sintético empregou-se uma solução aquosa diluída de leite em pó integral comercial na concentração de 2gL^{-1} (LEAL *et al.*, 2006). Esta concentração produz um efluente com características físico-químicas muito semelhantes às do efluente real. As caracterizações dos efluentes reais e sintéticos foram realizadas em cada etapa deste estudo por meio de análises dos parâmetros: cor, turbidez, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), condutividade e pH. Os pHs iniciais dos efluentes, utilizados em cada etapa, foram ajustados em 6 com uma solução de NaOH ou HCl $0,1\text{ molL}^{-1}$, quando necessário. A Tabela 3 apresenta a caracterização do efluente sintético e real utilizado nos experimentos.

Tabela 3: Caracterização dos efluentes: sintético e real utilizado no processo de eletrofloculação.

Efluentes	Parâmetros						
	Cor PtmgL^{-1}	Turbidez NTU	COT mgL^{-1}	DQO $\text{O}_2\text{mgL}^{-1}$	pH	C (a)	DC (b)
Sintético	9.562 ± 578	1.300 ± 59	1.099 ± 71	2.200 ± 462	$6,1\pm 0,1$	87 ± 21	$7,0\pm 3,9$
Real (c)	15.100	2.700	3.854	6.662	6,3	1.937	114

(a) C – Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

(b) DC - Densidade de Corrente (Am^{-2}).

(c) Obtidos no laticínios antes de entrar no sistema de tratamento de efluente.

4.2 - CÉLULA DE ELETROFLOCULAÇÃO

Os ensaios em batelada foram realizados em um béquer de um litro com suporte para dois pares de eletrodos de alumínio (com ajuste de distância entre eletrodos).

Os ensaios em fluxo contínuo foram realizados em uma célula de eletrofloculação, confeccionada em vidro. A célula possui um volume útil total de 2 litros, com suportes para dois pares de eletrodos de alumínio (com ajuste da distância entre eletrodos), que foram conectados em paralelo, utilizando fios de cobre, a uma fonte de corrente contínua com ajustes da voltagem (MIT DC POWER SUPPLY MS 3005) (Figura 4) (GVOZDEZ e KSENOFONTOV 1986). As voltagens foram ajustadas conforme o planejamento experimental apresentado no item 4.3. Para os ajustes das vazões dos efluentes a serem tratados na célula foi utilizada uma bomba peristáltica (Master Flex L/S, modelo 7518-10).

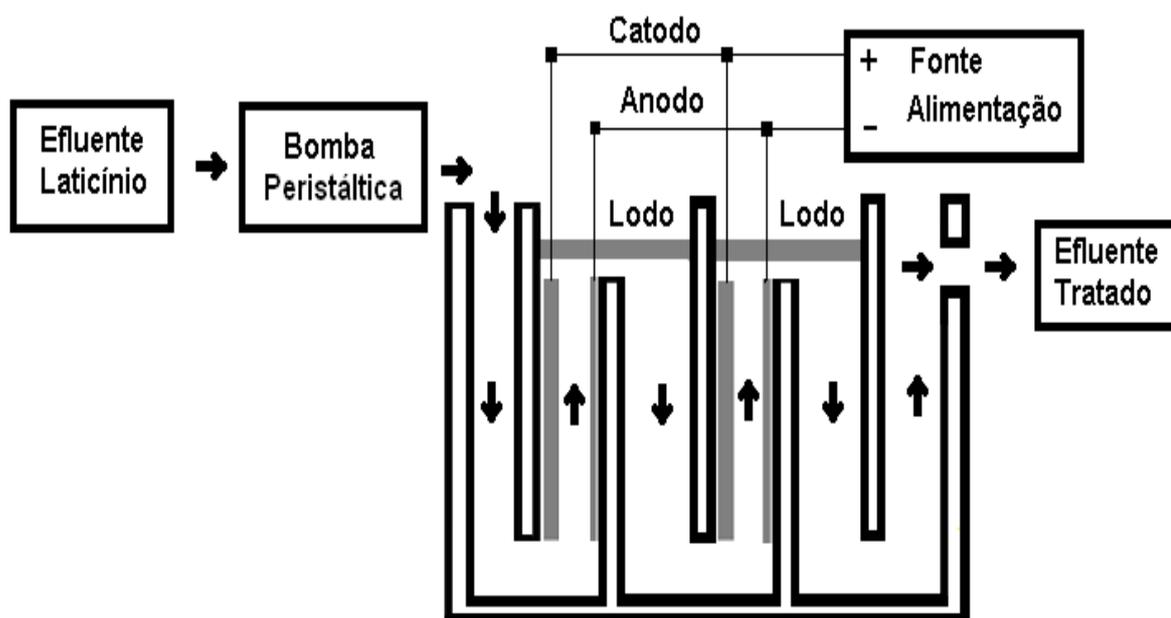


Figura 4: Diagrama esquemático da célula de eletrofloculação.

Para os ensaios de otimização do processo fez-se, quando necessário, o ajuste do pH inicial mantendo a temperatura constante (20 °C), antes do início de cada tratamento. No decorrer dos tratamentos de eletrofloculação avaliou-se os

efeitos da voltagem (V), tempo de residência hidráulica (TRH), distância entre eletrodos (DE) e volume de peróxido de hidrogênio quando utilizado, acompanhando-se a evolução da densidade de corrente, pH, concentração de alumínio e condutividade em função das eficiências de remoções de cor, turbidez, COT e DQO, com o tempo operacional de até 420 min.. Este tempo foi estipulado para que houvesse a passagem de pelo menos 3 vezes o volume de efluente no reator, considerando seu volume útil operacional. Para cada tempo fez-se a coleta de 25 mL de efluente tratado. Cabe ressaltar que faixas de valores utilizadas das variáveis: voltagens, tempos de residências hidráulicas e distância entre eletrodos, foram obtidas através de uma busca minuciosa na literatura científica, para facilitar a construção do planejamento experimental.

4.3 - CÁLCULOS DOS TEMPOS TEÓRICOS DE RESIDÊNCIA HIDRÁULICA E MEDIDAS DAS VAZÕES ADOTADAS

O tempo de residência teórico (t) pode ser calculado pela equação (9):

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{\text{Volume}}{\text{Vazão}} \quad (9)$$

Para determinar as vazões volumétricas em cada condição experimental do planejamento pela equação (9) foi necessário saber os valores de volume do reator e dos tempos teóricos de residência hidráulica necessários para o desenvolvimento dos processos operacionais. Na Tabela 4 estão descritos os valores dos volumes do reator, dos tempos teóricos de residência hidráulica e os resultados dos cálculos de vazão volumétrica para cada condição estudada.

Para as medidas das vazões foram utilizados um cronômetro e uma proveta. Procedeu-se à medição da vazão volumetricamente na saída do reator em cada condição experimental, pré-estabelecida no planejamento (Tabela 4), para o ajuste do tempo teórico de residência hidráulica (30, 60 e 90 minutos), adotou-se os valores médios de vazão. Sendo que a vazão foi aferida antes e após a realização de cada ensaio.

Tabela 4: Vazão volumétrica e rotação da bomba para cada condição avaliada no reator de eletrofloculação.

Análise Condição (DE ¹ X TRH ²)	Volume do Reator (mL)	Vazão (mLmin. ⁻¹)	Bomba Peristáltica (RPM ³)
1cmX 30 min.	1.330	44,1 (DP ⁴ = 0,17)	160
1cmX 90 min.	1.330	14,9 (DP ⁴ = 0,06)	52
2 cmX 60 min.	1.480	24,8 (DP ⁴ = 0,12)	89
3 cmX 30 min.	1.640	54,8 (DP ⁴ = 0,10)	198
3 cmX 90 min.	1.640	18,4 (DP ⁴ = 0,12)	66

- 1 – Distância entre Eletrodos
 2 – Tempo de Residência Hidráulica
 3 – Rotações por Minuto
 4 – Desvio Padrão

Para determinação da distribuição dos tempos de residência utilizou-se a metodologia descrita por Levenspiel (2000), pela técnica de recipientes abertos. Essa é a única situação na qual a curva C (concentração e NaCl) pode ser deduzida analiticamente, registrando o traçador à medida que ele passa pelo ponto de leitura (saída do reator). Com o desenvolvimento desta metodologia de obtenção da concentração do traçador, pode-se realizar os cálculos das variâncias das curvas pela equação da reta obtida pelo gráfico de condutividade versus concentração de NaCl (Figura do Anexo A).

4.3.1 - Preparo e injeção da solução de traçador

A solução de traçador foi preparada dissolvendo-se 25 g de cloreto de sódio (99,9% P.A.) em 80 mL de água destilada. A essa mistura adicionou-se 137,5 mL de etanol (99,8% P.A.) e completou-se o volume com água destilada até 250 mL em balão volumétrico. A adição do etanol se faz necessária para ajustar a densidade da solução salina até aproximar-se da densidade da água destilada na temperatura ambiente, evitando a estratificação do escoamento e acúmulo de traçador nas regiões baixas do floculador (HUDSON JUNIOR, 1975).

O procedimento utilizado foi o mesmo para todos os ensaios, utilizando a técnica de estímulo e resposta. Procedeu-se a alimentação prévia do reator com água destilada, antes da injeção do traçador, até que o sistema entrasse em regime permanente. Após, adicionou-se 10 mL da solução traçador com o auxílio de uma pipeta volumétrica no ponto central de alimentação do reator, sendo esta

condição adotada para todos os demais ensaios. O tempo de injeção, para que a mesma fosse considerada do tipo pulso, foi inferior a 3% do tempo teórico de residência hidráulica (30, 60 e 90 min.) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O tempo de lançamento do traçador foi de aproximadamente 20 s para todos os ensaios.

4.3.2 - Medidas de condutividade e determinação da concentração

Imediatamente após a injeção do traçador, foram iniciadas as leituras de condutividade elétrica do efluente no reator de eletrofloculação estudado. Realizaram-se as leituras em intervalos de tempos regulares de 1 min.. O tempo operacional de cada ensaio foi de três vezes o tempo teórico de residência hidráulica (TEEFY, 1996).

As medidas da concentração do cloreto de sódio foram realizadas por meio de análise condutimétrica, que relaciona a condutividade total da solução com a concentração de NaCl. As leituras de condutividade foram realizadas pela imersão do sensor de condutividade no efluente de saída do reator, não sendo necessária a coleta das amostras. Realizou-se a conversão da condutividade obtida nos ensaios em concentração de NaCl com uma curva de calibração (Figura do Anexo A).

4.4 – ENSAIOS DE ELETROFLOCULAÇÃO

O trabalho de pesquisa foi dividido em seis etapas de estudo, detalhadas a seguir.

Etapa I – Estudo Comparativo: Tratamento Físico-Químico Convencional Versus Eletrofloculação

O estudo comparativo com metodologias de tratamento já consolidadas como a coagulação química, é um parâmetro importante de ser analisado quando se busca a aplicabilidade de um novo processo que está em desenvolvimento,

como neste caso, a eletrofloculação. Por meio deste é possível comparar a eficiência do processo, bem como os custos dos mesmos.

Os métodos físico-químicos convencionais avaliados basearam-se no emprego de soluções de sulfato de alumínio a 10% e de poli-cloreto de alumínio a 18%, como agentes coagulantes.

A concentração ótima dos agentes coagulantes avaliados, o sulfato de alumínio (10%) e o poli-cloreto de alumínio comercial (18%), para simular um tratamento físico químico convencional de um litro de efluente sintético foram determinadas empregando um teste de jarros. Para o sulfato de alumínio (10%) foram realizados vários ensaios independentes empregando entre 4 e 5 mL⁻¹. Para o policloreto de alumínio fez-se um único ensaio com adições seqüenciais de 0,1 mL, intercalados por períodos (2 min.) de agitação magnética, para homogeneização do sistema, seguidos de 30 min. em modo estático para aglutinação e separação das fases. Como critério de avaliação foi utilizado à análise visual, considerando a separação das fases por floculação e/ou flotação. Considerando que cada coagulante apresenta um pH ótimo de floculação, os ensaios foram conduzidos empregando pHs iniciais para o efluente sintético de 6,2 e 8,2 para o sulfato de alumínio (10%) e o poli-cloreto de alumínio (18%), respectivamente.

A faixa de concentração estudada para o sulfato de alumínio (entre 4 e 5 mL⁻¹) baseou-se em estudos preliminares empregando uma região mais ampla de concentração (entre 1 e 10 mL⁻¹) e foi conduzida como uma etapa de polimento final.

Para o ensaio eletroquímico, modo em batelada, foram empregados como parâmetros de referência (distância entre os eletrodos (DE), voltagem (V), condutividade e pH inicial) os descritos por Sengil e Ozacar (2006), Tchamango *et al.*, (2010), Kushwaha *et al.*, (2010) e Bensadok *et al.*, (2011) em seus ensaios utilizando reatores de eletrofloculação em batelada para o tratamento de efluentes sintéticos de laticínios.

Como efluente sintético empregou-se uma solução de leite em pó contendo 2 gL⁻¹.

Não se trabalhou inicialmente com efluente real uma vez que o mesmo apresentava alterações de suas características físico-químicas iniciais, mesmo sob

congelamento, em virtude do elevado volume necessário e do tempo de armazenamento.

Nesta etapa avaliou-se a eficiência de remoção de cor, turbidez, DQO do efluente líquido, bem como as características do lodo gerado (volume e densidade) e os custos de cada processo.

Etapa II - Otimização do processo em fluxo contínuo

A segunda etapa foi conduzida com o objetivo de otimizar o processo de eletrofloculação em fluxo contínuo. Nesta etapa avaliou-se os efeitos da voltagem (V), distância entre eletrodos (DE) e dos tempos de residência hidráulica (TRH) sobre o desempenho do processo de eletrofloculação. Visando minimizar o número de experimentos empregou-se a técnica de planejamento fatorial. Os níveis estudados encontram-se apresentados na Tabela 5. Optou-se pela realização de um delineamento fatorial, pois este permite avaliar de maneira rápida os efeitos das variáveis no processo, bem como as possíveis interações entre elas e não linearidades nas respostas.

Como respostas foram acompanhadas as eficiências de remoção dos parâmetros cor, turbidez, DQO, DBO, COT e nitrogênio. Monitorou-se ainda a evolução do pH, condutividade, densidade de corrente e concentração de alumínio ao longo da operação.

Tabela 5: Variáveis e níveis estudados no planejamento composto central rotacional 2^3 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
V^1 (volts)	5	7,5	10
TRH^2 (min.)	30	60	90
DE^3 (cm)	1	2	3

1 - Voltagem.

2 - Tempo de Residência Hidráulica.

3 - Distância entre Eletrodos.

Os testes foram realizados com efluente sintético (2 gL^{-1} de leite em pó) (LEAL *et al.*, 2006). Para o desenvolvimento de cada ensaio do planejamento, preparou-se o efluente sintético imediatamente antes do início de cada tratamento, ajustando-se a temperatura inicial em $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e o pH inicial em 6.

Etapa III - Avaliação do efeito do pH e da condutividade

Devido ao aumento do pH, de 6 para 9, observado em todos os ensaios do planejamento experimental, optou-se pelo desenvolvimento de um novo estudo avaliando o efeito do pH inicial (entre 6 e 10) do efluente sintético. Como o aumento pH inicial, conduzido mediante adição de uma solução de NaOH 1 molL^{-1} , proporcionou um aumento da condutividade do efluente de 90 para $360 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, desenvolveu-se um estudo empregando cinco condições experimentais distintas, considerando diferentes pHs e condutividades:

- i) pH 6 e condutividade $90 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,
- ii) pH 8 e condutividade $90 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,
- iii) pH 10 e condutividade $387 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,
- iv) pH 6 e condutividade $357 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, e
- v) pH 6 e condutividade $372 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Mantendo-se constantes a voltagem, distância entre os eletrodos e TRH em 7,5 V, 2 cm e TRH de 60 min., respectivamente.

O ajuste do pH e da condutividade do efluente sintético foi realizado mediante a adição de uma solução de NaOH 1 molL^{-1} e de NaCl 10% (m/v), respectivamente.

Etapa IV – Ensaio com efluente real

Após a otimização do processo empregando efluente sintético, a condição otimizada (7,5 V; distância entre eletrodos 2 cm, TRH 60 min., condutividade $360 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) foi aplicada no tratamento de um efluente real. Foram acompanhadas as eficiências de remoção dos parâmetros cor, turbidez, DQO, DBO_5 , COT, nitrogênio total, sólidos solúveis, sólidos desidratados, pH e alumínio residual.

Etapa V- Avaliação da adição do peróxido de hidrogênio

Nesta etapa avaliou-se a adição de peróxido de hidrogênio ao sistema operacional de eletrofloculação (reator). O peróxido de hidrogênio foi adicionado à

célula antes e após o tratamento de eletrofloculação para verificar a possibilidade de aumentar a remoção da matéria orgânica dissolvida (COT_D). A concentração de peróxido de hidrogênio avaliada neste estudo foi de até 10 mgL^{-1} . Este valor teve como referência os resultados obtidos por Roa-Morales, (2007) no tratamento de efluentes líquidos oriundos do processamento de massas e biscoitos.

Para tanto, avaliou-se a adição do peróxido de hidrogênio no efluente real, após o tratamento eletroquímico com adição de 1, 2, 4, 6 e 8 mL^{-1} e antes do tratamento eletroquímico com adição de 10 mL^{-1} .

Etapa VI - Comportamento hidrodinâmico do reator

Nesta etapa foi realizada a avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator através do cálculo do tempo de residência médio, utilizando a técnica de pulso-resposta, conforme descrito no item 4.3.

Avaliou-se para os diferentes TRH (30, 60 e 90 minutos) as diferentes combinações de DE (1, 2 e 3 cm), pois para se conseguir uma menor distância entre os eletrodos (DE) foram necessários introduzir placas de vidro entre o suporte da célula e os eletrodos, de forma a apoiar as placas de alumínio. Neste contexto, houve uma variação do volume do reator para cada distância entre placas (Tabela 4): 1.330 mL (1 cm), 1.480 mL (2 cm) e 1.640 (3 cm).

4.5 – DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

4.5.1 – Cor aparente

A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. A cor aparente foi medida segundo o método espectrofotométrico, utilizando um colorímetro (Hach DR870), em comprimento de onda de 455 nm. A curva de calibração foi obtida com soluções padrão de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6), cloreto de cobalto (II) hexaidratado ($CoCl_2.6H_2O$) e ácido clorídrico (HCl). Os resultados são expressos em "unidade

Hazen" ou "uH", que corresponde ao incremento de cor causado pela adição de 1 mgL⁻¹ de Pt, como íon cloroplatinato, à solução aquosa padrão (APHA, 1992).

4.5.2 – Turbidez

A turbidez engloba as partículas sólidas e coloidais (proteínas, sangue e microrganismos) de tamanho <0,2 µm. No efluente bruto, as partículas coloidais interagem de forma a dispersar-se espontaneamente no líquido, formando uma suspensão homogênea e estável. É a razão pela qual a amostra de efluente bruto submetido apenas à sedimentação permaneceu turva (KARPUZCU *et al.*, 2002). A turbidez foi medida pelo método absortométrico por leitura direta em colorímetro digital (Hach, DR870), calibrado com suspensões padrão de formazina.

4.5.3 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio utilizado na oxidação química da matéria inorgânica e orgânica presentes nas águas residuais. O método padrão utilizado neste estudo foi o método colorimétrico em microescala (5220D, APHA, 1992), que emprega como reagentes as soluções padrão de ftalato ácido de potássio, solução ácida (Ag₂SO₄ em H₂SO₄ concentrado) e solução digestora (composta de K₂Cr₂O₇, HgSO₄ e H₂SO₄ diluídos em água). O método consiste na redução do cromo (Cr⁶⁺ a Cr³⁺) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. A digestão das amostras foi conduzida em um termorreator (DRY BLOCK MA 4004, MARCONI) a 150 °C, por 2 horas. Após resfriamento das amostras, as leituras foram realizadas em colorímetro digital (Hach, DR870) previamente calibrado com soluções padrão de ftalato ácido de potássio.

4.5.4 – Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total.

As medidas de COT foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão (ISO-1987). Foi utilizado um equipamento analisador de carbono orgânico total

(Shimadzu, TOC-5000A). As determinações foram realizadas por oxidação catalítica a alta temperatura (680 °C). A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (0,45 µm) e diluída a 25 mL com água destilada. O teor de COT foi determinado pela diferença entre as concentrações de carbono total e carbono inorgânico.

4.5.5 – pH

As leituras de pH foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), em pHmetro digital de bancada (pH LAB 827, Metrohm), previamente calibrado com padrões adequados.

4.5.6 - Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica das amostras foi mensurada utilizando um condutivímetro portátil digital (Oakton, Con 10 meter).

4.5.7 – Análise da Concentração de Alumínio

O teor de alumínio na amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) modelo VARIAN AA50 com lâmpadas de cátodo oco. Para isso, 1 mL de amostra foi adicionado em tubo de microkjedahl junto com 3 mL de HNO₃ P.A.. A amostra foi aquecida em bloco digestor a 100 °C durante 1 hora. Após constatar-se a completa solubilização da amostra, a solução obtida da digestão foi transferida para um balão de 25 mL e aferida até a marca. A quantificação do teor de alumínio foi conduzida comparativamente empregando o método de calibração com padrões externos.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - ANÁLISE COMPARATIVA: TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO CONVENCIONAL VERSUS ELETROFLOCULAÇÃO

Inicialmente foram conduzidos ensaios visando a otimização dos processos de tratamento convencionais e eletroquímico, em relação às quantidades de reagentes adicionados e ao tempo operacional, respectivamente.

Quando do emprego de sulfato de alumínio (10%) como agente coagulante todas as condições avaliadas apresentaram uma boa coagulação/floculação (Figura 5). Os flocos formados apresentaram tendências distintas em relação à separação das fases. Para a maioria dos ensaios (6 de 8) o processo observado foi de flotação. No entanto, a condição que apresentou a melhor separação, associada a uma maior limpidez do efluente tratado, foi a conduzida empregando $4,5 \text{ mL}^{-1}$, de sulfato de alumínio o qual apresentou somente decantação como etapa de separação (Figura 5a). Esta tendência pode estar vinculada a formação de flocos mais densos, facilitando a separação dos mesmos da fase líquida.

Quando do emprego do policloreto de alumínio (18%) como coagulante, constatou-se que o mesmo apresentava um volume ótimo de adição de floculante correspondente a uma concentração de $0,6 \text{ mL}^{-1}$ (Figura 5b). Quantidades inferiores ou superiores a este valor apresentavam uma floculação/decantação ou flotação deficiente, ou seja, a fase correspondente ao efluente tratado apresentada, visualmente, a presença de flocos dispersos na solução correspondente ao efluente tratado, proporcionando turbidez a mesmo.

Para o ensaio empregando como sistema de tratamento a eletrofloculação em modo batelada, as condições experimentais empregadas (7,5 V, distância entre os eletrodos de 2 cm, condutividade de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$) basearam-se em estudos descritos na literatura para o tratamento eletroquímico, em batelada, de efluente sintético de laticínio (SENGIL e OZACAR (2006), TCHAMANGO *et al.*, (2010), KUSHWAHA *et al.*, (2010) e BENSADOK *et al.*, (2011).



Condições testadas em $\text{pH}_{\text{inicial}} 6,2$ ($\text{Al}_2\text{SO}_4)_3$



Condição otimizada em $\text{pH}_{\text{inicial}} 6,2$ ($\text{Al}_2\text{SO}_4)_3$

(a)



Condição otimizada
 $\text{pHi} = 8,2$
(Policloreto de alumínio)

(a)

Figura 5: Análise visual do tratamento de efluente sintético utilizando o sulfato de alumínio (a) e poli-cloreto de alumínio (b) após 1 h.

A Figura 6 apresenta o sistema reacional em três períodos distintos do tratamento, no início, com 10 e 23 min. de operação.



0 min.



10 min.



23 min.

Figura 6: Análise visual do tratamento de efluente sintético com o processo de eletrofloculação em reator batelada.

Observa-se visualmente uma remoção progressiva da cor e da turbidez com o tempo operacional, apresentando em 23 min. de operação um efluente com maior limpidez.

Após a otimização das condições experimentais a serem empregadas em ambos os processos de tratamento (convencional e eletroquímico), 1 L de efluente sintético foi submetido a uma nova etapa de tratamento nestas condições. Os efluentes tratados foram transferidos para um cone Imhoff, onde permaneceram em repouso por 1 h para separação das fases (Figura 7).

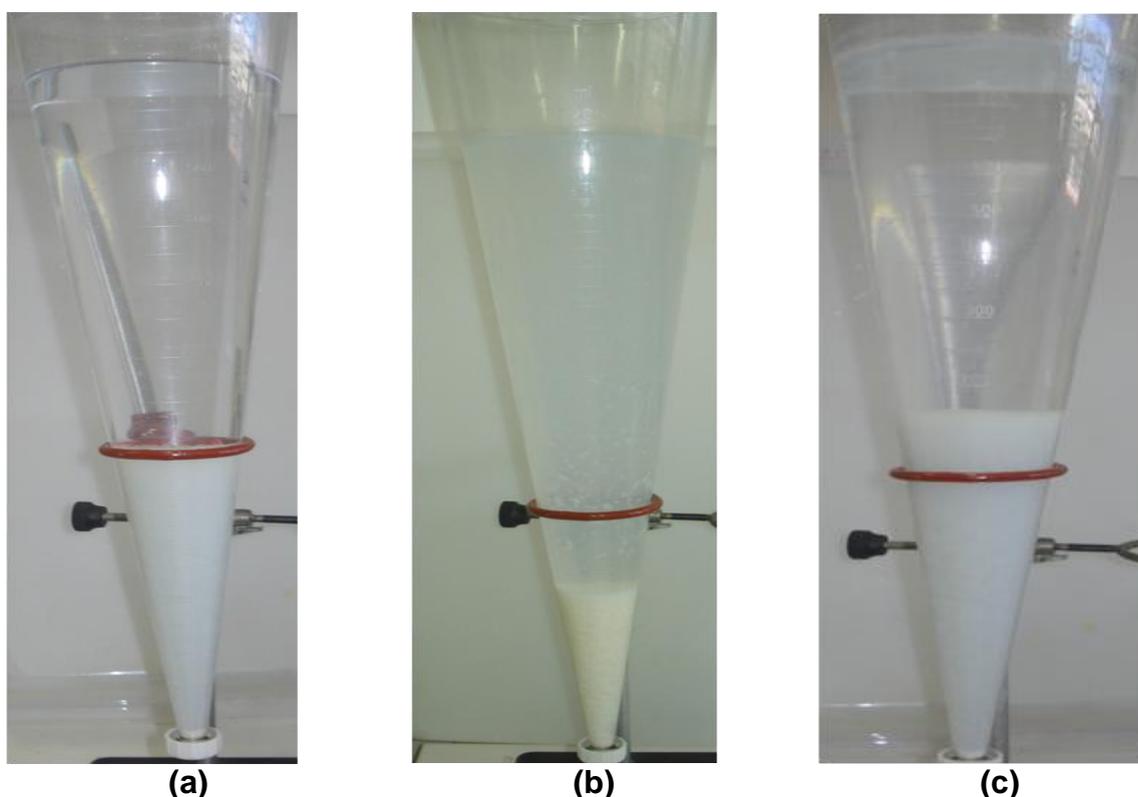


Figura 7: Análise visual do tratamento de efluente sintético com (a) sulfato de alumínio (10%) adição de $4,5 \text{ mL}^{-1}$; (b) policloreto de alumínio (18%) adição de $0,6 \text{ mL}^{-1}$ e (c) eletrofloculação na condição ($7,5 \text{ V}$, distância entre os eletrodos de 2 cm , condutividade de $1.500 \text{ } \mu\text{Scm}^{-1}$) por 23 min., após uma hora em cone Imhoff.

Visualmente o tratamento com o policloreto de alumínio (Figura 7b) foi o que apresentou os piores resultados, apresentando um efluente turvo após o processo de coagulação/decantação. Para os tratamentos empregando sulfato de alumínio como agente coagulante (Figura 7a) e a eletrofloculação (Figura 7c) observa-se uma elevada remoção de cor e turbidez, proporcionando um efluente tratado com elevada limpidez. Cabe ressaltar que para a eletrofloculação, concomitantemente com a decantação foi observado à flotação de uma fração do efluente coagulado.

Esta flotação foi vinculada a incorporação aos flocos de $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$ gerados eletroquimicamente no processo de eletrocoagulação, os quais com o passar do tempo vão sendo gradativamente liberados dos flocos, permitindo a decantação dos mesmos (Figura 8).

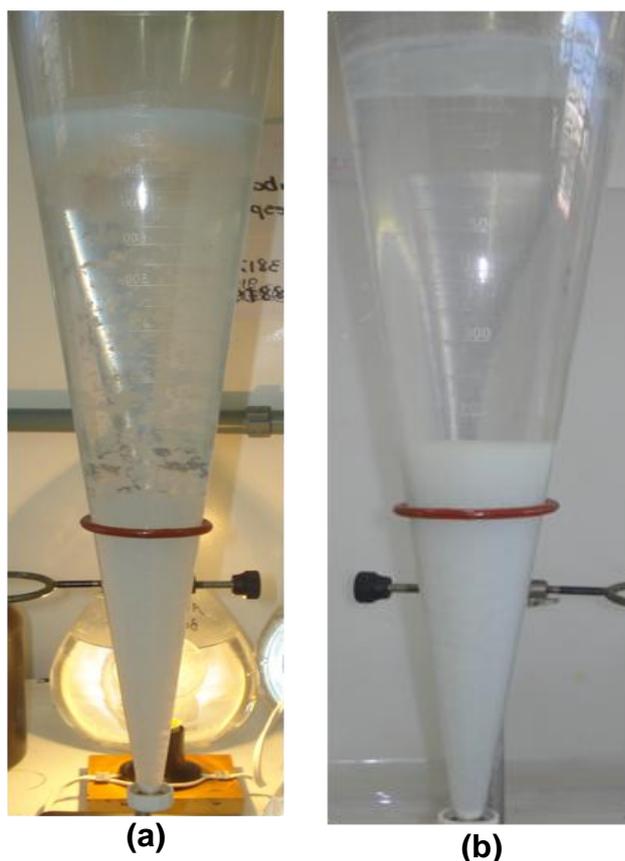


Figura 8: Análise visual do efluente tratado eletroquimicamente com (a) 25 e (b) 60 minutos de repouso em um cone Imhoff.

Com 25 minutos de repouso (Figura 8a) é nítida a presença de material flotado na superfície do efluente tratado, bem como que o mesmo esta em processo de decantação. Após uma hora de repouso praticamente somente temos a presença de material decantado (Figura 8b).

Após a separação das fases líquidas e sólidas as mesmas foram submetidas à análise físico-química.

A Tabela 6 e Figura 9 apresentam os resultados referentes aos parâmetros Cor, Turbidez, COT, DQO, DBO_5 e N_{total} , obtidos para o efluente tratado, nas condições otimizadas, com sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e a eletrofloculação.

Tabela 6: Eficiências de remoção para os tratamentos por eletrofloculação, sulfato de alumínio (10%) e poli-cloreto de alumínio (18%).

Tratamento	Variáveis											
	Remoção COR		Remoção TURBIDEZ		Remoção COT		Remoção DQO		Remoção DBO		Remoção Nitrogênio	
	PtmgL ⁻¹ (%)	NTU** (%)	mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)	O ₂ mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)			
Efluente Bruto	9.400	0,0	1.800	0,0	1.757	0,0	3.719	0,0	448	0,0	66,7	0,0
Policloreto de (Al)	625	93,4	100	94,4	889,3	49,4	1.875	49,6	213	52,5	23,7	64,4
Sulfato de (Al)	107	98,9	10	99,4	754,5	57,1	1.812	51,3	98	78,1	17,6	73,7
Eletrocoagulação	97	99,0	7	99,6	543,0	69,1	1.188	68,1	163	63,6	9,0	86,5

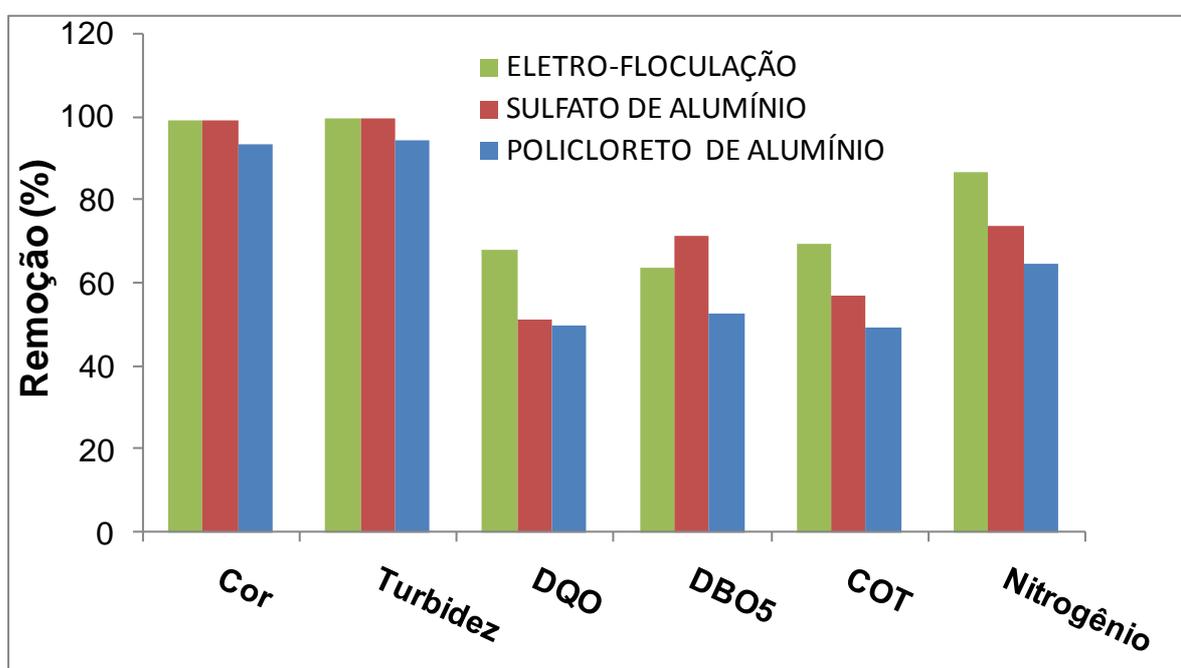


Figura 9: Eficiências de remoção para os tratamentos com sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e eletrofloculação.

Pode-se observar que os três tratamentos apresentaram bons resultados (> 50%) de remoção de cor, turbidez, DQO, DBO5, COT e nitrogênio. Destes o tratamento com policloreto de alumínio foi o que apresentou a menor eficiência para todos os parâmetros avaliados.

Os tratamentos com sulfato de alumínio e eletrofloculação apresentaram, com 99% remoção, eficiência similaridade para os parâmetros cor e turbidez. O processo de , comparativamente ao tratamento com sulfato de alumínio, apresentou, com remoções de 68,1%, 69,1% e 86,5%, maiores eficiências para os parâmetros DQO, COT e nitrogênio, respectivamente. O tratamento com sulfato de

alumínio apresentou, com uma remoção de 69,1%, uma maior eficiência para o parâmetro DBO_5 . Estes resultados enfatizam e destacam a potencialidade do processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes de laticínio e estão de acordo com o reportados por outros autores. Tchamango *et al.* (2010) analisaram as eficiências de remoção de DQO e turbidez, no tratamento de eletrofloculação com eletrodos de alumínio e no tratamento convencional com sulfato de alumínio. Os autores observaram que as remoções de turbidez entre os dois processos são idênticas (acima de 99%) e que as remoções de DQO foram próximas a 63%, com o tratamento de eletrocoagulação apresentando uma eficiência aproximadamente 2% superior à coagulação convencional.

A Tabela 7 apresenta os resultados referentes ao teor de alumínio residual e ao pH do efluente tratado nas três condições estudadas, bem como dos sólidos sedimentáveis e da massa de lodo desidratado.

Tabela 7: Eficiências de remoção de sólidos sedimentáveis e desidratados, variação do pH, para eletrocoagulação, sulfato de alumínio (10%) e policloreto de alumínio (18%) para 60 min. operacionais em batelada.

Tratamentos	Parâmetros				
	Sólidos Sedimentáveis (mgL ⁻¹)	Desidratado (gL ⁻¹)	pH		Al (mgL ⁻¹)
			inicial	final	
Efluente Bruto	0	0,7	12,8	12,8	0
Policloreto de alumínio	200 ^D	2,3	8,2	8,2	42,4
Sulfato de alumínio	240 ^D	2,5	6,2	6,2	31,8
Eletrofloculação	300 ^{F/D}	3,0	6,0	7,8	19,2

D = Decantado
F = Flotado

O processo de eletrofloculação apresentou, com 300 mgL⁻¹, o maior volume de sólidos sedimentáveis, seguido do sulfato de alumínio, com 240 mgL⁻¹, e do policloreto, com 200 mgL⁻¹. Proporcionalmente a eletrofloculação foi o processo que apresentou a maior massa de sólidos desidratados, com 3,0 gL⁻¹, seguido do sulfato de alumínio, com 2,5 gL⁻¹, e do poli-cloreto, com 2,3 gL⁻¹. A maior massa de sólidos desidratados (20% superior a observada para o processo empregando Al₂(SO₄)₃, com 2,5 gL⁻¹), foi empregada como um indicativo da eficiência do processo. Corrobora com esta tendência o menor teor de COT observado para o efluente tratado por eletrofloculação, o qual, com 543,0 mgL⁻¹, corresponde a aproximadamente 80% do valor (754,5 mgL⁻¹) encontrado para o tratamento com Al₂(SO₄)₃, (Tabela 7) ou seja, aproximadamente 20% menor.

Em relação ao pH, o único processo que conduziu a uma alteração do pH final em relação ao inicial foi o eletroquímico, apresentando um aumento de 6,0 para 7,8 (em 23 min. operacionais). Para a concentração de alumínio residual no efluente tratado a eletrofloculação, com $19,2 \text{ mgL}^{-1}$, foi o processo que apresentou o menor teor, seguido do sulfato de alumínio ($31,8 \text{ mgL}^{-1}$) e do policloreto de alumínio ($42,4 \text{ mgL}^{-1}$), o que confere mais uma vantagem à eletrofloculação.

A Tabela 8 apresenta os custos aproximados com agentes coagulantes convencionais (sulfato de alumínio e policloreto de alumínio) e placas de alumínio (para o processo de eletrofloculação) no tratamento deste efluente. No processo de eletrofloculação para os custos considerou-se a energia e a massa de alumínio consumido durante o tratamento (23 minutos). Duas opções de fornecedores de alumínio foram consideradas: i) direto de uma fundição (R\$ 15,00/kg) e ii) retalhos de uma indústria metal-mecânica (R\$ 3,00/kg).

Os valores foram extrapolados para 1000 L, considerando os custos obtidos para o tratamento de 1L do efluente sintético.

Tabela 8: Custo dos agentes coagulantes no tratamento de efluentes de laticínio.

Tratamento	Custo em Reais (R\$) por 1000 L de Efluentes
Poli-cloreto de (Al) (concentração 18%)	0,84
Sulfato de (Al em pó) (concentração 100%)	0,97
Eletrocoagulação (placa de alumínio)	2,50* / 0,50 **

* - Custo com eletrodo obtido em uma fundição.

** - Custo com eletrodo obtido de alumínio reciclado.

Em relação aos custos operacionais do tratamento observam-se tendências distintas do processo eletroquímico, em relação aos convencionais, em função do fornecedor do alumínio. Os retalhos de alumínio (na forma de placas) apresentam um custo equivalente a 20% do alumínio fundido.

Neste contexto, o sistema eletroquímico empregando placas de alumínio fundido apresentou um custo de R\$ $2,50/\text{m}^3$ de efluente tratado, ou seja, aproximadamente 2,5 vezes superior ao observado para os tratamentos convencionais (aproximadamente R\$ $1,0/\text{m}^3$). Quando do emprego de alumínio procedente de uma indústria metal-mecânica observa-se uma redução acentuada dos custos do efluente tratado, com R\$ $0,50/\text{m}^3$, o qual corresponde a aproximadamente 50% do custo observado com o tratamento convencional.

Esta tendência, utilizando resíduos de alumínio reciclados (refugo das indústrias metalúrgicas, da montagem de ônibus e caminhões, etc.) obtidos com custo bem inferior, se comparado aos das indústrias que fundem alumínio reciclado viabiliza economicamente o processo de eletrofloculação para o tratamento de efluentes de laticínios, justificando sua utilização no tratamento quando comparado aos processos convencionais. Cabe ressaltar que nos processos convencionais ocorrem gastos contínuos com reagentes adicionais, do contrário, não ocorre com a eletrocoagulação.

Outra vantagem de se empregar o tratamento de eletrofloculação está relacionado com a não utilização de produtos químicos observada nos métodos convencionais, evitando assim a necessidade, em muitos casos, de uma etapa corretiva, após serem adicionados aos efluentes, a qual ocorre na maioria das vezes sem uma análise prévia do efluente, ocasionando frequentemente adições em excesso. COCKE D.L., *et al.*, (2001) descreveram que os produtos químicos podem gerar uma poluição secundária. Do contrário, os agentes coagulantes produzidos através do tratamento de eletrocoagulação evitam a possibilidade destas poluições, causadas por estas substâncias químicas adicionadas em altas concentrações nas águas residuais.

Para fins comparativos é importante destacar a restrita faixa de pH (5 a 8), em que sulfato de alumínio pode atuar, apresentando bons resultados em pH próximo ao neutro (7). Além disto, quando do seu emprego faz-se necessário a existência de um tanque de armazenamento com sistema de agitação constante para mantê-lo homogêneo e em suspensão devido a sua alta concentração (10 a 50%), cujos gastos com energia se equiparam aos consumidos no processo de eletrofloculação.

5.2 – TRATAMENTO DO EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO POR ELETROFLOCULAÇÃO EM MODO CONTÍNUO

Com base nos resultados obtidos na etapa I e na avaliação dos resultados descritos na literatura desenvolveu-se este estudo, baseando-se em um planejamento fatorial 2^3 (Tabela 10) tendo como resposta a eficiência de remoção

de cor, turbidez, DQO e COT, avaliando a evolução densidade de corrente, do pH, condutividade e concentração de alumínio.

A caracterização do efluente sintético utilizado no desenvolvimento deste planejamento experimental (11 ensaios) se encontra na (Tabela 9).

Tabela 9: Caracterização do efluente sintético utilizado para o planejamento experimental (11 ensaios).

Efluentes	Parâmetros						
	Cor (PtmgL ⁻¹)	Turbidez (NTU)	COT (mgL ⁻¹)	DQO (O ₂ mgL ⁻¹)	pH	Condutividade (μ S.cm ⁻¹)	Densidade de Corrente (Am ⁻²)
Sintético	9.400	1.800	1.757	3.719	7,2	1.489	123

*Obtidos no laticínios antes de entrar no sistema de tratamento de efluente.

A figura 10 apresenta uma fotografia do reator em fluxo contínuo com os equipamentos utilizados.

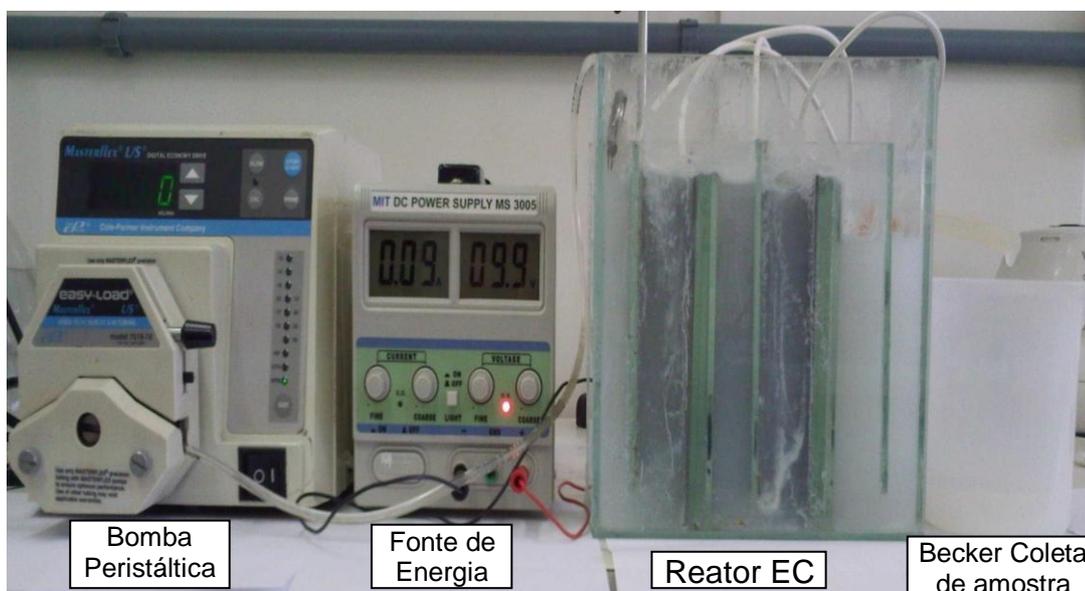


Figura 10: Aparato experimental do reator em fluxo contínuo de eletrocoagulação.

A evolução, em função do tempo operacional, das respostas acompanhadas, remoção de cor, turbidez, DQO e COT, encontram-se apresentadas nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente. Para facilitar a visualização dos resultados, cada resposta foi agrupada em função dos tempos de residência hidráulica (TRH) avaliados neste estudo, 30, 60 e 90 min..

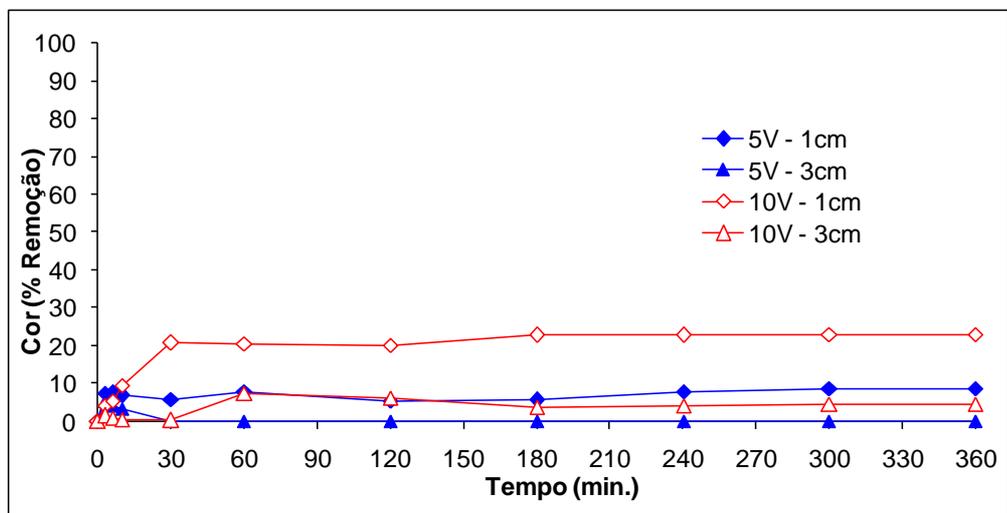
Para todas as respostas acompanhadas, independente da condição experimental (V, DE e TRH), observa-se uma mesma tendência, um aumento da

eficiência com o tempo operacional até atingir um regime estacionário, o qual variou em função do TRH. Para o TRH de 30 min. o regime estacionário é observado em média em aproximadamente 60 min. operacionais. Dependendo da resposta o mesmo se desloca para tempos maiores ou menores. Para os demais TRH (60 e 90 min.) esta condição foi alcançada com aproximadamente 180 min. operacionais.

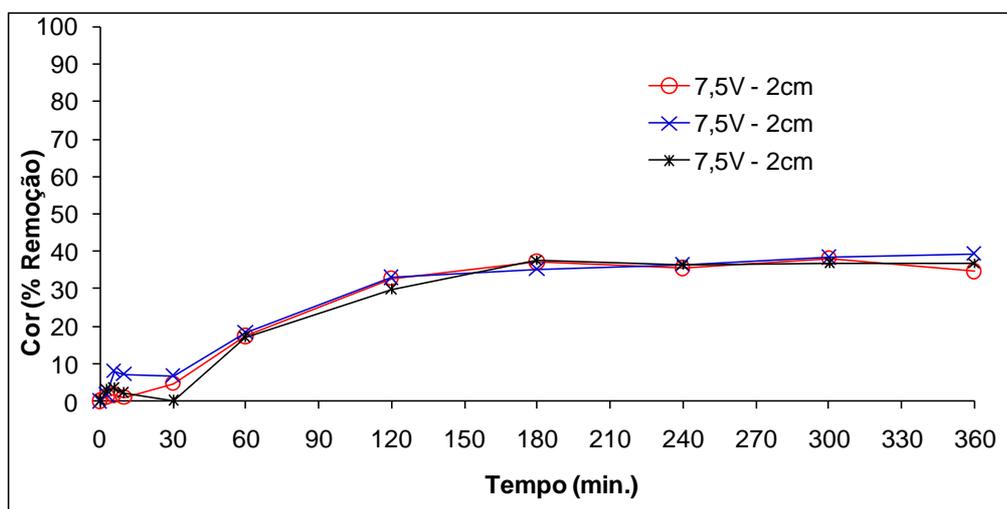
Além disto, para todas as respostas acompanhadas os melhores resultados em eficiência foram observados para a condição empregando 10V e um TRH de 90 min., ou seja, as maiores voltagens e TRH. Considerando a DE, o experimento empregando 1 cm (ensaio 6 – Tabela 10), com remoções de Cor, Turbidez, DQO e COT de 94,0%, 93,4%, 65,1% e 75,6%, respectivamente, em 180 min. operacionais (Tabela 10) foi o que apresentou os melhores resultados.

Corroborando com esta tendência o fato de o ensaio conduzido com a menor voltagem (5V), menor TRH (30 min.) e maior DE (3 cm), ter apresentado os piores resultados entre todas as condições avaliadas. Para o restante das condições experimentais avaliadas, com exceção da resposta DQO no ponto central (7,5 V, 2 cm e TRH 60 min.), às eficiências de remoção para todas as respostas acompanhadas foram inferiores a 50%.

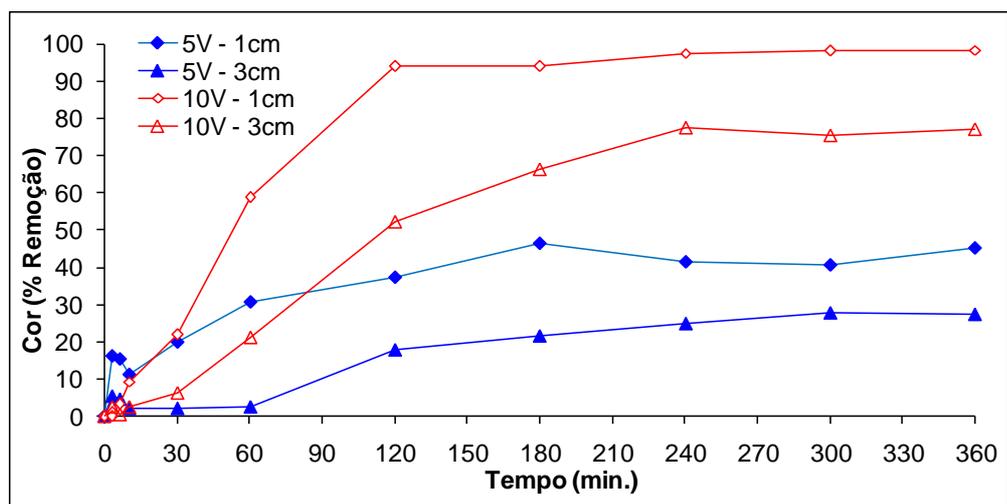
Resultados semelhantes de remoção de Cor, Turbidez e DQO foram descritos por Tchamango *et.al.*, (2010) no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de um efluente sintético de leite (1gL^{-1}). Remoções de cor e turbidez de $\cong 100\%$ foram obtidos em 20 min. operacionais. Uma menor eficiência para a DQO, quando comparada as outras respostas, com 61% de remoção, também foram relatados pelos autores,. Tendência similar, uma menor eficiência de remoção de DQO, também foi relatada por Chen *et. al.*, (2000), no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de efluentes de restaurante. Ambos os autores atribuíram esse comportamento, em relação a DQO, à presença de compostos orgânicos dissolvidos, os quais são de difícil remoção por processos que empregam a coagulação como forma de separação. No caso do efluente de leite, a baixa remoção de DQO foi vinculada a presença de lactose, um carboidrato com elevada solubilidade em água (TCHAMANGO *et al.*, 2010).



(a)

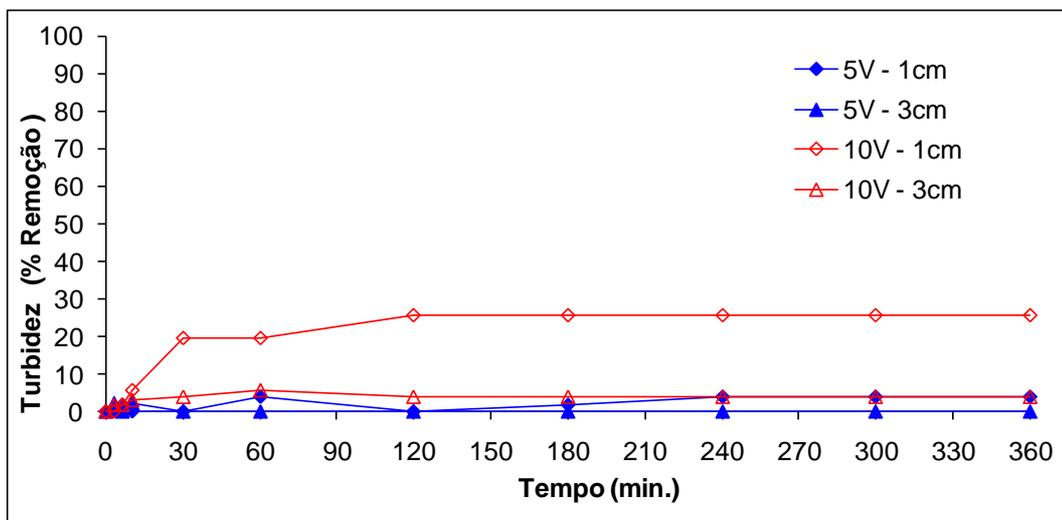


(b)

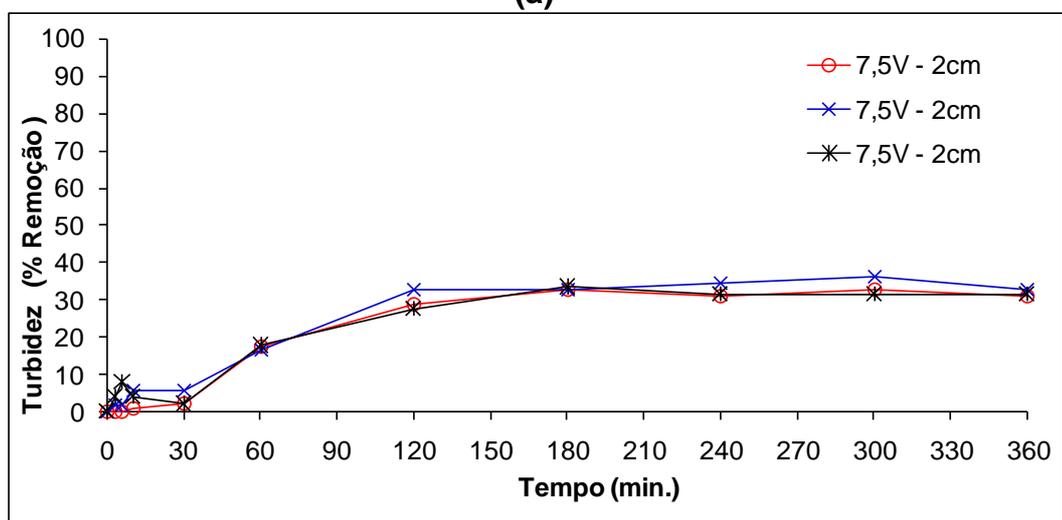


(c)

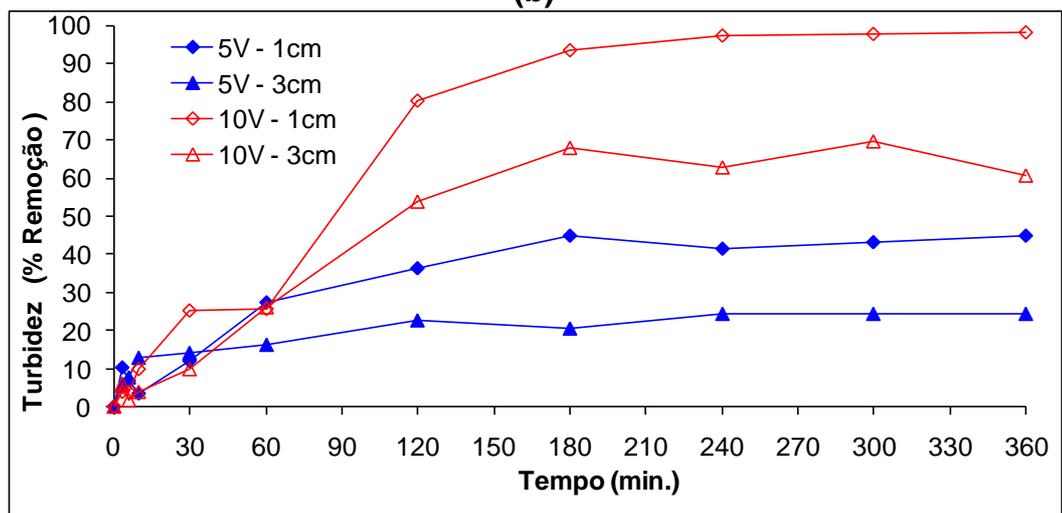
Figura 11: Evolução da remoção de cor com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..



(a)

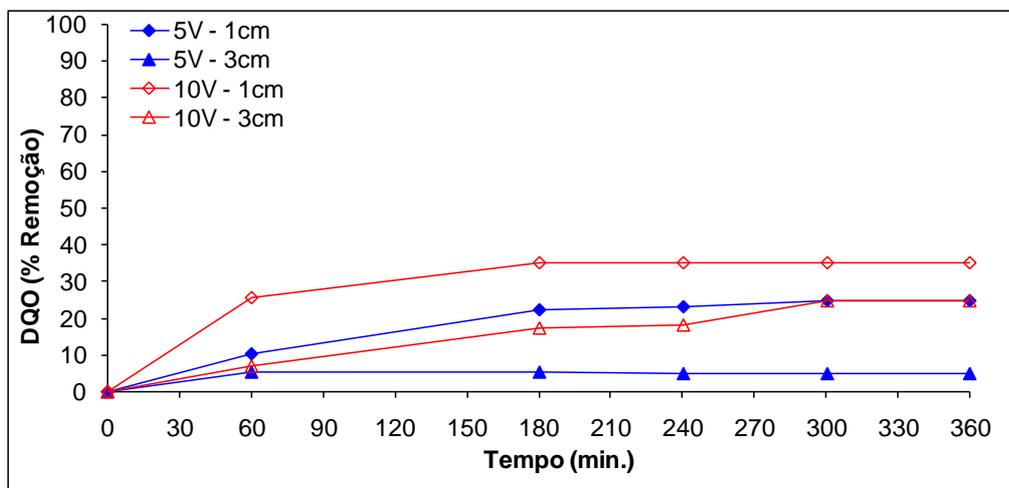


(b)

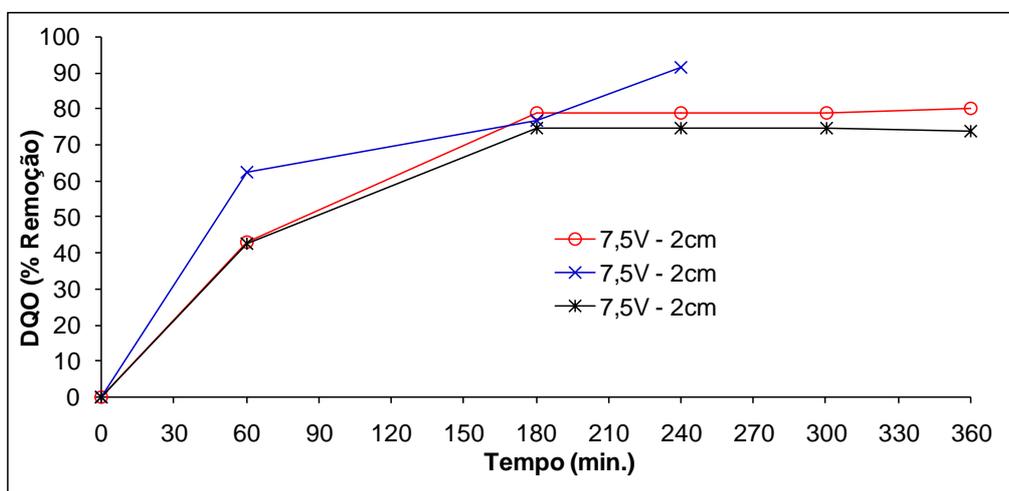


(c)

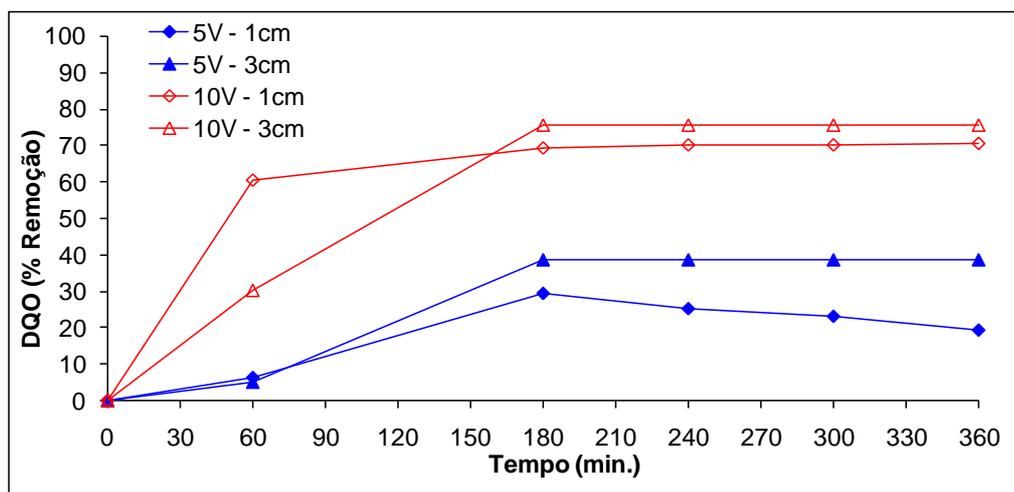
Figura 12: Evolução da remoção de turbidez com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..



(a)

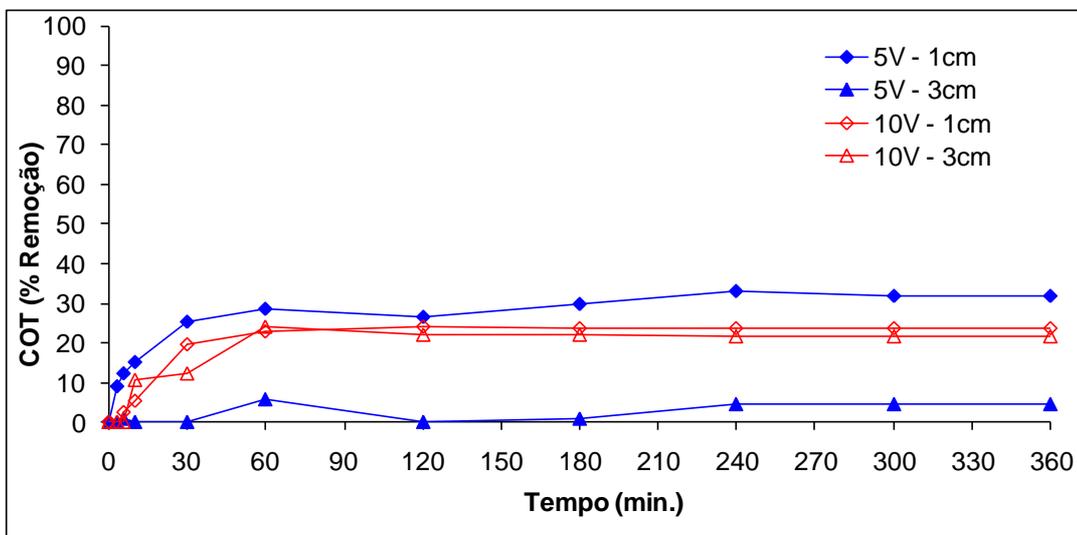


(b)

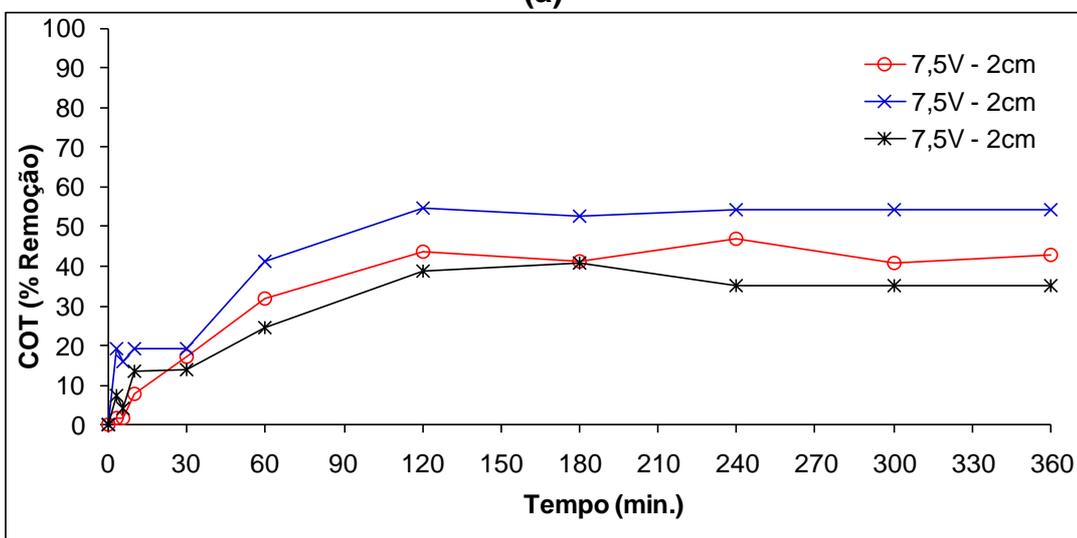


(c)

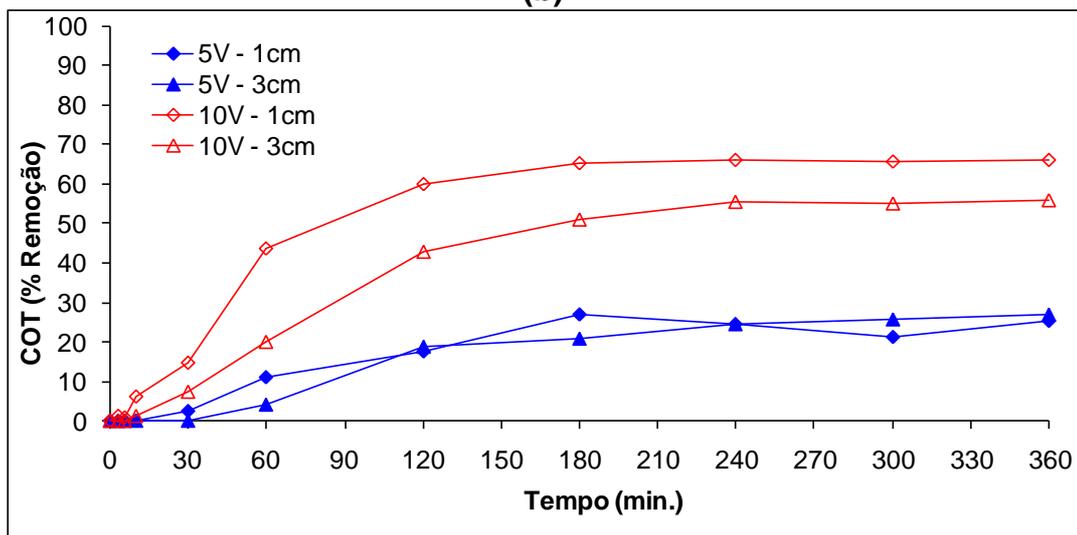
Figura 13: Evolução da remoção de DQO com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..



(a)



(b)



(c)

Figura 14: Evolução da remoção de COT com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..

Segundo Song *et al.*, (2004) uma baixa eficiência de remoção de DQO no tratamento de efluente de curtume (em uma célula de eletrocoagulação) foi atribuída, à insuficiência na quantidade de precipitado formado e, principalmente, à elevada DQO solúvel presente no efluente de curtume.

Inan *et al.*, (2004) observam no tratamento de efluentes de óleo de oliva que o percentual de remoção de DQO depende do tempo de duração do processo tanto para anodo de ferro, quanto de alumínio, embora o ânodo de alumínio apresentasse um melhor desempenho. Em geral, os autores observaram uma tendência crescente de remoção de DQO em função do tempo de retenção. Golder *et al.*, (2005), observaram para o tratamento eletroquímico de resíduos contendo corante azul de metileno que longos tempos operacionais, com altas correntes na célula, conduzem a elevadas eficiências de remoção de DQO.

A remoção de COT, juntamente com o sulfato e sulfito, foram relacionados por Muruganathan *et al.* (2004), principalmente, a remoção de sólidos em suspensão. Nossos resultados, obtidos com um efluente sem sólidos em suspensão, demonstram que a coagulação dos compostos orgânicos dissolvidos também pode conduzir a boas remoções de COT. Outros fatores como a oxidação eletroquímica, adsorção por atração eletrostática ou aprisionamento físico também podem estar envolvidos (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004).

Para uma melhor interpretação dos efeitos das variáveis independentes, [V (voltagem), TRH (tempo de residência hidráulica) e DE (distância entre eletrodos)] sobre as variáveis dependentes, (cor, turbidez, COT e DQO) foi realizado um tratamento estatístico, utilizando o software Statística 6.0, dos resultados obtidos após 180 min. operacionais (início do regime estacionário). As variáveis independentes com seus respectivos níveis avaliadas bem como as eficiências de remoção obtidas com 180 min. operacionais para as respostas: Cor, Turbidez, DQO e COT, encontram-se apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Matriz do planejamento 2^3 (valores codificados e reais) com as respostas em termos de eficiência de remoção de cor, turbidez, COT e DQO.

Ensaio	Variáveis			Eficiência de Remoção (%)			
	Voltagem (V)	DE (cm)	TRH (min.)	COR	TURBIDEZ	COT	DQO
1	-1 (5)	-1 (1)	-1 (30)	5,5	2,0	27,0	10,1
2	-1 (5)	-1 (1)	1 (90)	46,2	44,8	26,4	6,2
3	-1 (5)	1 (3)	-1 (30)	0,0	0,0	0,6	5,3
4	-1 (5)	1 (3)	1 (90)	21,5	20,8	19,9	5,1
5	1 (10)	-1 (1)	-1 (30)	22,7	25,5	23,3	25,7
6	1 (10)	-1 (1)	1 (90)	94,0	93,4	65,1	75,6
7	1 (10)	1 (3)	-1 (30)	3,6	3,9	21,7	70,8
8	1 (10)	1 (3)	1 (90)	66,4	68,0	51,2	30,3
9	0 (7,5)	0 (2)	0 (60)	45,8	32,7	40,7	42,9
10	0 (7,5)	0 (2)	0 (60)	35,2	46,2	37,4	42,6
11	0 (7,5)	0 (2)	0 (60)	37,9	33,3	40,1	37

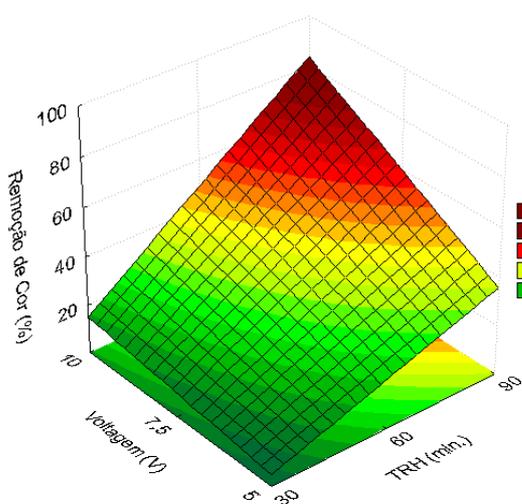
As análises de variâncias (Anexo B) obtidas através do estudo estatístico, validou ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, $p < 0,05$), com uma porcentagem de variação explicada superior a 86 %, os modelos empíricos propostos para a remoção de cor (Equação 10), turbidez (Equação 11) e COT (Equação 12).

$$\text{Remoção de Cor} = 34,9 + 14,6 \times V - 10 \times DE + 24,9 \times TRH + 9,4 \times V \times TRH \quad (10)$$

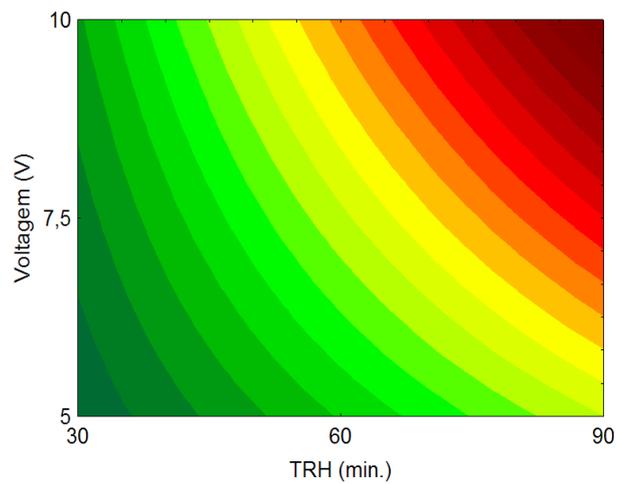
$$\text{Remoção de Turbidez} = 33,2 + 14,8 \times V - 8,5 \times DE + 25,1 \times TRH + 9,2 \times V \times TRH \quad (11)$$

$$\text{Remoção de COT} = 32,1 + 10,8 \times V - 6,2 \times DE + 11,1 \times TRH + 6,5 \times V \times TRH \quad (12)$$

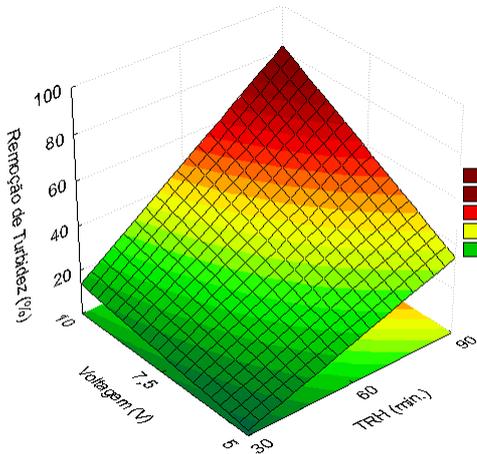
O modelo empírico validado permitiu a construção das superfícies de resposta e das curvas de contorno para Cor, Turbidez e COT (Figura 15), relacionando as variáveis: voltagem (V) e tempo de residência Hidráulico (TRH).



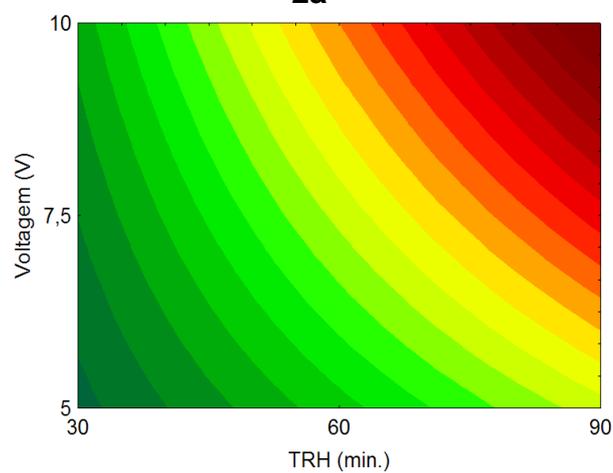
1a



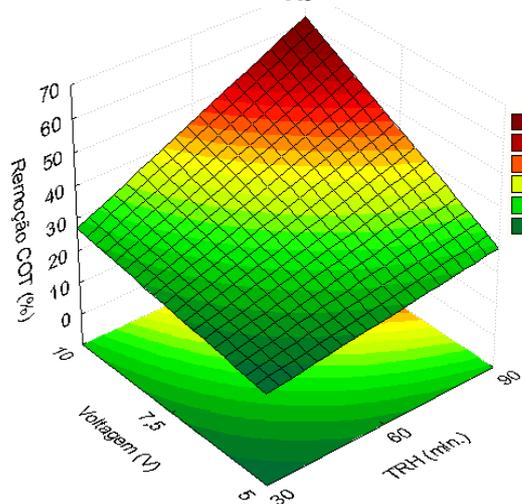
2a



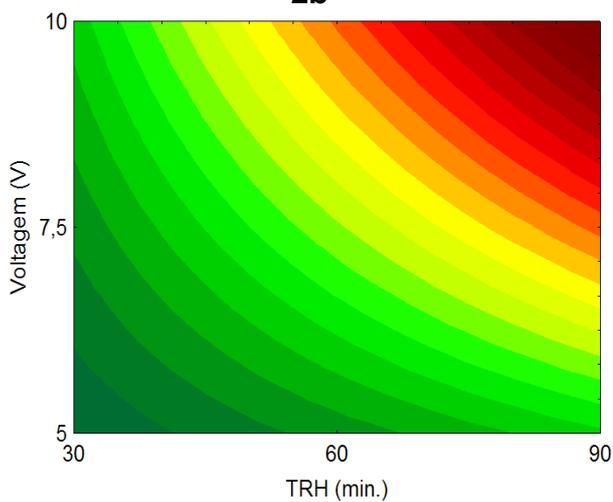
1b



2b



1c



2c

Figura 15: Curvas de contorno (1) e Superfície de resposta (2) para cor (a), turbidez (b) e COT (c).

Pode-se observar a partir das superfícies de resposta e curvas de contorno para as remoções de Cor, Turbidez e COT, em função do TRH e V, que existe uma tendência de incremento nas remoções para maiores valores de V e TRH. Observa-se também que o efeito do TRH é mais pronunciado para as maiores voltagens. Os modelos empíricos obtidos também sugerem que a diminuição da distância entre os eletrodos favorece as remoções.

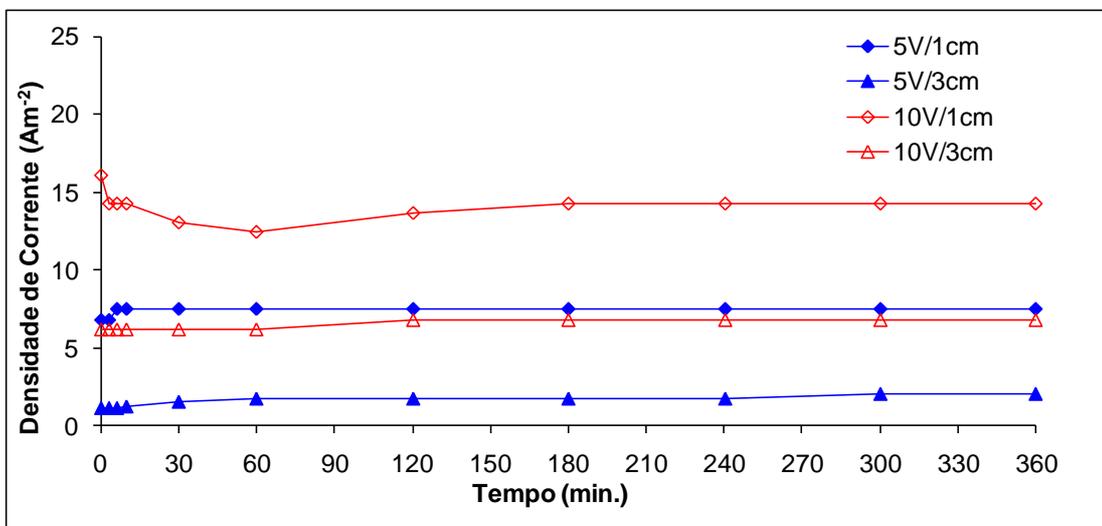
O efeito positivo observado para o TRH foi vinculado a um aumento do tempo de contato entre a matéria orgânica e os compostos coagulantes de alumínio, gerados no decorrer do processo de eletrocoagulação, permitindo uma coagulação mais eficiente, favorecendo a sedimentação ou flotação dos compostos coagulados antes de sua saída do reator, tendo como consequência uma melhora na remoção de cor.

Com relação à voltagem, seu aumento favorece a lixiviação do alumínio (o agente floculante) para o meio, conduzindo a um aumento nas remoções de cor, turbidez e COT. Os modelos também mostram que as remoções são mais dependentes do tempo de residência do que da voltagem e da distância entre os eletrodos.

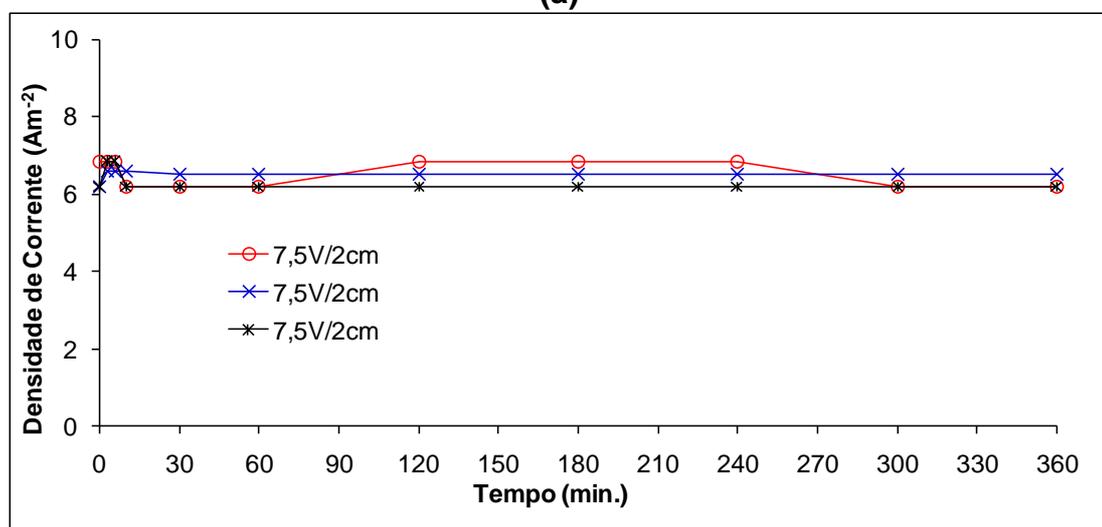
Para a DQO, o modelo empírico não foi estatisticamente validado. No entanto, os resultados apresentados na Tabela 10 mostram uma melhora na eficiência para a remoção de DQO com o aumento da voltagem e do TRH e com a diminuição da DE, demonstram um efeito positivo da voltagem e do TRH e um efeito negativo da DE em relação a esta resposta.

Outros parâmetros que influenciam na eficiência do processo eletroquímico e são diretamente afetados pelas variáveis estudadas, principalmente a voltagem e a DE são a densidade de corrente a condutividade e o pH do meio. De acordo com Adhoum *et al.* (2004) a densidade de corrente na célula é um dos parâmetros mais importantes para controlar a taxa de reação nos processos eletroquímicos, estando ela diretamente relacionada com a voltagem e a distância entre eletrodos aplicadas.

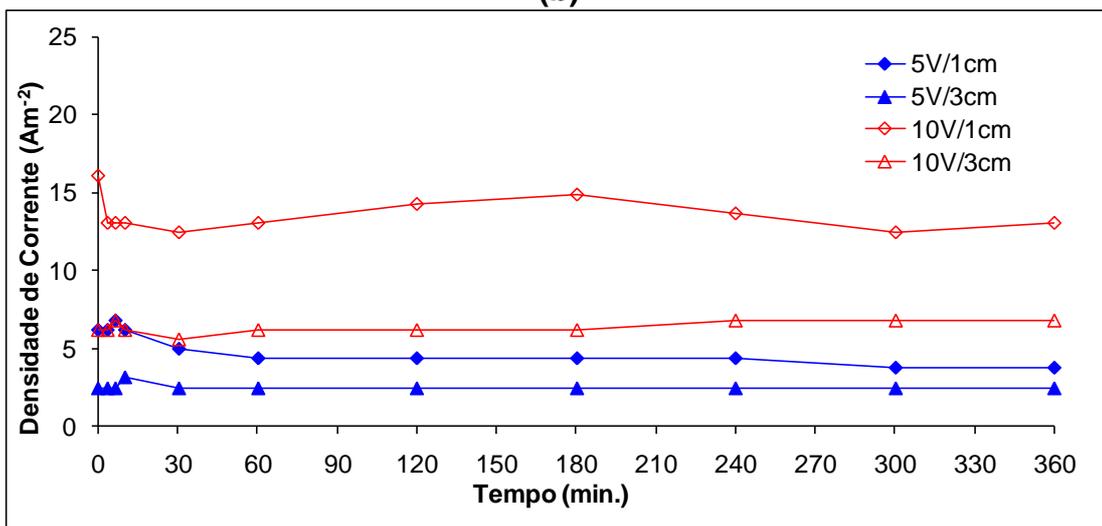
O comportamento da densidade de corrente em função do tempo operacional, para todas as condições avaliadas encontram-se apresentadas na Figura 16.



(a)



(b)



(c)

Figura 16: Comportamento da densidade de corrente com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..

Pode-se observar que houve pouca variação na densidade de corrente com o tempo operacional em cada condição, obtendo-se o estado estacionário após os 60 min.. No entanto, verifica-se uma diferença acentuada de densidade de corrente entre as condições avaliadas, com o tempo operacional. Os ensaios empregando a maior voltagem (10V) com a menor DE (1 cm) foram os que apresentaram as maiores densidades de corrente ($>14,3 \text{ Am}^{-2}$), independentemente do TRH. Coerente com esta tendência, a menor densidade de corrente, com $2,5 \text{ A.m}^{-2}$, foi observada para o ensaio conduzido empregando a menor voltagem (5V) e a maior DE (3 cm).

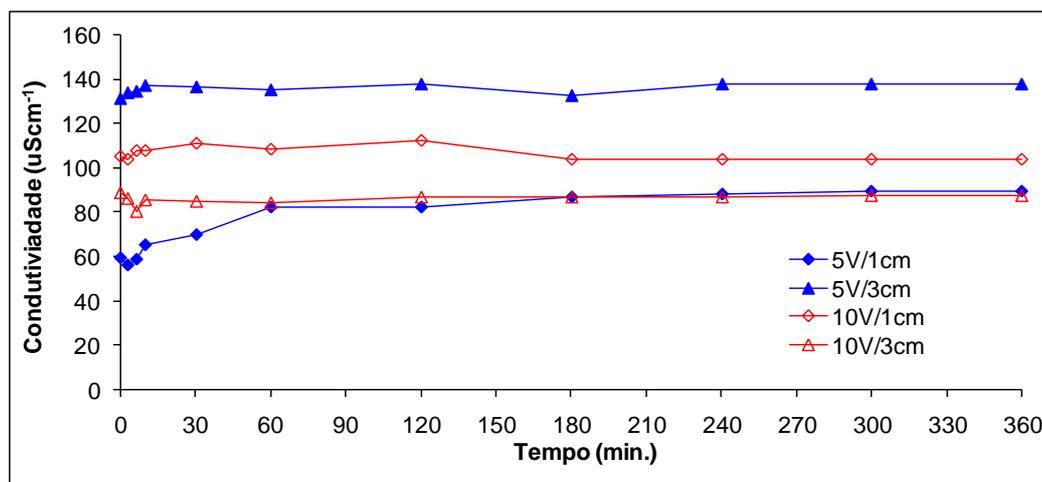
O aumento da voltagem proporciona um aumento da quantidade de metal oxidado ($\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$), resultando em uma maior quantidade de flocos de hidróxido para a remoção de poluentes, proporcionando além de uma melhora na eficiência do processo, uma redução no tempo operacional (Carmona *et al.*, 2006, Ketkar *et al.*, 1991). Uma diminuição do tempo também foi observada por Chen *et al.* (2002), no tratamento eletroquímico de uma emulsão óleo-água, quando a densidade de corrente foi aumentada.

Para a remoção de cor e turbidez, dentre os dois ensaios conduzidos empregando 10V e DE de 1 cm, o conduzido com um TRH de 90 min., com 95% de remoção, apresentou uma eficiência $\cong 4$ vezes superior a observada para o ensaio conduzido empregando um TRH de 30 min. (25% de remoção), destacando o efeito. Estes resultados sugerem que não basta proporcionar uma eficiente lixiviação do alumínio responsável pela formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, que atua como um coagulante (Chen *et al.*, 2000, VIK, *et al.* 1984), Concomitantemente, devemos proporcionar um tempo suficiente para que ocorra a floculação da matéria orgânica, bem como sua separação da fase líquida por flotação ou decantação.

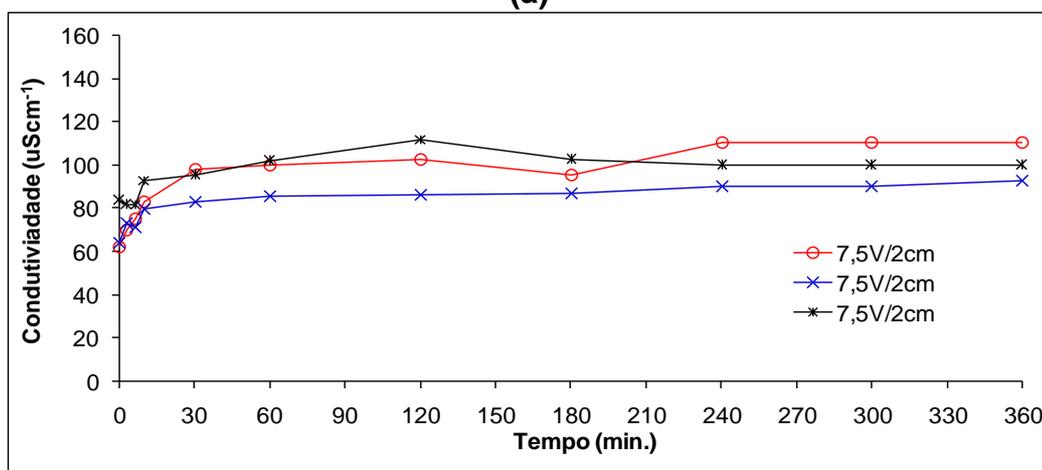
Corroborando com esta tendência o fato de que as maiores eficiências de remoção terem sido observadas para os ensaios com as maiores voltagem (10 V) e TRH (90 min.), independentemente da DE (1 ou 3 cm).

Estes resultados nos permitem complementar as conclusões descritas por Adhoum *et al.* (2004) para um processo em batelada, de que a densidade de corrente na célula é o parâmetro mais importantes em um processo eletroquímico. Quando o processo for conduzido em fluxo contínuo, além da densidade de corrente, devemos também considerar o tempo de residência hidráulica (TRH).

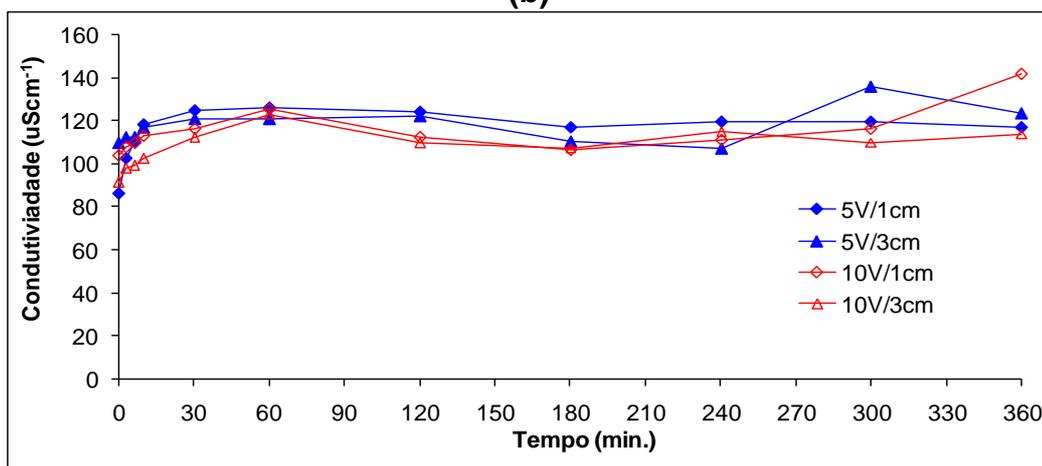
A condutividade do sistema é outro parâmetro que pode influenciar na eficiência do processo, bem como na densidade de corrente (ADHOUM *et al.* 2004). O comportamento da condutividade no efluente tratado com o tempo operacional do processo é apresentada na Figura 17.



(a)



(b)



(c)

Figura 17: Comportamento da condutividade com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30min., (b) 60 min. e (c) 90 min..

Os ensaios que apresentaram as maiores condutividades foram os conduzidos empregando os maiores TRH. Sendo a condutividade um parâmetro que varia proporcionalmente com a concentração de íons em solução (LEVENSPIEL, 2000), ao aumentarmos o TRH, ou seja, do tempo de contato do efluente com os eletrodos, estamos favorecendo o aumento da concentração de íons alumínio, lixiviados dos eletrodos, no efluente, e conseqüentemente na condutividade do mesmo.

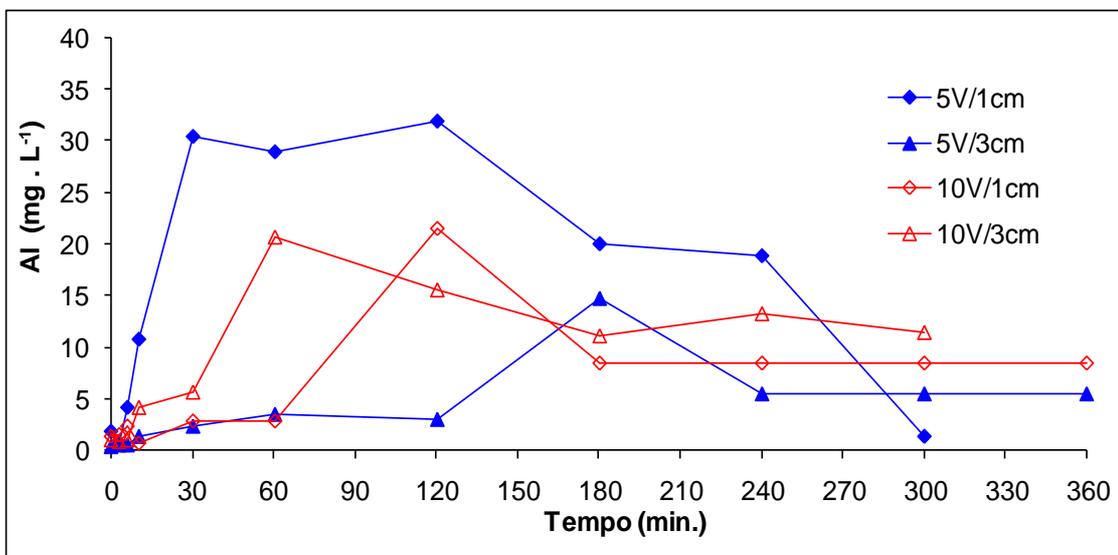
Para o parâmetro pH, independentemente da condição avaliada, houve um aumento progressivo do pH inicial (6,0), apresentando após 60 minutos de operação pHs entre 7,8 e 9,2, mantendo-se constante até o final do ensaio. Este comportamento foi semelhante ao observado por outros autores (KOBAYA *et al.* 2006b, KANNAN *et al.*, 2006, VIK, *et al.*, 1984).

Esta variação do pH inicial da solução depende do material do eletrodo, do material adsorvente e do pH inicial do efluente. Vik, *et al.* (1984) atribuem o aumento do pH ao excesso de íons hidroxilas produzidos no cátodo e pela liberação de OH⁻, devido à ocorrência de uma troca parcial de íons Cl⁻, pelos OH⁻, no Al(OH)₃. Esse mesmo efeito é relatado por Kannan *et al.*, (2006). Em pH elevado, os íons Al³⁺ precipitam como Al(OH)₃ e atuam como um coagulante.

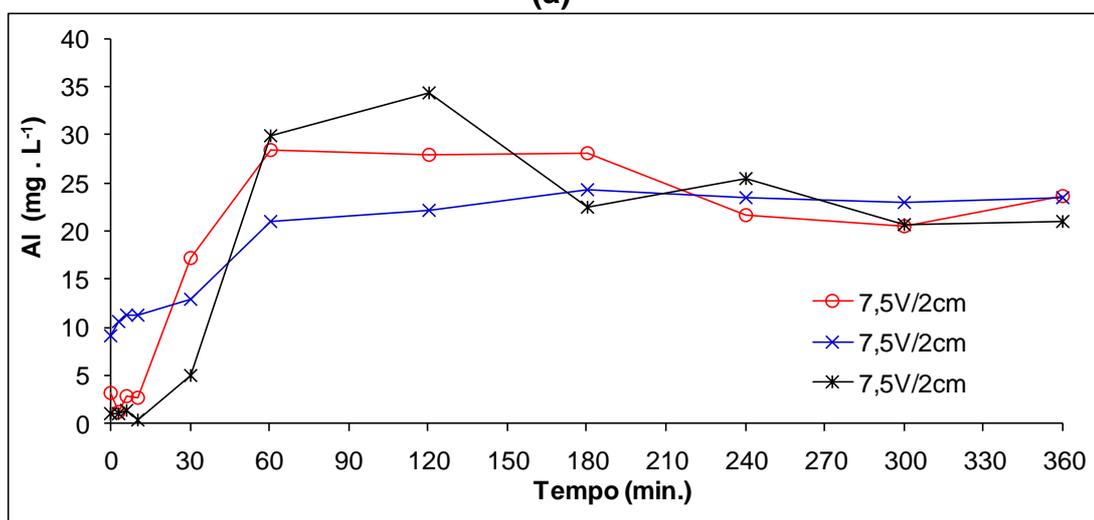
Em relação a condutividade e ao pH, os resultados aqui apresentados não nos permitem uma co-relação efetiva com a eficiência do processo.

No entanto, a condutividade, por influenciar diretamente na densidade de corrente, pois seu aumento facilita a transferência de elétrons, ou seja, na lixiviação do alumínio, e o pH, por interferir na formação dos flocos (floculação), mais precisamente no equilíbrio entre as formas solúveis (Al³⁺_(aq), [Al(OH)]²⁺_(aq), [Al(OH)₂]⁺_(aq), [Al(OH)₄]⁻_(aq)) e insolúvel (Al(OH)_{3(s)}) do alumínio (LIN e CHEN, 1997, CAN *et al.*, 2003, KHEMIS *et al.*, 2006; GOMES *et al.*, 2007; CARRIER *et al.*, 2007, CHEN, 2004), ambos parâmetros serão avaliados mais detalhadamente em um estudo independente, descrito a seguir (item 5.3).

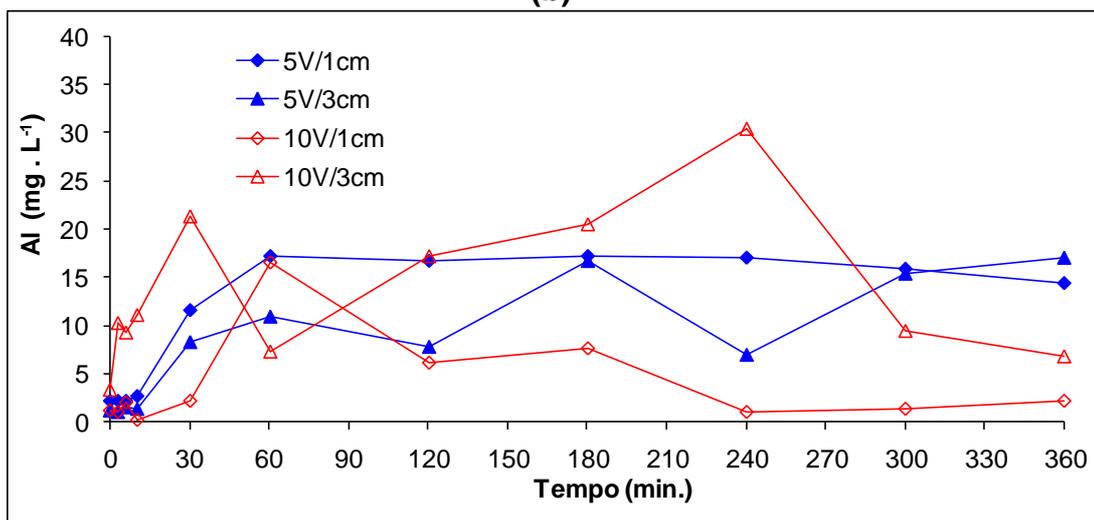
A variação do teor de alumínio residual no efluente tratado em função do tempo operacional, para todas as condições avaliadas, encontram-se apresentadas na Figura 18.



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Evolução da concentração de alumínio residual com o tempo operacional para os tempos de residência hidráulica (a) 30 min., (b) 60 min. e (c) 90 min..

Pode-se observar que os ensaios apresentaram um comportamento semelhante para a evolução da concentração de alumínio residual do efluente tratado com o tempo operacional. Observa-se um aumento inicial até a obtenção de um máximo em 60 min., seguido de uma redução da concentração do alumínio. Estes resultados de aumento e variações na concentração de alumínio solúvel no efluente após tratamento com eletrofloculação também são descritos por outros autores. Bensadok *et al.*, (2011) observaram um aumento no teor de alumínio residual 3,5 para 13 mgL⁻¹ com a evolução do tempo operacional de 1 para 5 min.. Para nosso estudo, os teores de alumínio residual no efluente tratado, após 180 min. operacionais variaram entre 5 e 30 mgL⁻¹. Cabe destacar que a menor concentração de Al foi observada para a condição experimental (10V, DE = 1 cm e TRH 90 min.) que apresentou as melhores eficiências de remoção, indicando que o mesmo esta coagulando/floculando eficientemente, na forma de Al(OH)_{3(S)}.

Para fins comparativos serão apresentados resumidamente na Tabela 11 os resultados de eficiência de remoção de cor Turbidez, DQO e COT, bem como, os valores reais de cor, turbidez, DQO e COT, analisados no efluente bruto e no efluente tratado, para a condição que apresentou as melhores eficiências de remoções (10 V, DE 1 cm e TRH 90 min.).

Tabela 11: Resultados obtidos pelo processo de eletrofloculação para a melhor condição obtida do planejamento experimental.

t (minutos)	Variáveis							
	Remoção COR		Remoção TURBIDEZ		Remoção COT		Remoção DQO	
	Pt mgL ^{-1*}	(%)	NTU**	(%)	mgL ⁻¹	(%)	O ₂ mgL ⁻¹	(%)
0	9.250	0	1.275	0	1.076	0	2.169	0
60	3.825	58,6	948	25,7	604	44,0	856	60,5
180	550	94,1	84	93,4	374	65,0	669	69,1
360	150	98,4	22	98,3	364	66,0	637	70,6

* mg Pt/L

** Unidades Nefelométricas de Turbidez

Observa-se com 360 minutos operacionais que as elevadas eficiências de remoção de cor, turbidez, COT e DQO (98%, 98%, 66% e 71%, respectivamente) foram obtidas empregando um efluente com elevada presença de carga orgânica, fato este que ressalta a importância dos resultados obtidos. Devido a elevada eficiência de remoção de cor, turbidez, COT e DQO, este efluente poderia ser conduzido a um tratamento aeróbio ou anaeróbio, para reduzir a carga orgânica solúvel, melhorando suas características, antes do lançamento no corpo receptor.

A Figura 19 apresenta o aspecto visual das amostras coletadas com diferentes tempos operacionais, para a condição experimental acima mencionada. Pode-se visualizar que o tratamento de eletrocoagulação/eletroflotação pode levar a mudanças expressivas na turbidez do efluente sintético de laticínio após 180 min. de operação em regime transiente, mantendo-se o aspecto do efluente tratado após esse tempo, indicando que o sistema atingiu o estado estacionário.

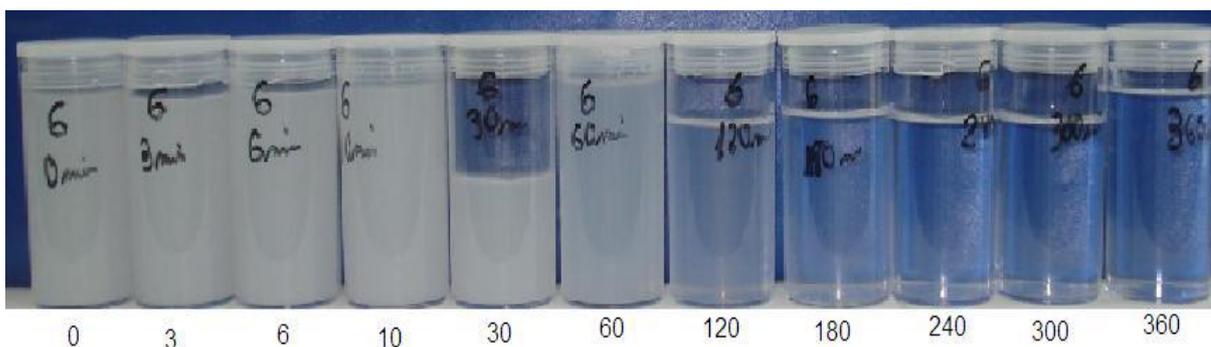


Figura 19: Aspecto do efluente de laticínio com o tempo de operação do sistema na condição: 10 V, distância entre eletrodos 1 cm e TRH 90 min..

A Figura 20 apresenta a ampliação, utilizando um microscópio ótico, das placas de alumínio empregadas como anodo no ensaio de eletrofloculação, após o tratamento do efluente por 360 min. (para a condição otimizada: voltagem = 10 V, DE = 1 cm e TRH = 90 min.

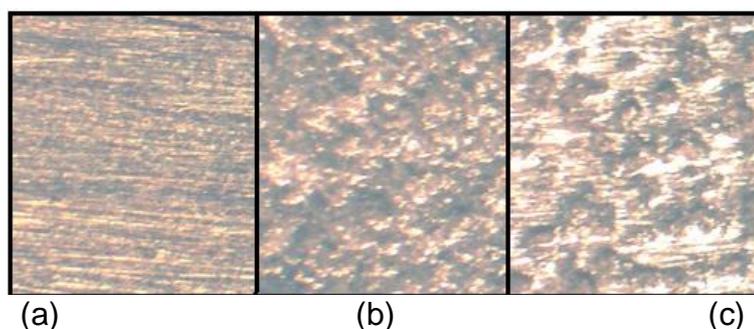


Figura 20: Visualização das alterações superficiais no eletrodo de alumínio (anodo) após utilização deste por 360 min. na condição: 10 V, DE 1 cm e TRH 90 min. TRH. (a) placa sem o tratamento de eletrocoagulação, (b) placa após o ensaio ampliada 20 vezes, c) placa após o ensaio. Ampliação de 50 vezes.

Pode-se observar a formação de orifícios nas placas após o tratamento de eletrofloculação, caracterizando a corrosão e o desgaste destas pela lixiviação de alumínio para o efluente. É interessante notar que o desgaste foi homogêneo por toda a placa, não havendo pontos de passivação aparente.

5.3 – EFEITO DO pH E DA CONDUTIVIDADE INICIAL DO EFLUENTE SINTÉTICO NO DESEMPENHO DO PROCESSO

O pH e a condutividade são parâmetros que também interferem na eficiência do processo eletroquímico. O primeiro mais especificamente sobre a formação do floco, gerado pela precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, e o segundo na densidade da corrente (CHEN *et al.*, 2000). Neste contexto optou-se por investigar os efeitos destas variáveis sobre a eficiência do processo.

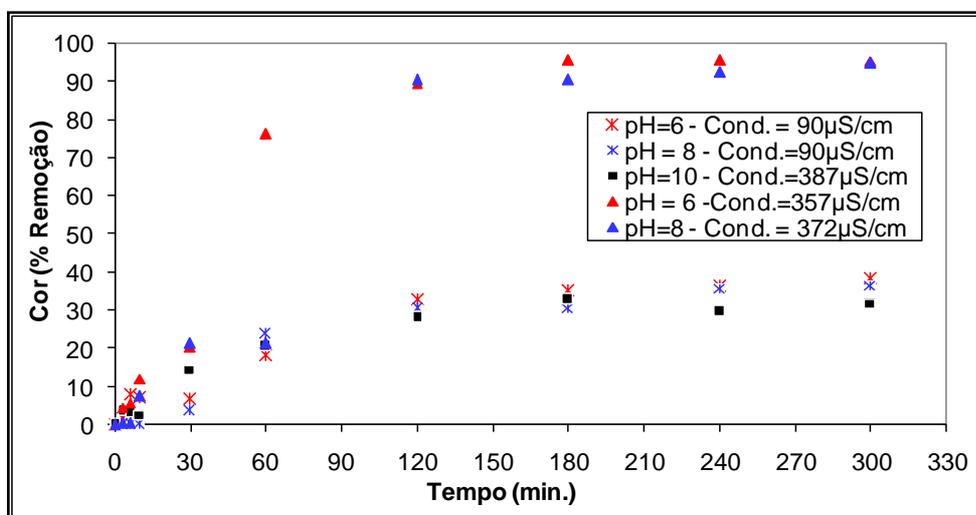
A condição experimental (V, DE e TRH) selecionado para este estudo foi a do ponto central do planejamento 2^3 (7,5 V, DE de 2 cm e TRH e 60 min.), uma vez que a mesma apresentou uma eficiência intermediária entre as demais condições, permitindo assim, avaliar possíveis ganhos em eficiência, associados a variação do pH e da condutividade, com uma maior margem de segurança do que seria observado na condição otimizada, a qual apresentou, por ex. $\cong 100\%$ de remoção de cor e turbidez.

A faixa de pH escolhida para o estudo foi entre 6 e 10 e a da condutividade entre 90 para $360 \mu\text{Scm}^{-1}$. Os valores para a condutividade foram escolhidos em função das condutividades apresentadas pelo efluente sintético bruto ($90 \mu\text{Scm}^{-1}$) e após corrigido seu pH a 10 (μScm^{-1}), mediante adição de $\text{NaOH } 0,1 \text{ molL}^{-1}$.

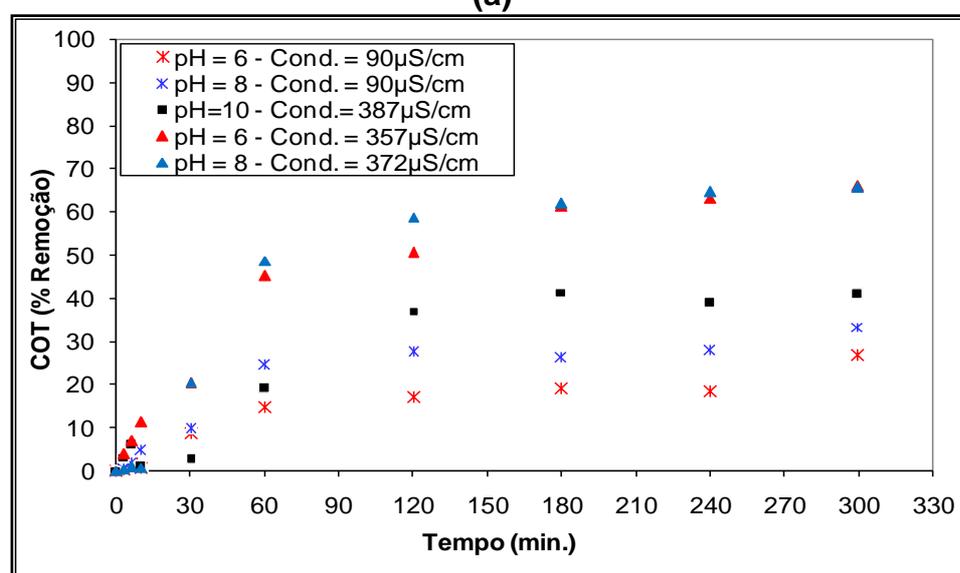
O pH inicial do efluente sintético (6, 8 e 10) e a condutividade inicial (90 a $360 \mu\text{Scm}^{-1}$) foram variados de maneira independente. A caracterização dos efluentes sintéticos utilizados no desenvolvimento desta etapa se encontra apresentados na tabela do Anexo C.

A Figura 21 apresenta a evolução da eficiência de remoção de Cor, COT e DQO para as cinco condições avaliadas. Os resultados para turbidez não estão apresentados devido a sua similaridade, em tendência e valores, com os obtidos para a Cor.

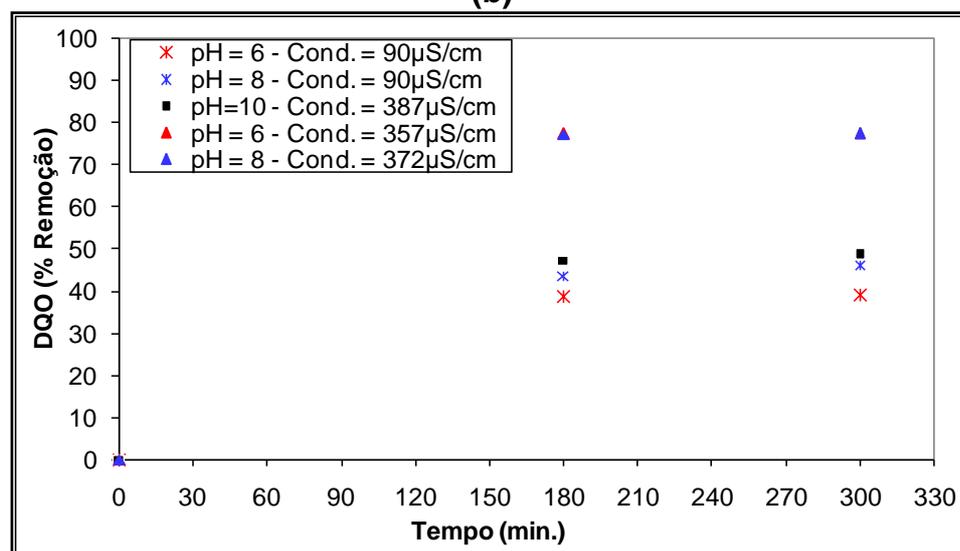
Independente da condição experimental observa-se um aumento da eficiência de remoção para todas as respostas avaliadas, em função do tempo, até 180 minutos operacional. Após este período o sistema apresentou-se em regime estacionário.



(a)



(b)



(c)

Figura 21: Eficiência de remoção de cor (a), COT (b) e DQO (c) em função do pH e da condutividade inicial.

Independente da resposta avaliada (Cor, COT ou DQO), os melhores resultados, com remoções de cor, turbidez, COT e DQO de $\cong 96\%$, 96% , 61% e 77% , respectivamente em 180 minutos operacionais (Tabela 12), forma obtidos para as condições com pHs 6 e 8 e condutividade de $\cong 360 \mu\text{Scm}^{-1}$. Ambas as condições apresentaram eficiências de remoções de Cor, COT e DQO, superiores há aproximadamente 60% , 40% e 40% , respectivamente, em relação as demais condições avaliadas (Tabela 12). Os resultados demonstram que tanto o pH quanto a condutividade interferem na eficiência do processo e que esta está diretamente relacionada com a densidade de corrente (Figura 22).

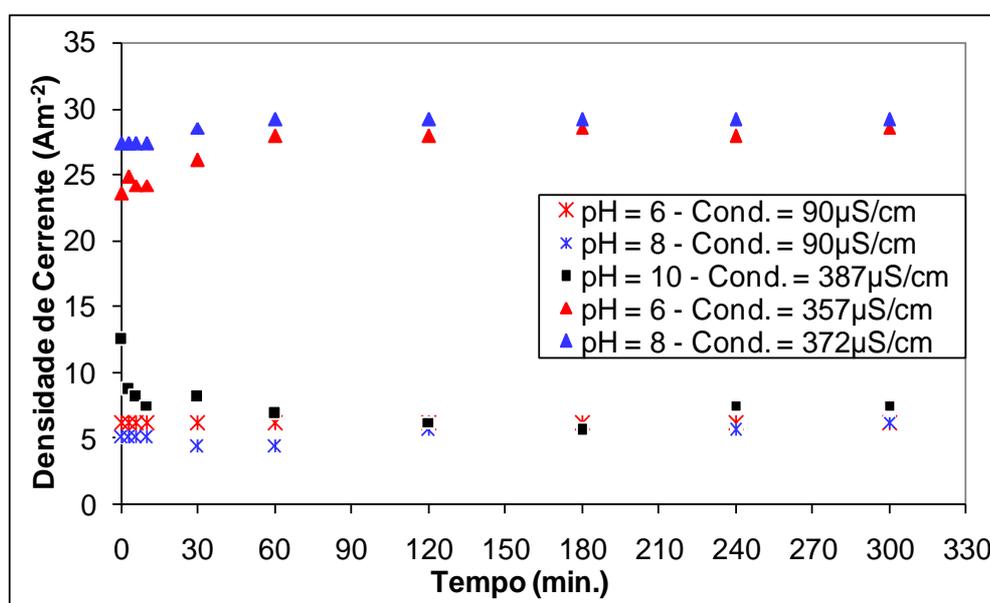


Figura 22: Evolução da densidade de corrente com o tempo operacional.

A tendência de densidade de corrente observada entre as condições experimentais avaliadas (Figura 22) é a mesma que a observada para as resposta Cor, COT e DQO, ou seja, as maiores densidades de corrente, com aproximadamente 25 Am^{-2} , são observadas para os ensaios conduzidos empregando pHs 6 e 8 e condutividade de $\cong 360 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Apesar das diferenças observadas verificou-se que após um período transiente de 60 minutos, a densidade de corrente (Figura 22) se mantém

constante ao longo de todo o ensaio, sugerindo que não ocorre passivação dos eletrodos.

Valores similares de densidade de corrente versus eficiência foram relatados por Tir M. e Moulai-Mostefa N., (2008), utilizando o processo de eletrofloculação, em modo batelada, no tratamento de águas residuais oleosas. Os autores observaram que uma densidade de corrente de 25 Am^{-2} foi suficiente para uma máxima eficiência de remoção de turbidez (99%).

O aumento da condutividade atua como um facilitador no fluxo de elétrons, diminuindo a resistência do meio, proporcionando um aumento na densidade de corrente elétrica (Figura 22) e com isso aumentando a lixiviação de alumínio das placas para o meio reacional e conseqüentemente na eficiência do processo (CHEN *et al.*, 2000).

No entanto, o efeito da condutividade sobre a densidade da corrente, como demonstram os resultados apresentados da Figura 22, mais precisamente no experimento conduzido empregando $\text{pH} = 10$, pode ser suprimido pelo pH . O pH atua interferindo na formação do flocos, o qual apresenta uma elevada eficiência de formação do $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, responsável pela floculação, em pH próximo ao neutro, entre 6 e 8. Em pH s muito elevados, como em $\text{pH}=10$, a tendência é a formação de espécies solúveis de $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$, não responsáveis pela floculação. Corrobora com esta afirmação o elevado teor de alumínio residual (27 mgL^{-1}), o maior entre todas as condições avaliadas, observado no efluente tratado para a condição experimental conduzida em $\text{pH} = 10$ (Tabela 12). Cabe ressaltar que esta condição não apresentou elevada eficiência de remoção se comparada as outras condições.

A baixa densidade de corrente ($\cong 7 \text{ Am}^{-2}$), menor do que o esperado devido a elevada condutividade ($387 \mu\text{Scm}^{-1}$), observada para o ensaio conduzido em $\text{pH} = 10$ foi vinculada a não utilização do eletrólito NaCl para correção da condutividade, uma vez que a própria correção do pH a 10 com NaOH já proporcionou a condutividade necessária para o ensaio, a qual esta vinculada a os íons $\text{Na}^+_{(aq)}$ e $\text{OH}^-_{(aq)}$. Neste caso, o alumínio lixiviado dos eletrodos tende a se complexar com os íons hidroxila livres (procedente da correção do pH com NaOH , na forma de $[\text{Al(OH)}_4]^-$, reduzindo a condutividade do meio (Figura 23) e conseqüentemente, a densidade de corrente e a eficiência do processo.

Tabela 12: Eficiência de remoção de cor, turbidez, COT e DQO para as condições estudadas e concentração de alumínio.

Condição		Eficiência de Remoção (%)										Al ³⁺ (mg.L ⁻¹)		
		COR (Pt mgL ⁻¹)		TURBIDEZ (NTU)		COT (mgL ⁻¹)		DQO (mgL ⁻¹)		Tempo (min.)	(%)			
		Tempo (min.)	(%)	Tempo (min.)	(%)	Tempo (min.)	(%)	Tempo (min.)	(%)					
pH	Cond.	0	180	0	180	0	180	0	180	0	180			
6	90	10.300	6.675	35	1.375	925	33	1.090	884	19	2.200	559	38	20
8	90	10.175	7.050	31	1.400	975	30	1.098	812	26	2.294	1.294	44	13
10	387	9.250	6.200	33	1.250	.000	20	1.019	598	42	2.386	1.872	47	27
6	357	8.425	363	96	1.250	49	96	937	363	61	2.231	503	77	6
8	372	9.750	925	91	1.275	114	91	955	364	62	2.419	548	77	5

Para os outros dois ensaios com condutividade de $\cong 360 \mu\text{Scm}^{-1}$, a mesma foi corrigida mediante a adição do eletrólito NaCl. Nestes casos, o alumínio lixiviado dos eletrodos contribui efetivamente com o aumento da condutividade (Figura 23), a qual esta diretamente relacionada com a densidade de corrente e, conseqüentemente, com a eficiência do processo. Além disto, em pHs entre 6 e 8, a maior parte do alumínio lixiviado irá conduzir efetivamente a formação do floco, uma vez que neste pH ocorre a formação do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Corroborando com estes resultados os baixos teores de alumínio residual (5 e 6 mgL^{-1}) observado no efluente tratado nas duas condições acima mencionadas.

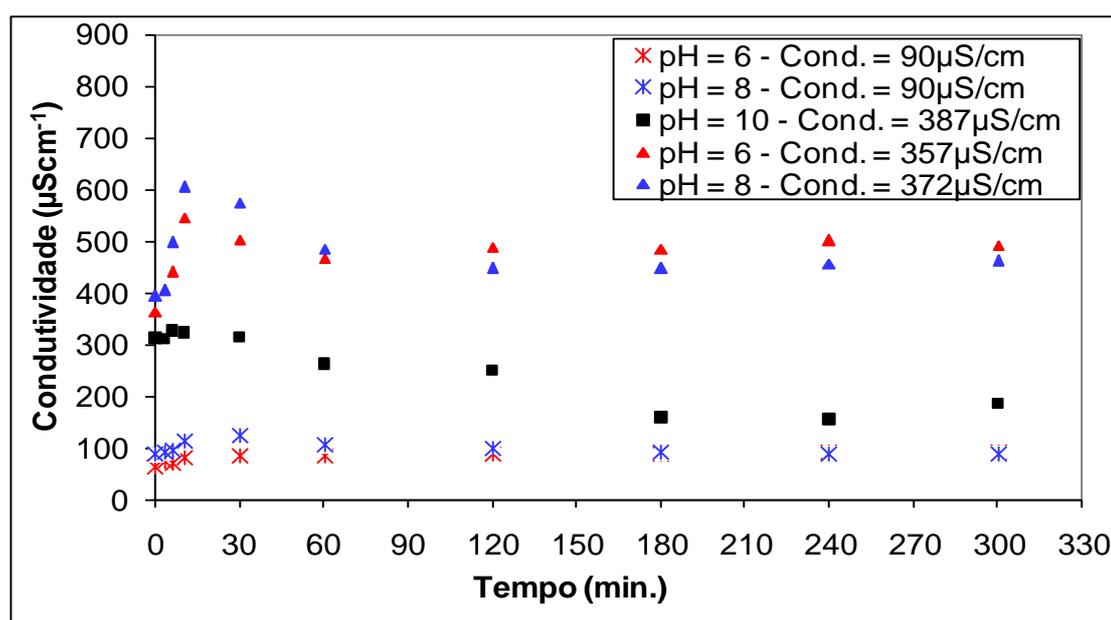


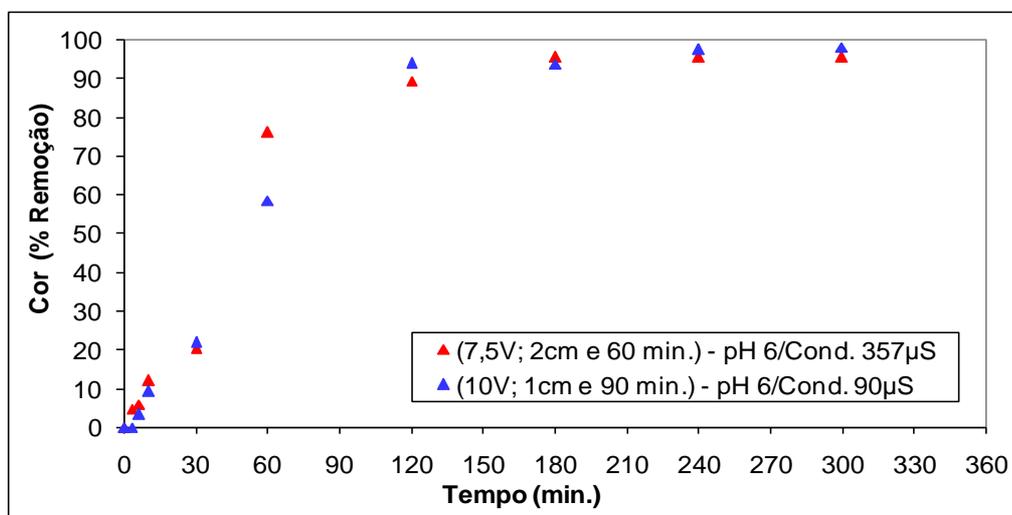
Figura 23: Evolução da remoção da condutividade do efluente com o tempo operacional para diferentes condições de pH e condutividade iniciais. $V = 7,5 \text{ V}$, $DE = 2 \text{ cm}$, $TRH = 60 \text{ min.}$.

O aumento da eficiência do processo em função da condutividade foi relatado por outros autores. O aumento da condutividade é de fundamental importância para o desenvolvimento do tratamento de eletrofloculação e desta forma é imprescindível realizar estudos variando a condutividade do efluente utilizando um eletrólito, como por exemplo, o NaCl. A adição do sal tem como consequência um aumento da produção de coagulante e um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica, pois o aumento da condutividade do efluente reduz o consumo de energia devido à utilização de baixas voltagens no processo de eletrofloculação (WONG *et al.*, 2002; DONINI *et al.*, 1994; JIA QIAN, 1988).

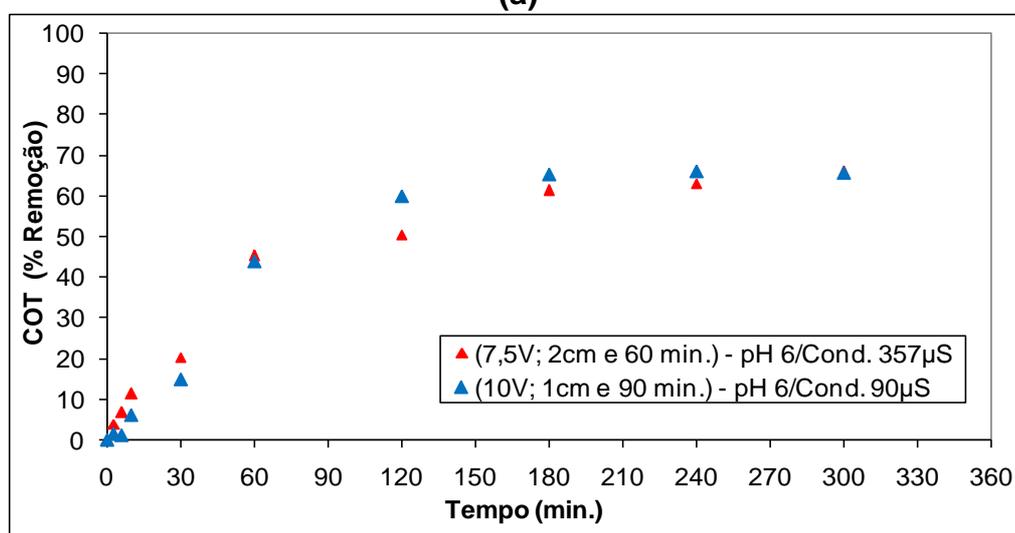
Xu e Zhu (2004) avaliaram o efeito da condutividade na eficiência do tratamento de um efluente de restaurante em relação a remoção de Cor, DQO e óleos e graxas. Os autores observaram efeitos positivos da condutividade até valores de $300 \mu\text{Scm}^{-1}$, acima deste valor, até $3500 \mu\text{Scm}^{-1}$, o aumento da condutividade não proporcionou melhoras na eficiência do processo. Os mesmos descreveram que a necessidade da corrente elétrica e da voltagem para a eletrólise são inversamente proporcionais à condutividade, ou seja, com o aumento da condutividade entre os eletrodos, ocorre uma diminuição rápida da voltagem requerida, reduzindo a necessidade de energia.

Esta descrição é importante, pois com o aumento da condutividade pode-se reduzir os custos de tratamento com eletrofloculação, principalmente, no consumo de energia, devido a redução da voltagem requerida e também no tempo de residência hidráulica.

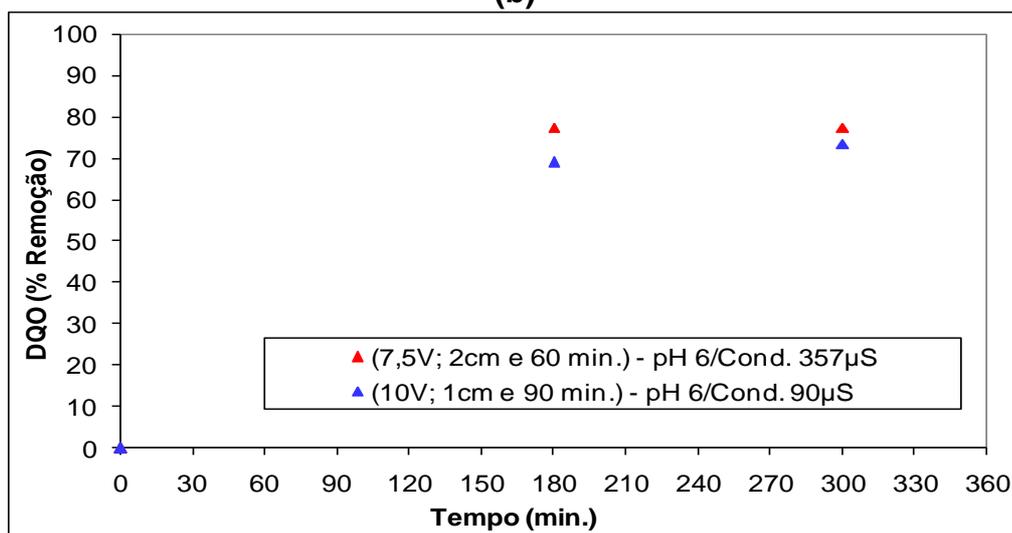
Para ilustrar esta observação apresentaremos a seguir na Figura 24, um comparativo para as eficiências do processo em relação a remoção de cor, COT e DQO, entre a condição otimizada do planejamento experimental (10V, DE = 1 cm, TRH de 90 min. E condutividade de $90 \mu\text{Scm}^{-1}$) e a condição intermediária do planejamento (7,5 V, DE = 2 cm e TRH de 60 min.) com a condutividade aumentada para $360 \mu\text{Scm}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 24: Eficiência de remoção de cor (a), COT (b) e DQO (c) em função da condição: 10V, DE = 1 cm, TRH de 90 min. ($90 \mu\text{Scm}^{-1}$) e 7,5 V, DE = 2 cm e TRH de 60 min. ($360 \mu\text{Scm}^{-1}$).

A similaridade dos resultados em função do tempo operacional, demonstra que é possível manter uma elevada eficiência reduzindo a voltagem e o tempo de residência hidráulica desde que se trabalhe com uma condutividade adequada, neste caso de $360 \mu\text{Scm}^{-1}$. A diminuição da voltagem proporciona uma redução de custos com energia. No caso do tempo de residência hidráulica, a redução do mesmo nos permite uma série de vantagens, tais como: trabalhar com reatores mais compactos, menor custo com energia e com manutenção e aumento da capacidade operacional.

Em relação ao pH (Figura 25), independentemente dos valores iniciais de pH e condutividade, o mesmo tende a valores entre 9 e 10, semelhantes ao observado nos ensaios do planejamento fatorial item 5.2.

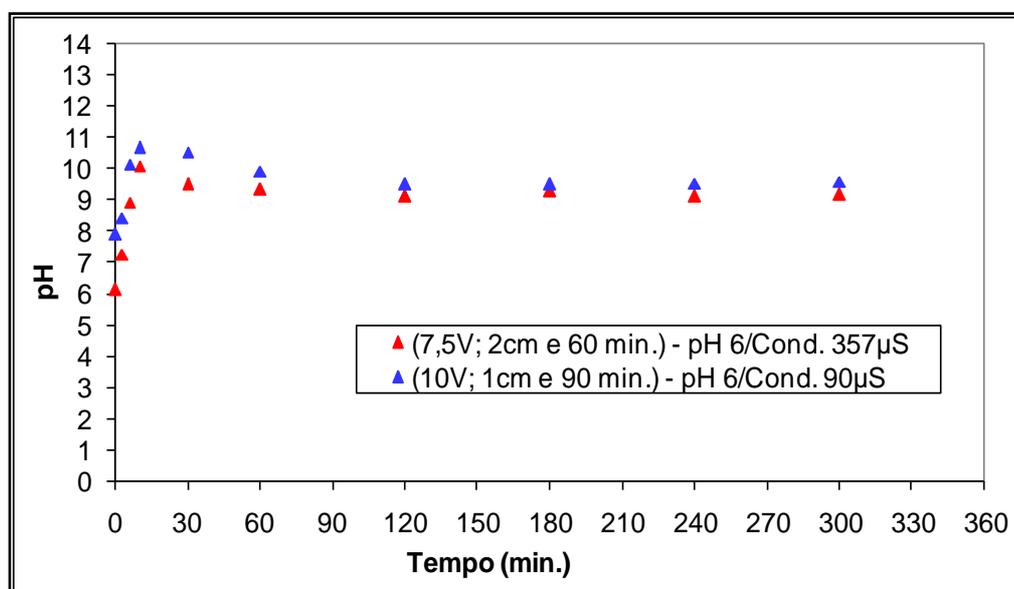


Figura 25: Resultados obtidos de evolução do pH com o tempo operacional.

Este comportamento obtido para o pH (aumento ou diminuição com o tempo operacional) já foi citado anteriormente, sendo semelhante ao observado por Kobya *et al.*, (2006a). Segundo o autor esta tendência é atribuída à capacidade tamponante do sistema: $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})_3$ (KOBYA *et al.*, 2006a).

Esta característica peculiar do aumento do pH quando se trabalho com pHs iniciais $\leq 8,0$ observada no tratamento com eletrofloculação já foram explicadas por alguns autores (VIK, *et al.*, 1984 e CHEN, 2004),

Geralmente, o pH do efluente é alterado durante a eletrofloculação. Esta variação do pH inicial da solução depende do material do eletrodo, do material adsorvente e do pH inicial do efluente. Em pH próximo ao neutro, os íons Al^{3+} se

transformam em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e atuam como um coagulante. O desperdício de íons Al^{3+} ocorre em pH inferior a 4 e maior que 10 (CHEN *et al.*, 2000).

Os íons hidróxido produzidos eletroquimicamente combinam-se com os íons de Al^{3+} e Fe^{3+} e formam a seus hidróxidos: $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, respectivamente. Os hidróxidos de alumínio ou ferro formam precipitados e coagulam na forma de flocos com auxílio das bolhas formadas de H_2 e durante a eletrocoagulação (KANNAN, *et al.*, 2006). Vik, *et al.*, (1984) atribuem o aumento do pH ao excesso de íons hidroxilas produzidos no cátodo e pela liberação de OH^- , devido à ocorrência de uma troca parcial de íons Cl^- , pelos OH^- , na molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esse mesmo efeito é relatado por Kannan *et al.*, (2006).

Observa-se através dos resultados descritos no item 5.3 que a condição: 7,5 V, DE = 2 cm e TRH de 60 min. ($360 \mu\text{Scm}^{-1}$) apresentou como os melhores resultados em eficiência de remoção de cor, turbidez, DQO e COT. Sendo esta condição utilizada para o tratamento do efluente real de laticínio.

5.4 – APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO AO EFLUENTE REAL

Como a condutividade inicial do efluente foi de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$, cinco vezes maior que o efluente sintético ($360 \mu\text{Scm}^{-1}$), aplicou-se o tratamento de eletrofloculação utilizando a condição otimizada (resultados descritos no item 5.3): voltagem de 7,5 V, distância entre eletrodos de 2 cm e TRH = 60 min.

Esta condição otimizada foi utilizada devido aos resultados satisfatórios em eficiência de remoção de cor, turbidez, DQO e COT, obtidos através das duas etapas realizadas:

1ª Etapa - Desenvolvimento do planejamento experimental com as variáveis: Voltagem (5, 7,5 e 10V), Distância entre Eletrodos (1, 2 e 3 cm) e Tempo de Residência Hidráulico (30, 60 e 90 min.). Os resultados em eficiência de remoção estão apresentados no item 5.2.

2ª Etapa – Desenvolvimento de um estudo com a condição intermediária ao planejamentos (Voltagem = 7,5 V, Distância entre Eletrodos = 2 cm e Tempo de Residência Hidráulica = 60 min.) variando o pH (6, 8 e 10) e a condutividade (90 para $360 \mu\text{Scm}^{-1}$). Os resultados em eficiência de remoção estão apresentados no

item 5.3. Além disso, essas condições de operação são mais brandas que a melhor condição obtida no item 5.2, o que pode melhorar a economia do processo.

Os resultados da caracterização completa do efluente real (cor, turbidez, DQO, COT, DBO e nitrogênio) utilizado no desenvolvimento desta etapa se encontra na Tabela 13. Bem como, apresenta resumidamente os valores dos resultados acompanhados em eficiência de remoção (%) para os 90 minutos operacionais.

Tabela 13: Resultados obtidos do tratamento de efluente real através do processo de eletrofloculação.

Tempo (min.)	Variáveis											
	Remoção COR	Remoção TURBIDEZ	Remoção COT	Remoção DQO	Remoção DBO	Remoção Nitrogênio						
	Pt mgL ⁻¹ * (%)	NTU** (%)	mgL ⁻¹ (%)	O ₂ mgL ⁻¹ (%)	O ₂ mgL ⁻¹ (%)	mgL ⁻¹ (%)						
0***	13.450	0,0	2.100	0,0	1.757	0,0	3.744,0	0,0	448	0,0	68,5	0,0
90	177	98,7	30	98,6	638	63,7	1432	61,8			6,6	90,4
150	96	99,3	11	99,5	595	66,1	1218,8	67,4	51	88,6	4,4	93,6

* miligrama de platina por litro

** Unidades Nefelométricas de Turbidez

*** Caracterização do Efluente Bruto.

A Figura 26 apresenta os resultados de eficiência de remoção dos parâmetros analisados (cor, turbidez, COT e DQO) na saída da célula de eletrocoagulação com o tempo operacional.

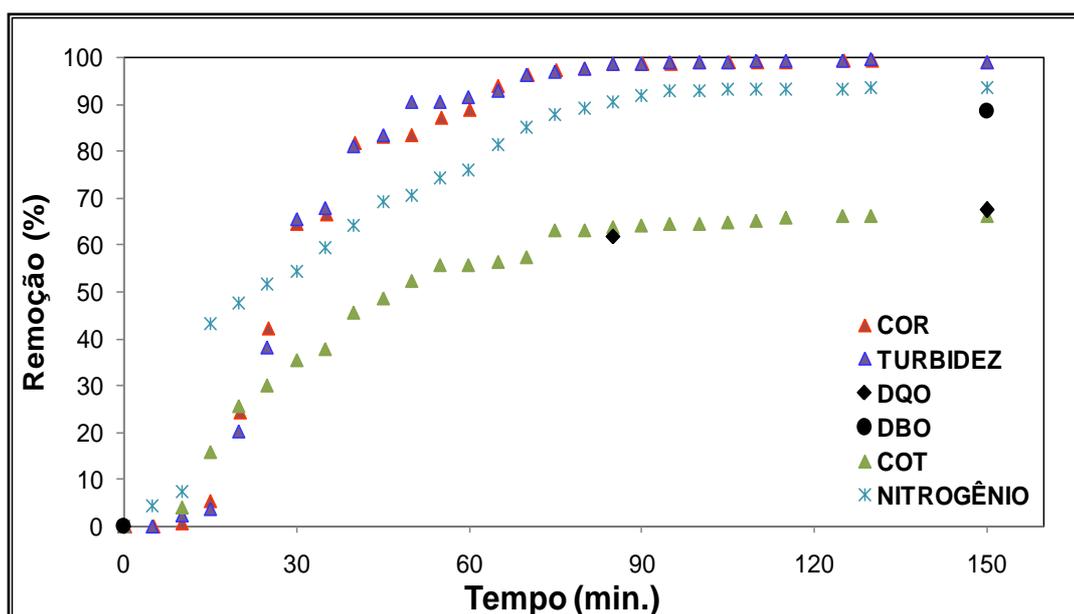


Figura 26: Eficiência de remoção de diferentes parâmetros para o processo de eletrocoagulação de efluente de laticínios.

Similarmente aos ensaios anteriores, com efluente sintético, observa-se um aumento na eficiência com o tempo operacional, atingindo em um determinado momento o regime estacionário, neste caso com 90 min. operacionais ou seja, o mesmo é obtido com uma redução de tempo de 50% em relação ao observado para os ensaios com efluente sintético. As eficiências de remoção dos parâmetros (em %) cor, turbidez, DQO, COT, DBO₅ e nitrogênio foram de 98,6%, 98,5%, 60,4%, 63,7%, 85% e 98,4%, respectivamente. Podendo este ser lançado em um sistema de tratamento aeróbio ou anaeróbio, para alcançar os padrões de lançamento de um corpo receptor.

Há redução do tempo necessária para obtenção do regime estacionário observada foi vinculada a elevada condutividade ($1500 \mu\text{Scm}^{-1}$) inicial do efluente, a qual conduz há uma elevada densidade de corrente, de aproximadamente 140 A.m^{-2} e, conseqüentemente a uma melhora do processo.

Em relação ao pH, similarmente aos demais ensaios, observou-se um aumento do mesmo. No entanto para o efluente real o pH oscilou de 6 para 10,2 com 60 minutos operacionais, o qual se manteve constante até o final do ensaio. Comparativamente, o teor de alumínio do efluente tratado, com $\cong 35 \text{ mgL}^{-1}$, foi superior ao observado quando do emprego de efluente sintético na condição otimizada (10V, DE 1 cm e TRH 90 min.), no entanto similar ao observado no ensaio com efluente sintético conduzido em pH = 10. Resultados similares de pH e teor de alumínio residual (13 mgL^{-1}) foram relatados por Bensadok *et al.* (2011) na aplicação da eletrofloculação, em modo batelada, no tratamento de efluentes sintéticos de leite.

Observa-se que houve uma redução expressiva dos parâmetros avaliados, bem como da DQO, que foi de 3.744 mgL^{-1} para $1.218,8 \text{ mgL}^{-1}$, apresentando uma eficiência de remoção de 67,4%. Este efluente poderia ser conduzido para um tratamento aeróbio ou anaeróbio, para reduzir a carga orgânica solúvel, melhorando suas características, antes do lançamento no corpo receptor.

5.5 – TRATAMENTO DE ELETROFLOCULAÇÃO ASSISTIDO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A baixa remoção de DQO e COT, comparada as outras respostas, motivou a investigação de técnica auxiliar ao processo de eletrocoagulação/eletrofloculação

para reduzir o teor de matéria orgânica solúvel ainda no tratamento primário. Para tanto, testou-se a adição do peróxido de hidrogênio no efluente real, a qual ocorreu antes e após o tratamento com eletrofloculação. A caracterização do efluente utilizado nestes dois ensaios se encontram na Tabela 14.

A condição de eletrofloculação utilizada para o tratamento combinado do efluente de laticínio com adição de peróxido de hidrogênio 30%, foi de $V = 7,5$ V, $DE = 2$ cm e $TRH = 60$ min.. A concentração de peróxido de hidrogênio avaliada variou entre 1 e 10 mL^{-1} . As concentrações de peróxidos utilizadas basearam-se no estudo desenvolvido por Roa-Morales *et al.*, (2007) para o tratamento de águas residuais do processamento de massas e biscoitos utilizando a eletro-dissolução do alumínio com adição de H_2O_2 . Os autores observaram um aumento da eficiência de remoção e DQO de 80 para 90% quando adicionaram 8 mL^{-1} de H_2O_2 (30%) no reator no decorrer no tratamento eletroquímico.

5.5.1 – Adição de peróxido de hidrogênio ao efluente real antes do tratamento com eletrofloculação

No ensaio conduzido adicionando o peróxido no efluente previamente ao início do processo eletroquímico empregou-se uma concentração de peróxido de 10 mL^{-1} . A Figura 27, apresenta a evolução da eficiência de remoção de cor, turbidez, DQO, COT do efluente real em função do tempo operacional.

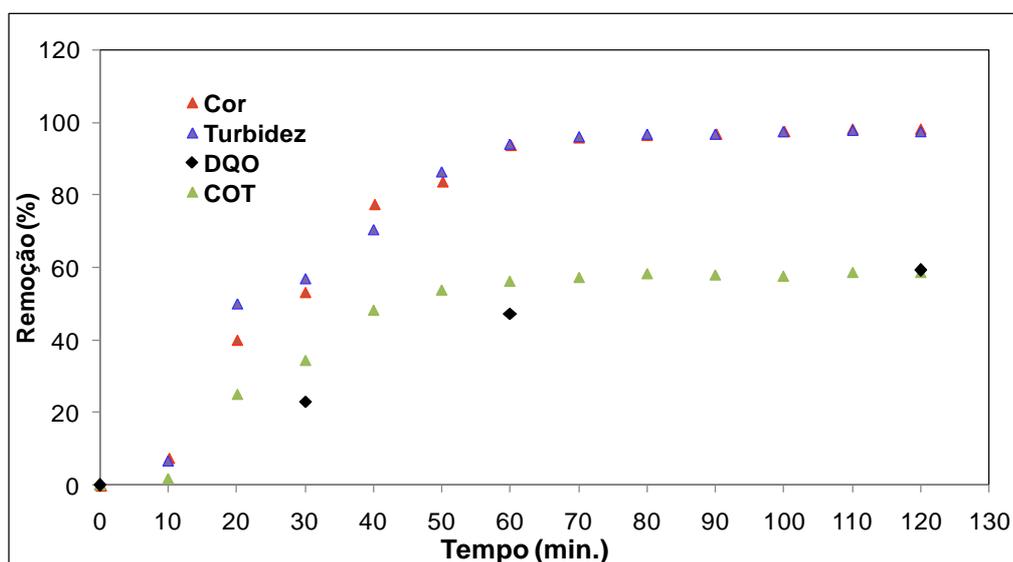


Figura 27: Resultados obtidos de evolução dos parâmetros com o tempo operacional para o efluente real tratado por eletro-flotação com adição de peróxido antes do tratamento.

Os resultados obtidos apresentam uma similaridade de tendência e de valores para as respostas acompanhadas, com as observadas para o ensaio eletroquímico conduzido sem a adição de peróxido de hidrogênio. Esta semelhança demonstra que a adição de peróxido antes do tratamento de eletrofloculação proporcionou o aumento desejado na remoção de matéria orgânica

Cabe ressaltar que nesta condição ocorreram dois agravantes. Primeiramente ocorreu um aumento progressivo na temperatura do reator com o tempo de operação, alcançando 45 °C em 123 minutos operacionais. O segundo agravante foi o surgimento da passivação dos eletrodos, aos 123 minutos operacionais, interrompendo o tratamento de eletrofloculação assistido por peróxido de hidrogênio. Este segundo pode ser observado na Figura 28, pela redução rápida da densidade de corrente.

Na Figura 28 também podemos observar um aumento progressivo na densidade de corrente, atingindo em 100 minutos operacionais 240 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Posteriormente, observa-se uma rápida redução da mesma, chegando a zero aos 123 minutos operacionais, característica esta que indica a passivação dos eletrodos, interrompendo o tratamento.

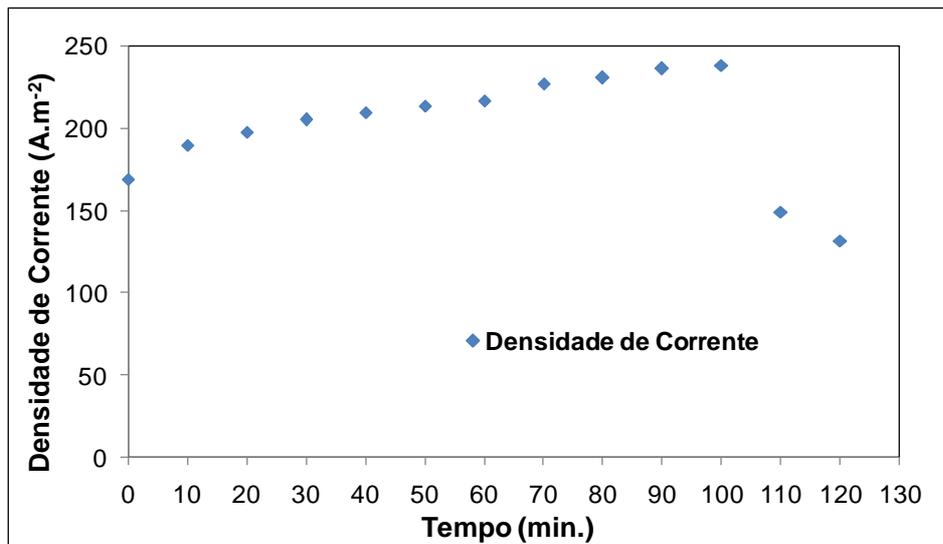


Figura 28: Resultados obtidos da evolução da densidade de corrente com o tempo operacional para o efluente real tratado por eletro-flotação com adição de peróxido antes do tratamento.

Neste contexto foi conduzido um segundo experimento, adicionando o peróxido de hidrogênio, após o tratamento eletroquímico, como uma etapa de polimento final, empregada para adequar os parâmetros do efluente.

5.5.2 – Adição de peróxido de hidrogênio no efluente real após o tratamento com eletrofloculação.

Nesta etapa, em 1 L de efluente tratado eletroquimicamente, após corrigido seu pH a 3, foram adicionados 1, 2, 4, 6 e 8 mL.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Após duas horas de contato foram retiradas alíquotas e avaliadas as respostas cor, turbidez, COT e DQO.

Os resultados de cor, turbidez, DQO, COT obtidos para estes ensaios encontra-se apresentados na Tabela 14.

As respostas cor e COT apresentaram um pequeno aumento (> 2%) na eficiência de remoção. A resposta turbidez permaneceu inalterada e a resposta DQO apresentou uma diminuição da eficiência com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Esta diminuição da eficiência observada para a DQO, indica que a DQO do efluente aumenta com a adição de peróxido de hidrogênio estando vinculada a interferência do peróxido na análise. De acordo com a metodologia empregada, o peróxido pode atuar com interferente no processo analítico, uma vez que o mesmo baseia-se na capacidade oxidativa do dicromato e o peróxido, por ser um agente oxidante pode estar interferindo no processo.

Tabela 14: Resultados obtidos do tratamento de efluente real através do processo combinado e adição de peróxido de hidrogênio após o tratamento de eletrofloculação.

Tratamento	Variáveis							
	Remoção COR		Remoção TURBIDEZ		Remoção COT		Remoção DQO	
	Pt mgL ⁻¹ *	(%)	NTU**	(%)	O ₂ mgL ⁻¹	(%)	O ₂ mgL ⁻¹	(%)
Efluente Bruto	15.100	0,0	2.700	0,0	8.025	0,0	26.663	0,0
Eletrofloculação	750	95,1	125	94,4	1.182	82,5	3.962	82,5
Peróxido (1 mL.L⁻¹)	725	95,2	120	95,5	1.147	85,7	3.846	85,6
Peróxido (2 mL.L⁻¹)	725	95,2	125	94,4	1.041	87,0	3.868	85,5
Peróxido (4 mL.L⁻¹)	725	95,2	120	95,5	1.045	87,0	4.572	82,9
Peróxido (6 mL.L⁻¹)	725	95,2	120	95,5	1.113	86,1	5.119	80,8
Peróxido (8 mL.L⁻¹)	725	95,2	120	95,5	1.111	86,2	5.931	77,8

* mgPt/L

** Unidade nefelométrica de turbidez

Em resumo, a adição de peróxido (1 a 8 mL^{-1}) no efluente de laticínio em pH 3 não proporcionou um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica.

5.6 - ENSAIOS DE ESTÍMULO-RESPOSTA E ESTUDO HIDRODINÂMICO DA CÉLULA DE ELETROFLOCULAÇÃO

Neste item estão descritos os resultados obtidos dos ensaios hidrodinâmicos aplicados no reator de eletrofloculação, operado com vazões constantes de forma a resultar com tempos de residência hidráulicos teóricos de 30, 60 e 90 min. Foi necessária a realização de uma análise para cada combinação de DE e TRH, uma vez que para cada distância de eletrodo fez-se necessário a introdução de placas de vidro em cada célula, de forma a apoiar as placas de alumínio, conduzindo assim a diminuição do volume reacional..

As Figuras 29 a 33 apresentam os resultados, através de distribuição do tempo de resposta (DTR), dos ensaios de estímulo-resposta (condutividade X tempo), com vazão constante para as condições utilizadas neste trabalho (DE = 1 cm e TRH) = 30 min., DE = 1 cm e TRH = 90 min., DE = 2 cm e TRH = 60 min., DE = 1 cm e TRH = 90 min. e DE = 3 cm e TRH = 90 min.).

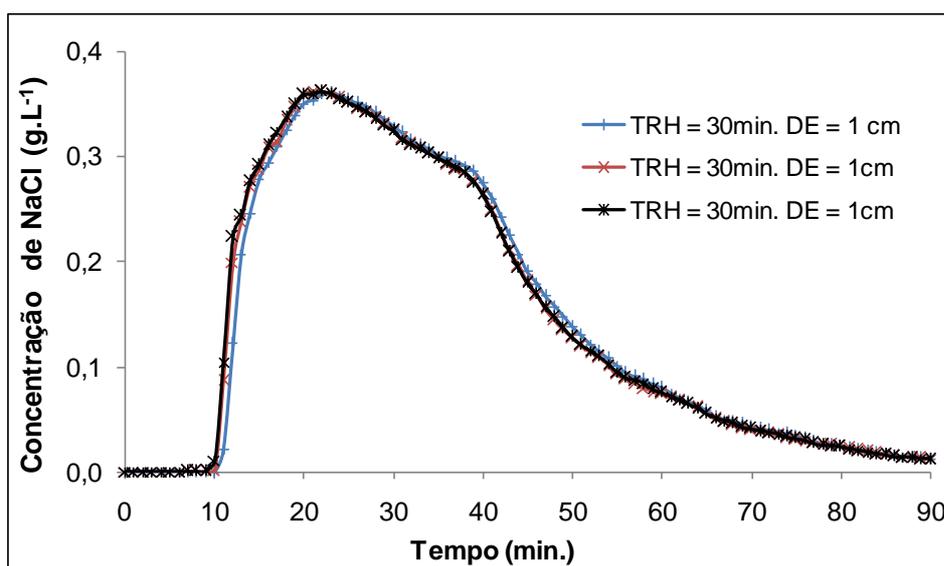


Figura 29: Distribuição do tempo de residência: TRH = 30 min. e DE = 1 cm.

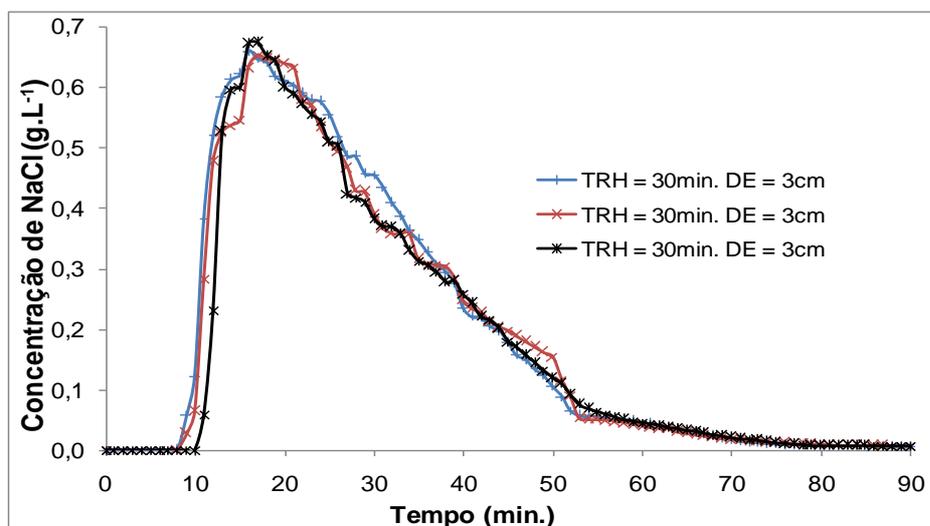


Figura 30: Distribuição do tempo de residência: TRH = 30 min. e DE = 3 cm.

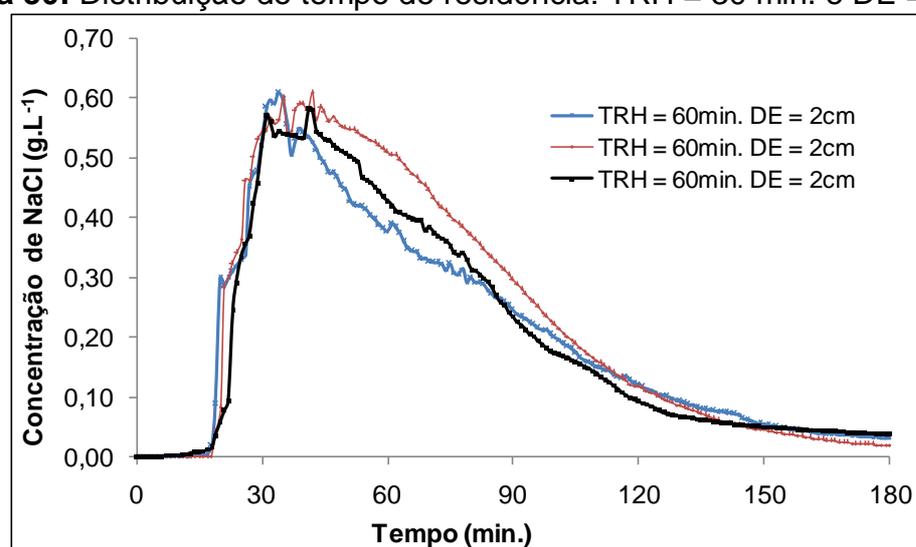


Figura 31: Distribuição do tempo de residência: TRH = 60 min. e DE = 2 cm.

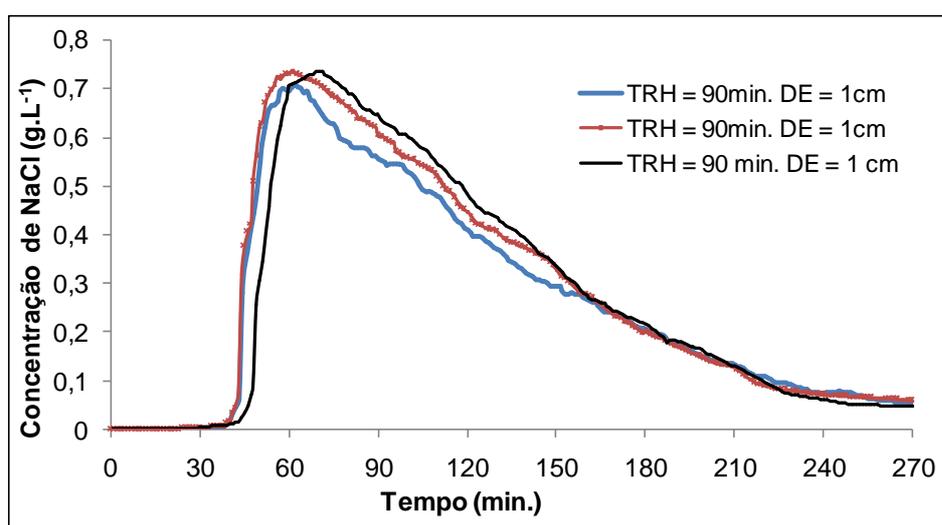


Figura 32: Distribuição do tempo de residência: TRH = 90 min. e DE = 1 cm.

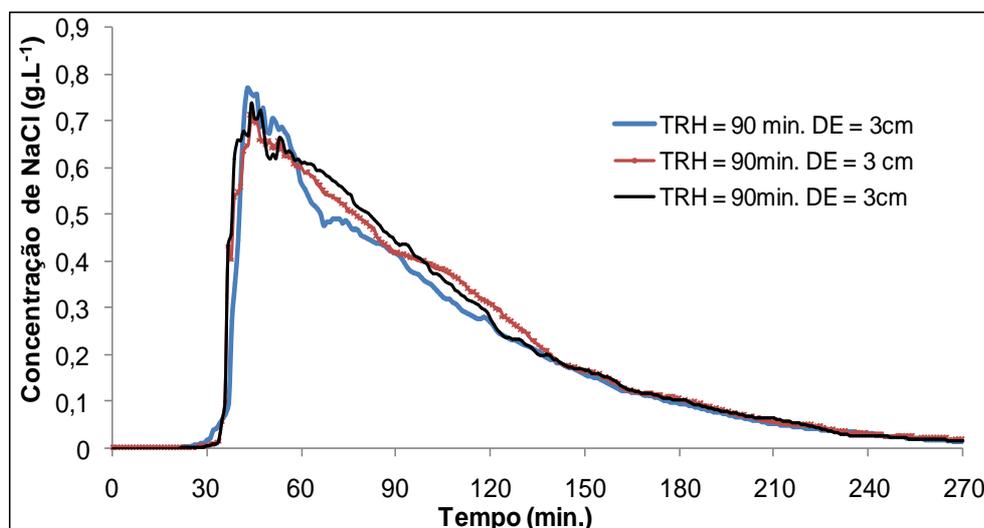


Figura 33: Distribuição do tempo de residência: TRH = 90 min. e DE = 3 cm.

Analisando as Figuras 29 a 33, observa-se que as curvas DTR dos ensaios apresentaram um comportamento muito semelhante. Outra característica observada das curvas é que as concentrações máximas de traçador oscilaram com o tempo operacional, mantendo-se por um período mais prolongado para os maiores TRH. Esta característica foi vinculada a possível recirculação do traçador no interior do reator. Estas ocorrências, aliadas ao fenômeno de cauda (prolongada) observado em todos os ensaios podem configurar um sistema com fluxo disperso. As características deste sistema podem ser confirmadas através do cálculo do coeficiente de mistura apresentado na Tabela 15, e que é utilizado para avaliar o tipo de escoamento.

Utilizando-se dos dados das curvas de concentração de NaCl com o tempo operacional (Figuras 29 a 33) efetuou-se os cálculos de tempos de residência médios (equação 2), de variâncias (equação 3), coeficiente de mistura (D/uL) (equação 8) para todas as condições.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos através dos ensaios hidrodinâmicos realizados para vazão constante, com os cálculos das médias e dos desvios padrão das triplicatas em cada condição ensaiada.

Tabela 15: Resumo dos ensaios hidrodinâmicos realizados na etapa VII.

Ensaio	Variáveis					
	Tempo de residência médio (\bar{t})		Cálculo da Variância (σ^2)		Cálculo do coeficiente de mistura (d)	
	(h) média	Desvio padrão	(h ²) média	Desvio padrão	(d) média	Desvio padrão
TRH = 30min. e DE = 1 cm	34	0,1	257	0,8	0,083	0,001
TRH = 30min. e DE = 3 cm	29	0,9	180	0,8	0,080	0,004
TRH = 60min. e DE = 2 cm	67	0,7	1.153	117	0,093	0,006
TRH = 90min. e DE = 1 cm	116	1,5	2.647	197	0,076	0,006
TRH = 90min. e DE = 3 cm	97	0,7	2.380	25	0,093	0,001

Os tempos de residência médios estimados a partir das curvas DTR, para todas as condições avaliadas, foram superiores aos tempos de residência teóricos (TRH) de 30, 60 e 90 minutos. Estes resultados demonstram um atraso na resposta do traçador, o que pode indicar a existência de zonas com recirculação interna ou de zonas mortas. Nesta situação, quando o traçador é liberado aos poucos, o que provoca atraso em sua resposta na saída do reator e gera o fenômeno de cauda longa, como foi observado nas curvas experimentais (LEVENSPIEL, 2000).

Pode-se observar também através dos cálculos das variâncias (σ^2) que os resultados apresentam uma grande dispersão. Levenspiel (2000) descreve que quando os valores de variância são grandes, como neste caso, eles indicam um escoamento com grande dispersão.

Os valores observados para o coeficiente de mistura ou dispersão para todas as condições avaliadas encontram-se acima de 0,07, ou seja, dentro da faixa de representação do escoamento do tipo disperso (VON SPERLING, 1986). De acordo com Levenspiel (1999), escoamentos com coeficientes de mistura acima de 0,01, ou seja, para $(D/uL) > 0,01$, configuram-se em escoamentos com grande dispersão.

6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que:

- ❖ As variáveis voltagem (V), tempo de retenção hidráulica (TRH) e distancia entre eletrodos (DE) afetam a eficiência do processo. A voltagem e o TRH apresentaram efeito positivo e a DE negativo para a remoção de CRO, turbidez, COT e DQO. A voltagem e da DE afetam diretamente na densidade de corrente, ou seja, na lixiviação de alumínio. Enquanto que o TRH influencia tanto na formação do floco, quanto da separação dos mesmos, por decantação ou flotação, do efluente tratado.
- ❖ A menor eficiência do processo observada para as resposta DQO e COT deve-se a presença de compostos orgânicos solúveis, como a lactose.
- ❖ Existe uma correlação direta entre eficiência do processo com a densidade de corrente e o TRH. No sistema de fluxo contínuo além da eficiente lixiviação de alumínio (densidade de corrente), devemos proporcionar um tempo suficiente (TRH) para que floco seja formado e que as fases se separem.
- ❖ De acordo com o eletrólito empregado (sal ou base) o aumento da condutividade proporciona efeitos distintos na densidade de corrente. Quando do emprego de um sal como eletrólito, o aumento da condutividade proporciona um aumento da densidade de corrente, melhorando a eficiência do processo, permitindo uma redução da voltagem a ser empregada, e conseqüentemente, nos custos do efluente tratado.
- ❖ Quando do emprego de uma base o aumento da condutividade não conduz a um aumento da densidade de corrente, pois os íons Alumínio gerados consomem os íons hidroxila do meio para formar o Al(OH)_3 .
- ❖ pHs iniciais alcalinos ($\text{pH} > 10$), interferem na eficiência do processo pois favorecem a formação de espécies ($[\text{Al(OH)}_4]^-_{(\text{aq})}$) solúveis de alumínio no

meio.

- ❖ O emprego do peróxido combinado a eletrofloculação não apresentou efeito positivo no tratamento, conduzindo a passivação dos eletrodos durante o tratamento eletroquímico.
- ❖ Em termos de custos, a variável que mais contribui para o mesmo foi o valor dos eletrodos. Dependendo da origem/fornecedor (fundição ou retalhos de uma indústria metal-mecânica) os custos com o tratamento eletroquímico podem ser superiores ou inferiores aos observados para o tratamento empregando sulfato de alumínio ou policloreto de alumínio como agentes coagulantes.
- ❖ O sistema apresentou um escoamento com grande dispersão.
- ❖ A condição otimizada que proporcionou a maior remoção de matéria orgânica foi: voltagem de 7,5 V, distância entre eletrodos de 2 cm e tempo de residência hidráulica de 60 minutos, com eficiências de remoções de cor, turbidez, COT, DQO, DBO e nitrogênio de 99%; 99%; 66%; 67%; 88% e 93% respectivamente.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para futuros trabalhos:

- Desenvolver estudos relacionados à influência do pH durante os processos oxidativos acoplados à eletrofloculação.
- Pesquisar e aplicar outros metais como eletrodos (Fe ou a combinação de eletrodos de Fe e Al).
- Comparar diferentes geometrias do eletrodo e arranjos de eletrodos e fazer a inversão periódica de polaridade.
- Fazer uma caracterização físico-química da espuma gerada e estudar maneiras de reaproveitá-la.
- Desenvolver técnicas de captura de H₂ e avaliar a potencialidade desta produção para ser utilizado como combustível alternativo.
- Testar o tempo útil dos eletrodos e o custo relacionado ao consumo de energia.

8 – PRODUÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO

Artigo aceito na Revista Perspectiva URI – Erechim. intitulado (2012):
“Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente de Laticínio”.

Prêmio de melhor trabalho na categoria Química Ambiental (XIX Encontro de
Química da Região Sul - SBQ Sul) intitulado:
“Tratamento de efluentes de laticínio utilizando eletrofloculação em fluxo”.

Artigo submetido ao Journal of Hazardous Materials (2013):
“Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy
industries”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHOUM N., MONSER L., BELLAKHAL N., BELGAID E.J., Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, v. 112, 2004.
- AMIRI A.S., BOLTON, J.R., CATER, S.R., "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", *Water Research*, v. 31, 1997.
- ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MARROTTA R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, v.53, 1999.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. New York, 1992.
- ARROJO B., MOSQUERA-CORRAL A., GARRIDO J.M., MENDEZ R., Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors, *Water Res.*, v. 38, 2004.
- AVSAR Y. KURT U., GONULLU T., Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, 2007.
- BALANNEC B.; GENEVIÉVE, G.-G.; BERNARD, C.; MURIELLE, R.-B., GEORGES, D., Treatment of dairy process waters by mbrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination*, Rennes: Elsevier Science, v. 147, 2002.
- BASKARAN K., PALMOWSKI L.M., WATSON B.M., Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry, *Water Sci. Technol.*, v. 3, 2000.
- BASKARAN K., PALMOWSKI L.M., WATSON B.M., Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry, *Water Sci. Technol. Water Supply*, v. 3, 2003.

- BENSADOK K., BENAMMARA S., LAPICQUE F., NEZZAL G.. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. Elsevier B. Journal of Hazardous Materials, v. 152, 2008.
- BENSADOK K., HANAFI N. EI, LAPICQUE F., Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Ptelectrodes system. Desalination, v. 280, 2011.
- BES-PIÁ A., MENDOZA-ROCA J.A., ALCAINA-MIRANDA M.I., IBORRA-CLAR A., IBORRA-CLAR M.I., Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies, Desalination, v. 149, 2002.
- BHAM A.A., e CHAMBERS, R.P., Degradation of high molecular weight chlorinated aromatics and aliphatics in bleach plant effluent by Fenton's Reagent. Advances in Environmental Research, v. 1, 1997.
- BHASKAR G.R., KARUPPIAH M.T., LATHA S.S., PARVATHY S., PRABHAKAR S., Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation, Chem. Eng. J., v. 144, 2008.
- BOYE B., DIENG M.M., BRILLAS E., Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation. Effect of pH and UV light. Electrochim., v. 48, 2003.
- BOYE B., BRILLAS E., BUSO A., FARNIA G., FLOX C., GIOMO M., *et al.*, Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. Electrochim., v. 52, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2009/2010 a 2019/2020, Assessoria de Gestão Estratégica. Brasília, 2011.

- BRIÃO V.B., Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de laticínios. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.
- BRILLAS E., SAULEDA R., CASADO J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes, *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, 1998.
- BRILLAS E. e CASADO J., Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere*, v. 47, 2002.
- BRILLAS E., BOYE B., BANOS M.A., CALPE J.C., GARRIDO J.A., Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method. *Chemosphere*, v. 51, 2003.
- CAÑIZARES P., CARMONA M., LOBATO J., MARTÍNEZ F., RODRIGO M. A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, 2005.
- CARMONA M., KHEMIS M., LECLERC J.P., A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *J. Chem Eng Sci*, v. 6, 2006.
- CARRIER X., MARCEAU, E., LAMBERT, J.-F., CHE, M., Transformations of g-alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 308, 2007.
- CARTA-ESCOBAR F., PEREDA-MARIN J., ALVAREZ-MATEOS P., ROMEROGUZMAN F., DUR'AN-BARRANTES M.M., BARRIGA-MATEOS F., Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations, *Biochem. Eng. J.*, v. 21, 2004.

- CAN O.T., BAYRAMOGLU M., KOBYA M., Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, 2003.
- CASQUEIRA R.G., TOREM M.L., KOHLER H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, *Miner. Eng.*, v. 19, 2006.
- CENKIN V.E. e BELEVTSSEV A.N., Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent Water Treatment J.*, 1985.
- CHEN X., CHEN G., YUE P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, v. 19, 2000.
- CHEN X., CHEN G., YUE P.L., Novel electrode system for electroflotation wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, 2002.
- CHEN G., Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 38, 2004.
- CHOU S.S., HUANG Y.H., LEE S.N., HUANG G.H., HUANG C.P., Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method, *Water*, v. 33, 1999.
- COCKE D.L., MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.R., Electrocoagulation (EC)—science and applications. Elsevier Science. *Journal of Hazardous Materials*, v.84, 2001.
- CRESPILHO F. N. e REZENDE, M. O. O . Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v.27, n.3, 2004.

- DANESHVAR N., OLADEGARAGOZE, A., DJAFARZADEH, N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.*, v. 129, 2006.
- DEMIREL B., YENIGUN O., ONAY T.T., Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process Biochem.*, v. 40, 2005.
- DI BERNARDO, L. e DANTAS, A.D., Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos: RIMA, v. 2, 2005.
- DONINI J.C., KAN J., SZYNKARCZUK J., HASSAN T.A., KAR K.L., Operating cost of electrocoagulation, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 72, 1994.
- DROGUI P., ASSELIN M., BRAR S.K., BENMOUSSA H., BLAIS J.F., Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, v. 61, 2008.
- FREIRE S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P., Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, 2000.
- GALLARD H., DE LAAT, J., Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenylureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, v. 42, 2001.
- GAVALA H.N., SKIADAS I.V., NIKOLAOS A.B., LYBERATOS G., Anaerobic digestion of agricultural industries wastewaters, *Water Sci. Technol.*, v. 34, 1996.
- GOGATE P.R., PANDIT A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions *Advances in Environmental Research*, v. 8, 2004.

- GOLDER A.K., HRIDAYA N., SAMANTA A.N., Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *J. J Hazard Mater*, v. 127, 2005.
- GOMES J.A.G., DAIDA, P., KESMEZ, M., WEIR, M., MORENO, H., PARGA, J.R., IRWIN, G., MCWHINNEY, H., GRADY, T., PETERSON, E., COCKE, D.L., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al e Fe electrode system and characterization of products. *J. Hazard. Mater.*, v. 139, 2007.
- GUIMARÃES F.F. e LANGONI, H. Leite: alimento imprescindível, mas com riscos para a saúde pública. *Revista de Veterinária e Zootecnia*, v. 16, IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acesso em 14 de junho de 2010.
- GUVEN G., PERENDECI A., TANYOLA A., Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater, *Chem. Eng. J.*, v. 151, 2009.
- GVOZDEZ V.D. e KSENOFONTOV B.S. Waste treatment in an electroflotation apparatus with a fluidized media, *Khimiya I Teknologiya Vody*, v. 8, 1986.
- HAMDANI A., CHENNAOUI M., ASSOBEI O., MOUNTADAR M., Dairy effluent characterization and treatment by coagulation decantation, *LAIT*, v. 84, 2004.
- HAMDANI A., CHENNAOUI M. O., Assobhei, M. Mountadar, Dairy effluent characterization and treatment by coagulation decantation, *LAIT*, v. 84, 2004.
- HARIDAS A., SURESH S., CHITRA K.R., MANILAL V.B., The buoyant filter bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater—process dynamics with dairy effluent, *Water Res.*, v. 39, 2005.

- HEREDIA J.B., TERREGROSA, J., DOMINGUEZ, J.R., PERES, J.A., Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, v. 45, 2001.
- HOLT P.K., BARTON G.W., MITCHELL C.A., A step forward to understanding electrocoagulation, characterisation of pollutant's fate, Sixth World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, 2001.
- HOLT P.K., BARTON G.W., WARK M., MITCHELL C.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 211, 2002.
- HOLT P.K., BARTON G.W., MITCHELL C.A., The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*, v. 59, 2005.
- HUANG Y.P., DONG, C., TANG, Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v. 13, 1993.
- HUANG Y.H., HUANG Y.F., CHANG P.S., CHEN C.Y., Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, 2008.
- HUDSON JUNIOR, H. E., Residence times in pretreatment. *JAWWA*, New York. v. 67, 1975.
- ILHAN F., KURT U., APAYDIN O., GONULLU M.T., Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, v. 154, 2008.
- INAN H., DIMOGLO A, SIMSEK H., KARPUZCU M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Elsevier B.V. *Separation and Purification Technology*, v. 36, 2004.

JIA QIAN J., An anodic passivation of electrocoagulator in the process of water treatment, *Water Treat.*, v. 3, 1988.

JIANG J. Q., GRAHAM N., ANDRÉ C., KELSALL G.H., BRANDON N., Laboratory study of electrocoagulation-flotation for wastewater, *Water Res.*, v. 36, 2002.

JIMENEZ IZQUIERDO C., CANIZARES P., RODRIGO M.A., LECLERC J.P., VALENTIN G., LAPICQUE F., Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. Elsevier B.V. *Desalination*, v. 255, 2010.

KADLEC H. R. e WALLACE, S. *Treatment wetlands*. Second Edition, Boca Raton, Florida. 2008, 1016 p.

KAJITVICHYANUKUL P. e JAMROENSAN, A., Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *J. Environ. Manage.*, v. 86, 2008.

KANNAN N., KARTHIKEYAN G., TAMILSELVAN N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. Elsevier B.V., *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, 2006.

KARPUZCU M., DIMOGLO A., AKBULUT H.Y., Purification of agro-industrial wastewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation, *Water Sci. Technol.*, v. 45, 2002.

KETKAR D.R., MALLIKARJUNAN R., VENKATACHALAM S., Electroflotation of quartz fines, *Int. J. Miner. Proc.*, v. 31, 1991.

KHEMIS M., LECLERC, J.-P., TANGUY, G., VALENTIN, G., LAPICQUE, F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. *Chem. Eng. Sci.* v. 61, 2006.

- KHOUI S., ALOUI F., SAYADI S., Treatment of olive mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion, *Water Res.* v. 40, 2006.
- KITIS M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T., The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Wat. Res.*, v. 33, 1999.
- KITIS M. e KAPLAN S.S., Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles, *Chemosphere*, v. 68, 2007.
- KIWI J., PULGRAIN, C., PERINGER P., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis. B: Environmental.*, v. 3, 1994.
- KOBYA M., HIZ, H., SENTURK, E., AYDINER, C., DEMIRBAS, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, 2006a.
- KOBYA M, DEMIRBAS E., CAN O.T., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *J. Hazard Mater*, v. 132, 2006b.
- KOVATCHVA V.K. e PARLAPANSKI M.D., Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, *Colloids Surf.*, v. 149, 1999.
- KUSHWAHA J.P., SRIVASTAVA V.C., MALL I.D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. Elsevier B.V . *Separation and Purification Technology*, v. 76, 2010.
- LEAL M.C.M.R., FREIRE D.M.G., CAMMAROTA M.C., SANT'ANNA JR. G.L., Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. *Process Biochemistry*, v. 41, 2006.

LETTERMAN R.D., AMIRTHARAJAH A., O'MELIA C.R., Coagulation and flocculation in water quality and treatment, in: R.D. Letterman (Ed.), A Handbook of Community Water Supplies, Fifth, AWWA, McGraw-Hill, New York, 1999.

LEVENSPIEL O., Chemical Reaction Engineering: 3^o edition-John Wiley & Sons, 1999.

LEVENSPIEL O., Chemical Reaction Engineering: 30 edition-John Wiley & Sons, 2000.

LIN S.H., CHEN M.L., Treatment of textile waste-water by chemical methods for reuse, Water Res., v. 31, 1997.

LOSITO I., AMORISCO A., PALMISANO F., Electro-Fenton and photocatalytic oxidation of phenyl-urea herbicides: An insight by liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry, Appl. Catal. B: Environ., v. 79, 2008.

MAMERI N., LOUNICI H., BELHOCINE D., GRIB H., PIRON D.L., YAHIAI Y., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, Sep. Purif. Technol., v. 24, 2001.

MARCO A., ROMERO, D., ESPLUGAS, S., Combination of Fenton reagent and biotreatment for treatment of toxic wastewater. Example of 4-chlorophenol. First European Congress on Chemical Engineering, Florence Proceedings, Italy, 1997.

MCCLUNG S.M. e LEMLEY A.T., Wastewater Treat., v. 26, 1994.

MENDES A.A. e CASTRO H.F., Redução do teor de lipídeos presentes em efluentes das indústrias de produtos lácteos empregando lípases pancreáticas. Revista Saúde e Ambiente, v. 5, 2004.

- MILLER C.M. e VALENTINE R.L., Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Wat. Res.*, v. 33, 1999.
- MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.P., COCKE D.L., Electrocoagulation (EC) science and applications, *J. Hazard. Mater.*, v. 84, 2001.
- MONTUELLE B., COILLARD J., LEHY J.B., A combined anaerobic–aerobic process for the co-treatment of effluents from a Piggery and a Cheese Factory, *J. Agric. Eng. Res.*, v. 51, 1992.
- MURUGANANTHAN M., RAJU G.B., PRABHAKAR S., Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation, *J. Hazard. Mater.*, v. 109, 2004.
- OMIL F., GARRIDO J.M., ARROJO B., MENDEZ R., Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale, *Water Res.*, v. 37, 2003.
- PERLE M., KIMCHIE S., SHELEF G., Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater, *Water Res.*, v. 29, 1995.
- POOMPAVAI S. e THESIS M.P., Pondicherry University, Pondicherry, India, 2002.
- PRETORIUS W.A., JOHANNES W.G., LEMPERT G.G., *Water (South Africa)*, v. 17, 1991.
- QIU M., KUL'SKII L.A., STROKACH P.P., SLIPCHENKO V.A., SAIGAK E.I., *Water Purification by Electrocoagulation*, Shanghai Jiaotong University Press, 1988. (Chinese Translation from Russian of the Book, Kiev, Budivel'nik, 1978).

- RAGHU S., AHMED BASHA C., Dye Destruction, Simultaneous generation of sodium hydroxide using a divided electrochemical reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, 2008.
- RAJESHWAR K., IBANEZ J.G., SWAIN G.M., Electrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.*, v. 24, 1994.
- RAJESHWAR K., IBANEZ, J., Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. Academic Press, San Diego, 1997.
- RAMASAMY E.V., ABBASI S.A., Energy recovery from dairy wastewaters: impacts of biofilm support systems on anaerobic CST reactors, *Appl. Energy*, v. 65, 2000.
- RAMASAMY E.V., GAJALAKSHMI S., SANJEEVI R., JITHESH M.N., ABBASI S.A., Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Bioresour. Technol.*, v. 93, 2004.
- REBHUN M.; ARGAMAN, Y. Evaluation of hydraulic efficiency of sedimentation basins, *ASCE Journal of Sanitary Engineering Division*. New York, v. 91, 1965.
- RIVEIRO A.B., MATEUS E.P., OTTOSEN L.M., BECH-NIELSEN G., Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from chromated copper arsenate-treated timber waste, *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, 2000.
- ROA-MORALES G., CAMPOS-MEDINA E., AGUILERA-COTERO J., BILYEU B., BARRERA-DÍAZ C. Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing. *Separation and Purification Technology*, v. 54, 2007.

- ROSAL R., RODRIGUEZ, A., MELON, J.A.P., *et al.*, "Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O_3/H_2O_2)", *Chemical Engineering Journal*, v. 149, 2009.
- ROSSINI M., GARRIDO J.G., GALLUZZO M., Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid mix parameters, *Water Res.*, v. 33 1999.
- SAIEN J. e NEJATI, H., "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, 2007.
- SARKAR B., CHAKRABARTI P.P., VIJAYKUMAR A., KALE V., Wastewater treatment in dairy industries—possibility of reuse, *Desalination*, v. 195, 2006.
- SARRIA V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today.*, v. 76, 2002.
- SENGIL A. e OZACAR M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, v. 137, 2006.
- SHEN F., GAO P., CHEN X., CHEN G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, 2003.
- SILES J. A; GUTIÉRREZ, M.C., MARTÍN, M.A. MARTÍN, A. Physical–chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, Vol. 102, p. 6348-6351, 2011.
- SOLOMANA P.A., BASHAB C.A., VELANA M., BALASUBRAMANIANA N., MARIMUTHUC P., Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM. *Separation and Purification Technology*, v. 69, 2009.

- SONG Z., WILLIAMS C.J., EDYVEAN R.G.J., Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, *J. Desalination*, v.13, 2004.
- SOOKNAH R.D. e WILKIE A.C., Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater, *Ecol. Eng.*, v. 22, 2004.
- SUN Y. e PIGNATELLO J.J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, v. 27, 1993.
- TABRIZI G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science And Health. Part A. V. 39, (11-12)*, p.3029-3081, 2004.
- TCHAMANGO S., NANSEU-NJIKI C.P., NGAMENI E., HADJIEV D., DARCHEN A., Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. Elsevier B.V.. *Science of the Total Environment*, v. 408, 2010.
- TEEFY S. Tracer studies in water treatment facilities: a protocol and case studies. Denver: AWWA Research Foundation, 1996.
- TEZCAN Ün, Ü., UGUR, S., KOPARAL, A.S., BAKIR ÖGÜTVEREN, Ü., Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separ. Purif. Technol.*, v. 52, 2006.
- THASSITOU, P.K. e ARVANITOYANNIS, I.S., Bioremediation: a novel approach to food waste management. *Trends Food Sci. Technol.*, v. 12, 2001.
- THOMAS D.N., JUDD S.J., FAWCETT N., Flocculation Modelling: A review, *Water Research*, v. 33, 1999.

- TIR M. e MOULAI-MOSTEFA N., Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. Elsevier B.V. Journal of Hazardous Materials, v. 15, 2008.
- UN U.T., UGUR S., KOPARAL A.S., ÖGÜTVEREN U.B., Electrocoagulation of olive Mill wastewaters, Sep. Purif. Technol., v. 52, 2006.
- VIK E. A., CARLSON D A, EIKUM A S., Electrocoagulation of potable water, J. Water Res, v. 18, 1984.
- VLSSIDES A., BARAMPOUTI E.M., MAI S., Degradation of methylparation in aqueous solution by electrochemical oxidation, Environ. Sci. Technol., v. 38, 2004.
- VON SPERLING, M. Lagoas de estabilização - Princípios do tratamento biológico de águas residuais. Belo Horizonte, UFMG. 2 ed. 196 p. 1986.
- VOURCH M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. Desalination, v. 219, p. 190–202, 2008.
- XU X. e ZHU X., Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. Elsevier Ltd. Chemosphere, v. 56, 2004.
- YANG C.L., Electrochemical coagulation for oilywater demulsification, Sep. Purif. Technol., v. 54, 2007.
- YOUSUF M., MOLLAH A., SCHENNACH R., PARGA J.R., COCKE D.L., Electrocoagulation (EC) - science and applications. Journal of Hazardous Materials, v. 84, 2001.
- YÜKSEL E., SENGIL A., ÖZACAR M., The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method. Chemical Engineering Journal, v. 152, 2009.

- WALLING C., GOOSEN A., Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, 1973.
- WALLING C., Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, v. 8, 1975.
- WILKIE A.C., CASTRO H.F., CUBINSKI K.R., OWENS J.M., YAN S.C., Fixed film anaerobic digestion of flushed dairy manure after primary treatment: wastewater production and characterisation, *Biosyst. Eng.*, v. 89, 2004.
- WONG H.M., SHANG C., CHEUNG Y.K., CHEN G., Chloride Assisted Electrochemical Disinfection, in: *Proceedings of the Eighth Mainland-Taiwan Environmental Protection Conference*, Tsin Chu, Taiwan, 2002.
- ZAREI M., NIAEI A., SALARI D., KHATAEE A.R., Removal of four dyes from aqueous medium by the peroxi-coagulation method using carbon nanotube–PTFE cathode and neural network modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 639, 2010.
- ZHU W., YANG Z., WANG L., Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater. *Wat. Res.*, v. 35, 2001.
- ZHU B., CLIFFORD D.A., CHELLAM S., Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes, *Water Res.*, v. 39, 2005.

ANEXO A

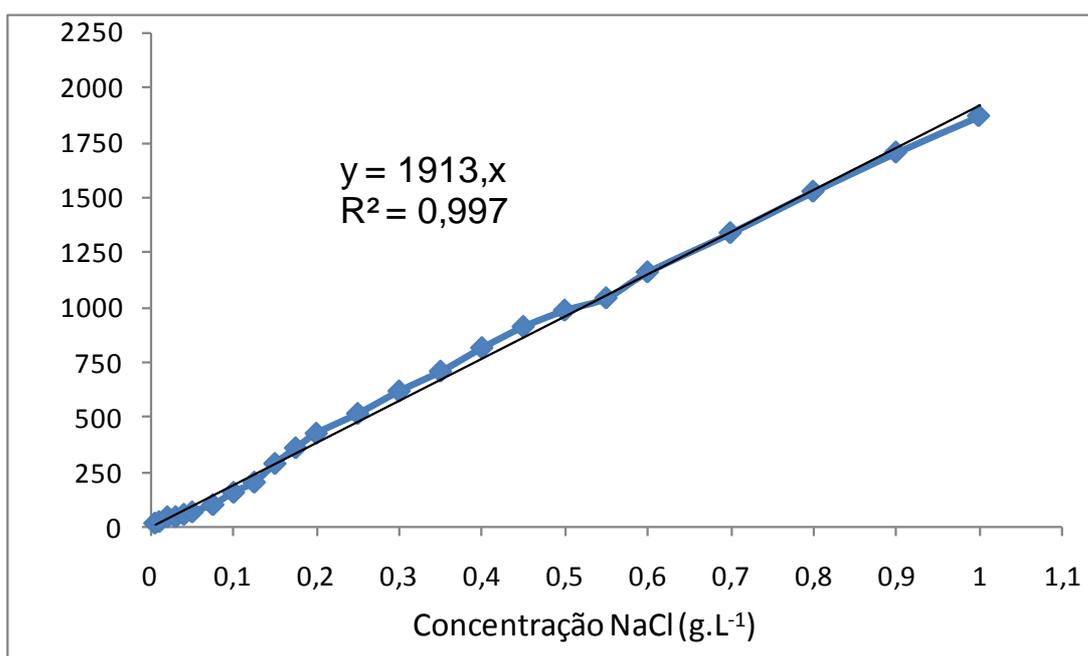


Figura: Curva padrão para determinar as concentrações de NaCl utilizadas na técnica de estímulo resposta através da leitura da condutividade

ANEXO B

Tabela: Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo empírico proposto para a resposta remoção de cor.

	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médio	F calculado
Regressão	8.158,9	4	2.039,7	42,04
Resíduos	339,6	7	48,5	
Falta de ajuste	273,7	4		
Erro puro	65,9	3		
Total	8.498,5	11		

Coeficiente de correlação: $R=0,98$, $F_{\text{tab.}} = 4,12$

Tabela: Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo empírico proposto para a remoção de turbidez.

	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	8.033,4	4	2008,3	39,05
Resíduos	360,0	7	51,4	
Falta de ajuste	228,4	4		
Erro puro	131,6	3		
Total	8.393,4	11		

Coeficiente de correlação: $R=0,98$, $F_{\text{tab.}} = 4,12$

Tabela: Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo empírico para remoção de COT.

	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	2.556,8	4	639,2	9,38
Resíduos	408,7	6	68,1	
Falta de ajuste	402,8	4	100,7	
Erro puro	5,9	2	3,0	
Total	2.965	10	296,5	

Coeficiente de correlação: $R=86,2$, $F_{\text{tab.}} = 4,26$

ANEXO C

Tabela: Caracterização dos efluentes sintético.

Parâmetros	Cor Pt mgL ⁻¹	Turbidez NTU	COT O ₂ mgL ⁻¹	DQO O ₂ mgL ⁻¹	pH	Cond.	Densidade de Corrente
Condição							
pH = 10/C* = 387μS.cm ⁻¹	9.250	1.250	1.019	2.388	10	312	12
pH = 8/ C* = 90μS.cm ⁻¹	10.175	1.400	1.098	2.294	8	87	5
pH = 6/ C* = 357μS.cm ⁻¹	8.425	1.250	937	2.231	6	364	23
pH = 8/ C* = 372μS.cm ⁻¹	9.750	1.275	956	2.419	8	394	27
pH = 6/ C* = 90μS.cm ⁻¹	10.300	1.375	1090	2.200	6	64	6

*Condutividade