

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO CÂMPUS DE
ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RÚBIA MORES

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR TÉCNICAS
DE ELETROCOAGULÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO

ERECHIM, RS

2017

RÚBIA MORES

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR
ELETROCOAGULÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Câmpus de Erechim.

Orientadora: Dra. Juliana Steffens

Orientador: Dr. Rogério Marcos Dallago

Orientador: Dr. Airton Kunz

ERECHIM, RS

2017

RÚBIA MORES

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR
ELETROCOAGULÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Câmpus de Erechim.

Erechim, 24 de março de 2017.

Banca Examinadora

Juliana Steffens, D. Sc.
(Orientadora)

Marcelo Mignoni, D.Sc.
URI –Erechim

Rogério Marcos Dallago, D. Sc.
(Orientador)

Toni Luis Benazzi, D. Sc.
IFRS – Erechim

Airton Kunz D. Sc.
(Orientador)

Gean Delise Pasquali Vargas, D. Sc.
UFFS - Erechim

Thiago André Weschenfelder
URI –Erechim

AGRADECIMENTOS

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões de Erechim e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

À CAPES pela concessão da bolsa que permitiu a realização dos estudos.

À Embrapa Suínos e Aves pela oportunidade de realizar este trabalho e pela infraestrutura concedida.

À Empresa RIMA Industrial e a De Nora do Brasil, pela doação dos materiais dos eletrodos.

Aos professores orientadores Dra. Juliana Steffens e ao Dr. Rogério Marcos Dallago e ao Pesquisador Dr. Airton Kunz, meu especial agradecimento pela oportunidade concedida, amizade, incentivo e orientação no decorrer do trabalho.

À minha família e as minhas queridas amigas pelo apoio.

Ao Arlei, o Luizinho e ao Juliano por sempre estarem a disposição quando precisei de ajuda, MUITO OBRIGADA.

Aos professores dos cursos de Engenharia de Alimentos e Química e em especial ao professor Claudio Augusto Zakrzewski e a professora Helen Treichel.

À professora Dra. Aline Viancelli e sua aluna Angélica Simas pela confiança, parceria na realização de alguns trabalhos e pela amizade.

Aos funcionários, estagiários e bolsistas da Embrapa Suínos e Aves e da URI – Erechim.

RESUMO

A alta concentração de suínos em pequenas propriedades tem acarretado um aumento significativo de águas residuais. Na busca por uma alternativa de gerenciamento desses resíduos, os processos eletroquímicos apresentam-se como uma forma de minimizar os impactos ambientais gerados pelo manejo incorreto dessas águas residuais. Dentre os processos eletroquímicos destaca-se: a tecnologia de eletrocoagulação (EC), que baseia-se na dissolução de íons metálicos que, em condições adequadas produzem o agente coagulante “*in situ*” responsável pela remoção dos compostos contaminantes; já na tecnologia de eletro-oxidação onde dois mecanismos de oxidação podem acontecer: a oxidação anódica direta e a oxidação indireta. Neste contexto, o presente estudo avaliou os processos de eletrocoagulação e eletro-oxidação como alternativas de tratamento de águas residuais da suinocultura pré-tratadas por Upflow anaerobic sludge blanket digestion (UASB). Os testes foram realizados em escala laboratorial utilizando reatores em descontínuo e contínuo. Para a eletrocoagulação os eletrodos de alumínio e ferro foram avaliados. Neste sistema, investigou-se a remoção simultânea da turbidez, do carbono orgânico solúvel (COS), do fósforo total (P_{total}), de metais e da *E. coli*. No reator batelada e em contínuo, investigou-se os efeitos do tempo operacional, densidade de corrente e pH inicial. A remoção da *E. coli* foi avaliada somente no reator batelada. A avaliação do sistema de eletro-oxidação como processo de remoção da amônia reator batelada, estudou os efeitos da densidade de corrente e a dosagem do agente oxidante cloreto de sódio (NaCl). Os resultados da eletrocoagulação demonstraram que os eletrodos de alumínio e ferro são excelentes para serem aplicados para a remoção dos compostos avaliados. Os resultados da eletro-oxidação da amônia foram eficientes quando o cloreto de sódio estava presente no sistema, o estudo também demonstrou que a densidade de corrente (DC) exerceu maior influência sobre o processo de EC. Portanto, os sistemas propostos neste trabalho podem ser utilizados como sistemas de tratamento de águas residuais da suinocultura.

Palavras-chave: Eletrocoagulação, Eletrodo, Alumínio, Ferro, Eletro-oxidação

ABSTRACT

The high concentration of pigs on small farms has led to a significant increase in wastewater. In the search for an alternative of waste management, the electrochemical processes are presented as a way to minimize the environmental impacts generated by the incorrect handling of these wastewater. Among the electrochemical processes, we highlight: electrocoagulation technology (EC), which is based on the dissolution of metallic ions that, under suitable conditions, produce the coagulant agent "in situ" responsible for the removal of the contaminating compounds; Already in the electro-oxidation technology where two mechanisms of oxidation can happen: the direct anodic oxidation and the indirect oxidation. In this context, the present study evaluated the electrocoagulation and electro-oxidation processes as alternatives for the treatment of swine wastewater pretreated by Upflow anaerobic sludge blanket digestion (UASB). The tests were carried out on a laboratory scale using discontinuous and continuous reactors. For electrocoagulation the aluminum and iron electrodes were evaluated. In this system, the simultaneous removal of turbidity, soluble organic carbon (COS), total phosphorus (P_{total}), metals and *E. coli* was investigated. In the batch and continuous reactor, the effects of operating time, current density and initial pH were investigated. The removal of *E. coli* was evaluated only in the batch reactor. The evaluation of the electro-oxidation system as a process of removal of the ammonia batch reactor, studied the effects of current density and the dosing of the oxidizing agent sodium chloride (NaCl). The results of the electrocoagulation showed that the aluminum and iron electrodes are excellent to be applied for the removal of the evaluated compounds. The results of electro-oxidation of ammonia were efficient when sodium chloride was present in the system, the study also showed that current density (DC) exerted greater influence on the EC process. Therefore, the systems proposed in this work can be used as swine wastewater treatment systems.

Keywords: Electrocoagulation, Electrode, Aluminum, Iron, Electro-oxidation

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Abate de suínos segregados entre os estados do Brasil - 2015	22
Figura 2.2 – Síntese da estrutural conceitual da tecnologia de eletrocoagulação	27
Figura 2.3 – Desestabilização e agregação das partículas	28
Figura 2.4 – Interações físico-químicas dentro do reator de eletrocoagulação	29
Figura 2.5 – Solubilidade do alumínio em função do pH.....	32
Figura 2.6 – Solubilidade do Fe (III) (a) e Fe (II) (b) de acordo com o pH	34
Figura 2.7 – Processo de eletro-oxidação do nitrogênio	37
Figura 3.1 – Aparato Experimental	47
Figura 3.2 - Diagramas de Pareto que mostram a importância dos efeitos T, DC e pH para as respostas turbidez, COS em P_{total} em relação aos eletrodos de alumínio e ferro.....	54
Figure 3.3 - Formação de precipitados ao redor dos cátodos de eletrodos de ferro e alumínio.....	57
Figura 3.4 – Valores observados nos experimentos versus valores calculados pelo modelo para a remoção de COS com o eletrodo de Al (a) e P_{total} como o eletrodo de Fe (b).....	60
Figura 3.5 – Superfície de Resposta em 3D para a remoção de P_{total} (%); a) Efeito da Densidade de Corrente e do Tempo operacional; b) Efeito do pH inicial e da Densidade de corrente; c) Efeito do pH inicial e do Tempo Operacional	61
Figura 3.6 – Superfície de Resposta em 3D para a remoção COS (%); a) Efeito da Densidade de Corrente e do Tempo operacional; b) Efeito do pH inicial e da Densidade de corrente; c) Efeito do pH inicial e do Tempo Operacional.....	62
Figura 4.2 - Superfície de Resposta em 3D para a redução de <i>E. coli</i>	77
Figura 4.3 - Redução de <i>E. coli</i> em diferentes condições de eletrocoagulação de pH e DC utilizando eletrodos Al e Fe.....	78
Figura 5.1 – Aparato Experimental	88
Figura 5.2 – Valores observados nos experimentos versus valores calculados pelo modelo para a remoção de da turbidez (a) e do P_{total} (b).....	92
Figura 5.3 – Superfície de Resposta em 3D para a remoção Turbidez (%) (a) e do P_{total} (b) em função da DC e do TRH	92
Figura 5.4 – Diagramas de Pareto que mostram a importância dos efeitos TRH e DC para as respostas Turbidez (a), COS (b) e do P_{total} (c)	96

Figura 6.1 - Evolução da concentração de amônia (A) e nitrato (B) na solução durante a eletro-oxidação	108
Figura 6.2 - Diagramas de Pareto para os efeitos densidade de corrente e concentração de NaCl para a remoção de amônia (A) e a geração de nitrato (B).....	109
Figura 6.3 – Variação do pH durante o processo de eletro-oxidação.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB	46
Tabela 3.2 – Variáveis reais e codificadas do DCCR 2 ³	48
Tabela 3.3 – Matriz do DCCR 2 ³ com valores codificados e (reais) e as respostas em percentagem de remoção da turbidez, COS, P _{total} e os valores de pH final , para os eletrodos de Al e Fe	51
Tabela 3.4 – Resultados da ANOVA para as respostas turbidez, COS e P _{total}	59
Tabela 3.5 - Comparação do rendimento energético teórico produção de hidrogénio que pode ser coletado e da energia necessária para o processo de eletrocoagulação	65
Tabela 4.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB	72
Tabela 4.2 – Variáveis e níveis do Planejamentos Fatorial	73
Tabela 4.3 – Matriz do Planejamento Fatorial 2 ² com valores codificados e (reais) e as respostas para os eletrodos de Al e Fe	75
Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para a redução da <i>E. coli</i>	76
A coleta das amostras foi realizada de acordo com o item 3.2.1. A caracterização das amostras das águas residuais da suinocultura no momento dos experimentos em reator contínuo seguem na Tabela 5.1.....	86
Tabela 5.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB para os experimentos em reator contínuo utilizando eletrodos de alumínio e ferro.....	87
Tabela 5.2 – Variáveis e níveis do DCCR 2 ² para os eletrodos de alumínio e ferro.	88
Tabela 5.3 – Matriz do DCCR 2 ² com valores codificados e (reais) para as respostas em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P _{total} , o pH final e custo operacional para o eletrodo de alumínio	90
Tabela 5.4 - ANOVA para remoção da turbidez e do P _{total}	91
Tabela 5.5 – Matriz do DCCR 2 ² com valores codificados e (reais) para as respostas em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P _{total} , pH final e custo operacional para o eletrodo de ferro.....	94
Tabela 6.1 – Variáveis e seus níveis para o Planejamento Fatorial 2 ²	105
Tabela 6.2 – Caracterização química das águas residuais pré-tratada por UASB e a mesma depois de tratada pelo processo de eletrocoagulação	106
Tabela 6.3 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² com valores codificados (reais) e as respostas da concentração final de amônia, nitrato e nitrito e os valores de consumo de energia.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampère
A₀ – Concentração inicial
A_t – Concentração Final
ANOVA – Análise de Variância
APHA – American public health association
AOAC - *Association of official analytical chemists*
C_{energia} – Custo de energia
C_{eletrodo} – Custo do eletrodo
Cu – Cobre
CO – Custo operacional
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COS – Carbono orgânico solúvel
COT – Carbono orgânico total
COTS – Carbono orgânico total solúvel
CR – Cálculo de remoção
DC – Densidade de Corrente
DCCR – Delineamento do composto central rotacional
EC – Eletrocoagulação
EEP – Preço da energia elétrica
EMP – Preço do material do eletrodo
F – Constante de Faraday
Fe – Ferro
H – Hidrogênio
i – Intensidade de corrente
NaCl – Cloreto de sódio
M – Metal
Mel – consumo do eletrodo
Mn – Manganês
mA.cm⁻² – Miliampère por metro quadrados negativo
M_w – Massa molar do eletrodo

O - Oxigênio

P - Fósforo

pH – Potencial de hidrogênio

SPACs – Sistema de produção de animais confinados

t – Tempo operacional

Ti/OIr – Eletrodo de Titânio revestido de oxido de irídio

T_{EC} – Tempo operacional

U – Voltagem

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket ou Reator Anaerobio de Fluxo Ascendente

V – Volts

V_{ef} – Volume de efluente

z – Número de elétrons do material do eletrodo

Zn - Zinco

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
INTRODUÇÃO	16
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	17
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral.....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
1.3 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	20
CAPÍTULO II.....	21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 SUINOCULTURA.....	22
2.1.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA E SEU TRATAMENTO	23
2.2 PRINCÍPIOS DA ELETROQUÍMICA	25
2.2.1 ELETROCOAGULAÇÃO.....	26
2.2.1.1. HISTÓRICO	26
2.2.2 TEORIA DA ELETROCOAGULAÇÃO (EC).....	27
2.2.2.1 Mecanismos da Eletrocoagulação	29
2.2.2.1.1 Dissolução eletrolítica	29
2.2.2.1.2 EC usando eletrodos de alumínio	31
2.2.2.1.3 EC usando eletrodos de Ferro.....	32
2.2.2.2 Parâmetros que afetam a eletrocoagulação.....	35
2.3 ELETRO-OXIDAÇÃO	35
2.3.1 HISTÓRICO	35
2.3.1.1 Mecanismo.....	36
2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	39
CAPÍTULO III	44

REMOÇÃO DE FÓSFORO, CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL (COS) E TURBIDEZ DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR DESCONTÍNUO	44
3.1 INTRODUÇÃO	45
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	46
3.2.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADAS POR UASB	46
3.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.2.3 DELINEAMENTO DO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)	47
3.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	48
3.2.5 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS	49
3.2.6 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO	49
3.2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	50
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.3.1 Efeito do Tempo Operacional (T)	53
3.3.2 Efeito da Densidade de Corrente (DC)	55
3.3.3 Efeito do pH inicial.....	56
3.3.4 Análise de Variância (ANOVA)	58
3.4 REMOÇÃO DE Cu, Zn, Mn, Fe, Al	63
3.5 CONCENTRAÇÃO DE FERRO E ALUMÍNIO NO LODO GERADO PELA EC ..	64
3.6 ESTIMATIVA DO GÁS HIDROGÊNIO PRODUZIDO E DA ENERGIA DISPONÍVEL DESTE GÁS.....	64
3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
3.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CAPÍTULO IV	70
REDUÇÃO DE <i>Escherichia Coli</i> DE ÁGUAS RESIDUAIS.....	70
DE SUÍNOS PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO	70
UTILIZANDO ELETRODOS DE Al E Fe.....	70
4.1 INTRODUÇÃO	71
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	72
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUAL.....	72

4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	72
4.2.3 PLANEJAMENTO FATORIAL	73
4.2.4 PREPARAÇÃO DO INOCULO DA <i>E. coli</i> E SUA QUANTIFICAÇÃO	73
4.2.5 MÉTODOS ANÁLITICOS	74
4.2.6 CONSUMO DE ENERGIA E DE ELETRODOS	74
4.2.7 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO	74
4.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	74
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.3.1 EFEITO DO pH.....	78
4.3.2 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE	80
4.3.4 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS	81
4.4 CONCLUSÃO.....	81
4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	82
CAPÍTULO V	84
REMOÇÃO DE FÓSFORO, CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL (COS) E TURBIDEZ DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR CONTÍNUO	84
5.1 INTRODUÇÃO	85
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	86
5.2.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADAS POR UASB	86
5.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	87
5.2.3 DELINEAMENTO DO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)	88
5.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	88
5.2.5 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS	89
5.2.6 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO	89
5.2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	89
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.3.1 ELETRODO DE ALUMÍNIO.....	89
5.3.2 ELETRODO DE Fe.....	93
5.4 COMPARAÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO	97
5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

CAPÍTULO VI	101
REMOÇÃO DA AMÔNIA DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO POR ELETRO-OXIDAÇÃO.....	101
6.1 INTRODUÇÃO	102
6.2. MATERIAL E MÉTODOS	104
6.2.1 AGUA RESIDUAL DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADA POR UASB.....	104
6.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	104
6.2.2.1 Reator de eletrocoagulação contínuo.....	104
6.2.2.2 Reator de eletro-oxidação	104
6.2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	105
6.2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL	105
6.2.5 CONSUMO DE ENERGIA	106
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
6.3.1 ELETROCOAGULAÇÃO.....	106
6.3.2 ELETRO-OXIDAÇÃO	107
6.3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	109
6.3.4 EFEITO DA DOSAGEM DE CLORETO DE SÓDIO (NaCl)	109
6.3.5 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE	110
6.3.6 pH	111
6.4. CONCLUSÃO.....	111
6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
CAPÍTULO VII.....	114
CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
7.1 TRABALHOS FUTUROS.....	116
CAPÍTULO VIII	117
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	117
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	118



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Esta tese está organizada em 8 capítulos. O **Capítulo I** apresenta uma introdução geral sobre a suinocultura e suas águas residuais, e os processos eletroquímicos: eletrocoagulação e eletro-oxidação. Também neste mesmo capítulo os objetivos gerais e específicos, são expostos. Na sequência, o **Capítulo II** apresenta os aspectos teóricos que fundamentam esta tese.

Os resultados, obtidos estão divididos em 04 capítulos, estes tratam, de forma independente, cada um dos estudos realizados. Desta forma, os estudos experimentais apresentados nos **Capítulos III, IV, V e VI** foram estruturados com uma breve introdução, metodologia utilizada, apresentação e discussão dos resultados, as conclusões e, por fim, as referências utilizadas. No **Capítulo VII**, é apresentada uma conclusão geral da tese e no **Capítulo VIII** são apresentados os trabalhos científicos gerados no decorrer do doutorado.

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Com a demanda crescente da produção de alimentos, vinculada com o aumento mundial de consumo de carne, a produção agropecuária vem acentuando sua participação nos impactos provocados ao ambiente (CHERUBINI et al., 2015; ABCS, 2016).

Dentre as carnes disponíveis no mercado, a carne de suíno está entre as principais fontes de proteína animal para consumo humano (USDA, 2012), por ser um componente desejável de uma dieta/refeição por fornecer vitaminas, proteínas e minerais ao corpo humano (DEVINE, 2016). A U.S. department of agriculture (USDA) afirma que no ano de 2015 eram 1,2 trilhões de suínos em todo mundo. A China aparece como a proprietária do maior rebanho de suínos, com 696 milhões de cabeças, seguida da União Europeia (265,8 milhões de cabeças), Rússia (39,7 milhões de cabeças) e Brasil (39 milhões de cabeça) (USDA, 2016).

Deste modo, a suinocultura é uma atividade de fundamental importância para a economia brasileira, pois se destaca na geração de emprego e renda para a população, além da capacidade de produzir uma das principais fontes de proteína animal para a nutrição humana, e ocupar uma posição estratégica na produção global de alimentos (FAO, 2014).

Estimativas mostram que a suinocultura empregou cerca de 126 mil pessoas, proporcionando massa salarial de R\$ 3.339,7 milhões em 2015. Deste montante, as unidades frigoríficas geraram cerca de 92 mil postos de trabalho com abate e processamento de suínos. O maior número de empregos foi gerado nas atividades operacionais da produção de suínos com cerca de 32 mil postos de trabalho e as atividades administrativas relacionadas às granjas geraram 2,8 mil postos de trabalho (ABCS, 2016).

A suinocultura brasileira adota como modelo produtivo, em sua maioria, a gestão de integração entre produtores e indústrias (ABIPECS, 2014), através de um sistema intensivo de produção de suínos, onde os animais são criados em confinamento, com pleno controle sanitário e respeitando os requisitos internacionais de bem-estar animal. No entanto, a pecuária a nível comercial está relacionada com impactos consideráveis sobre o meio ambiente, pois a produção animal de suínos é um sistema complexo, que envolve múltiplos aspectos: produção animal, transporte, cuidados com animais, reprodução, criação, engorda, gestão de resíduos, etc (LAMNATOU et al., 2016).

O rápido crescimento da produção de suínos tem resultado em grandes impactos ambientais, estes em maior relevância especialmente nos países em desenvolvimento, como o Brasil (MOHEDANO et al., 2014; CHERUBINI et al., 2015; GUTIÉRREZ et al., 2016). Estes impactos estão vinculados à geração de enormes quantidades de estrume que pode se tornar um poluente perigoso se não for tratado de forma adequado e despejado em ecossistemas terrestres e aquático ao invés de um fertilizante benéfico, apesar de seu alto teor de nutrientes (YETILMEZSOY et al., 2015).

Hoje, a alternativa mais comum é a disposição deste resíduo em solos agrícolas como fertilizante (SEGAT et al., 2015). Quando descartado de forma adequada, o estrume melhora as características biológicas, físicas e químicas do solo (SCHERER et al., 2007). No entanto, a sua utilização inadequada em grandes concentrações gera poluição ambiental e esta é a principal preocupação das explorações suinícolas devido à grande concentração geográfica e intensificação da produção. Uma disposição intensiva e prolongada de estrume suíno faz com que ocorra a eutrofização de corpos d'água superficiais; contaminação das águas subterrâneas por nitrato, amônia, patógenos e outros elementos tóxicos; excesso de nutrientes nos solos e outros elementos tóxicos como Cu, Zn, Fe e Mn, além de liberação de amônia, metano e outros gases na atmosfera (SCHERER et al., 2010).

No Brasil o manejo dos dejetos líquidos é realizado através da armazenagem e estabilização em esterqueiras, biodigestores e compostagem com posterior disposição sobre o solo. Em caso de tratamento desses resíduos, o mesmo poderá ser lançado em cursos d'água, desde que sejam atendidos os padrões de fixados (FEPAM, 2014). Em relação, esses sistemas de tratamento biológicos como biodigestores e tratamento por reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) ainda apresentam efluentes com elevada concentração de carbono orgânico total (COT), fosforo (P), metais e amônia.

Neste contexto, nos últimos anos as tecnologias eletroquímicas (eletrocoagulação e a eletro-oxidação) mostram-se competitivas em relação as outras tecnologias uma vez que, em

termos de custo, eficiência e por possuir sistemas compactos estão se tornando alternativas eficazes de remoção de diversos poluentes (metais, carbono, gordura, óleos, nutrientes, entre outros). Deste modo, a avaliação dos processos eletroquímicos como alternativas de tratamento das águas residuais da suinocultura é muito importante, uma vez que essa tecnologia foi pouco explorada nesta área, assim mostra-se a relevância deste estudo.

Com base nos princípios desta técnica de tratamento, este trabalho se propôs a estudar a aplicabilidade das técnicas de eletrocoagulação e eletro-oxidação como alternativas de tratamento de águas residuais da suinocultura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo avaliar processos de eletrocoagulação e eletro-oxidação como alternativas de tratamento de águas residuais da suinocultura.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar um reator de eletrocoagulação descontínuo e contínuo, escala de bancada.
- Investigar as variáveis pH inicial, tempo operacional e densidade de corrente e material do eletrodo;
- Avaliar a remoção da turbidez, do fósforo total, do carbono orgânico solúvel, da *Escherichia coli* e de metais;
- Estudar um sistema descontínuo de eletro-oxidação como alternativa de oxidação da amônia.

1.3 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABCS. Mapeamento da suinocultura brasileira=Mapping of Brazilian Pork Chain. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas; Associação Brasileira dos Criadores de Suínos, Brasília, DF, 2016.

ABIEPCS- Associação Brasileira da Industria Produtora e Exportadora de Carne Suína. 2014. Disponível em: <<http://www.abiepcs.com.br>> Acesso em: Jun. 2016.

CHERUBINI, E.; ZANGHELINI, G.M.; ALVARENGA, R.A.F.; FRANCO, D.; SOARES, S.R. Life cycle assessment of swine production in Brazil: a comparison of four manure management systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 68-77, 2015.

DEVINE, C. E. Meat-Based Foods. Reference Module in Food Science. 2016

FAO. **Food and agriculture organization of the united nations**. The State of Food and Agriculture. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/012/i0680e/i0680e.pdf>> Acesso em abr 2015.

FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS. **Critérios técnicos para o licenciamento ambiental de novos empreendimentos destinados à suinocultura**. Versão: Atualizada em Julho/2014 a partir do original de agosto 2010.

GUTIÉRREZ, A. S.; ERAS, J. J. C.; BILLEN, P.; VANDECASTEELE, C. Environmental assessment of pig production in Cienfuegos, Cuba: alternatives for manure management. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2518–2528, 2016.

LAMNATOU, C.; EZCURRA-CIAURRIZ, X.; CHEMISANA, D.; PLA-ARAGON, L.M. Environmental assessment of a pork-production system in North-East of Spain focusing on life-cycle swine nutrition. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 105-115, 2016.

MOHEDANO, R.A.; COSTA, R.H.R.; HOFMANN, S.M.; BELLI FILHO, P. Using full-scale duckweed ponds as the finish stage for swine waste treatment with a focus on organic matter degradation. **Water Science & Technology**, p. 2147-2154, 2014.

SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. Long-term swine manure fertilization and its effects on soil chemical properties in Santa Catarina, southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.4, 2010.

SCHERER; E. E.; BALDISSERA, I. T.; NESI; C. N. Chemical properties of a red latosol under no-tillage and swine manure utilization. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, n.1, 2007.

SEGAT, J. C.; ALVES, P. R. L.; BARETTA, D.; CARDOSO, E. J. B. N. Ecotoxicological evaluation of swine manure disposal on tropical soils in Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 91–97, 2015.

USDA. **United States department of agriculture**. 2016. Livestock and Poultry: Disponível em: <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf> Acesso em: Jan 2017.



CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

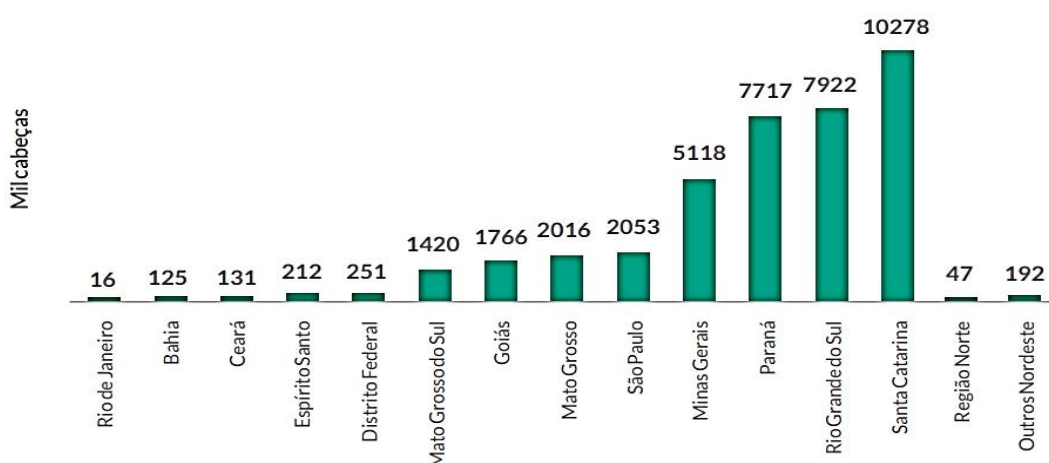
Neste capítulo será apresentada uma breve explanação sobre a suinocultura e os processos de tratamentos eletroquímicos: eletrocoagulação e eletro-oxidação.

2.1 SUINOCULTURA

Devido a busca pelo aumento da produção de carne suína, a suinocultura brasileira passou por alterações tecnológicas, que objetivaram principalmente ao aumento da produtividade e redução dos custos de produção. O aumento da produtividade animal/área pelos Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs) tornou-se cada vez mais comum (CARDOSO; OYAMADA; SILVA, 2015; SEGAT et al., 2015; RODRIGUES, 2008).

O plantel reprodutivo brasileiro é de 1.720.255 matrizes, tendo produzido 39.263.964 suínos para abate em 2015 (IBGE, 2016). A Figura 2.1 mostra a distribuição de abates por estado da federação. Esse volume, quando se considera as diferentes etapas de produção e consumo, fez com que o Produto Interno Bruto (PIB) da suinocultura no Brasil somasse R\$ 62,576 bilhões e a movimentação de toda cadeia produtiva de suínos foi de 149,867 bilhões. As atividades de processamento industrial, comercialização e consumo movimentaram R\$ 117,761 bilhões, esse montante equivale a 78,58% da movimentação financeira de toda a cadeia produtiva (ABCS, 2016).

Figura 2.1 – Abate de suínos segregados entre os estados do Brasil - 2015



Fonte : ABCS, 2016 *apud* IBGE 2016

Juntamente com o aumento da produção suinícolas veio o aumento da geração de dejetos, que ganha cada vez mais importância no contexto ambiental, uma vez que a poluição

provocada pelo manejo inadequado pode acarretar graves problemas ao meio ambiente, podendo tornar-se um poluente perigoso para os ecossistemas terrestres e aquáticos, ao invés de um fertilizante benéfico, apesar de seu alto teor de nutrientes (CARDOSO; OYAMADA; SILVA, 2015; SEGAT et al., 2015; RODRIGUES, 2008).

Com respeito à suinocultura, um marco na evolução da legislação ocorreu com a criação da Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981). Essa Lei objetiva preservar, melhorar e recuperar a qualidade ambiental, além de inserir uma penalização por ato danoso ao meio ambiente. A criação de suínos enquadra-se nesses moldes pela grande quantidade de dejetos gerados, caracterizados por sua grande capacidade poluidora.

A proteção ambiental no Brasil é regida por uma série de leis, decretos e portarias, que relacionam o uso dos efluentes da produção animal como fonte de adubação e impõem limites para seu lançamento em corpos de água. Destaca-se a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): a de nº. 430 de maio de 2011, que estabelece padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água e regulamenta a aplicação do efluente animal no solo quando este se encontra na forma de lodo (MIELE & KUNZ, 2007).

2.1.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA E SEU TRATAMENTO

Os resíduos líquidos provenientes da suinocultura resultam da mistura de fezes, urina, restos de rações, limpeza, pelos e descamação de animais, e, principalmente, de água de lavagem das baias, a qual geralmente confere alta diluição ao material. Esse resíduo contém matéria orgânica, além de nutrientes, como N e P, micronutrientes e outros materiais decorrentes do processo criatório (SÁ et al., 2014) e metais como cobre, zinco e manganês (STEINMETZ et al., 2009).

Vários estudos relatam o uso de dejetos suínos como uma alternativa promissora na adubação de pastagens, sendo a aplicação de 180 m³ de dejetos líquidos suínos pode proporcionar resultados semelhantes e/ou até melhores para a variável produção quando comparado à adubação química (MEDEIROS et al., 2007).

No entanto, seu uso inadequado em grandes concentrações gera poluição ambiental e esta é a grande preocupação. No solo uma disposição intensa e prolongada de efluente suíno faz com que ocorra contaminação do lençol freático, acumulação de elementos tóxicos, salinização, impermeabilização, desequilíbrio dos nutrientes no solo e contaminação das

culturas por meio da transmissão de patógenos e parasitas (SCHERER; NESI; MASOTTI, 2010; PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003).

Se forem lançados nos corpos de água, podem reduzir a concentração de oxigênio, necessários à vida aquática, devido à alta demanda bioquímica de oxigênio, que é cerca de 260 vezes superior à do esgoto doméstico. O nitrogênio e o fósforo também presentes nas águas residuais podem eutrofizar o ambiente aquático e os patógenos podem causar doenças diretas às pessoas que entrarem em contato com a água contaminada (SILVA, 2013).

O manejo dos dejetos animais pode ser feito por meio de armazenagem ou tratamento. A armazenagem consiste em colocar os dejetos em depósitos durante um determinado tempo, com o objetivo de fermentar a biomassa e reduzir os patógenos. O tratamento, por sua vez, é um conjunto de procedimentos que tem como finalidade reaproveitar os dejetos de forma a minimizar os riscos de poluição ambiental e potencializar o aproveitamento dos nutrientes para fins de adubação agrícola (CARDOSO; OYAMADA; SILVA, 2015).

As principais técnicas de tratamento de dejetos costumam combinar processos físicos e biológicos. De acordo com Diesel, Miranda e Perdomo (2002), no tratamento físico, o dejetos passa por um ou mais processos físicos, quando ocorre a separação das partes: sólida e líquida. A separação das partes pode ser efetuada por processo de decantação, centrifugação, peneiramento e/ou prensagem. A desidratação da parte líquida pode ser feita por meio do vento, ar forçado ou ar aquecido. Uma das principais vantagens do tratamento físico é que a separação entre as partes sólida e líquida pode minimizar os custos do tratamento. Por outro lado, no tratamento biológico ocorre a degradação biológica do dejetos por micro-organismos aeróbios e anaeróbios, resultando em um material estável e isento de organismos patogênicos.

Nos dejetos com características sólidas é possível fazer o tratamento biológico por meio do processo de compostagem, enquanto em dejetos líquidos pode-se executar os processos de lagoas de decantação. Uma das vantagens do tratamento biológico é adequar e maximizar a utilização dos dejetos enquanto fertilizantes de acordo com a realidade de cada propriedade, e tratar o excesso de efluentes visando a atender aos parâmetros da legislação ambiental (DIESEL; MIRANDA; PERDOMO, 2002).

Os sistemas de gestão mais comuns das águas residuais da suinocultura, que são usados em 80 % das fazendas integradas, é o armazenamento em lagoas abertas, sem uma cobertura, e os biodigestores estão sendo utilizado quase em todos os 20% restantes das atividades agrícolas (HIGARASHI et al., 2013). Em ambos os sistemas, as águas residuais são aplicadas no solo como adubo orgânico (CHERUBINI et al., 2015).

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural, o qual a matéria orgânica é reduzida a metano em ambientes livres de oxigênio (CHEN, 2008). Atualmente, a digestão anaeróbia é bem estabelecida e aceita para o tratamento de dejetos para a geração de bicomcombustíveis contendo metano (SAADY & MASSÉ, 2015; MAO et al., 2015).

Os quatro estágios da digestão anaeróbia são: (I) hidrólise na qual moléculas complexas insolúveis são desagregadas por enzimas para obter os compostos simples; (II) acidogênese (ou fermentação), em que os compostos solúveis são por sua vez convertidos em ácidos voláteis, álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono; (III) acetogênese, em que diferentes acetatos formam álcoois e ácidos voláteis e finalmente metanogênese; (IV) em que o metano é produzido a partir do hidrogênio ou do acetato de etila (CHERNICHARO, 1997).

Após a digestão anaeróbia dos dejetos de suínos, ainda permanecem altas concentrações de nutrientes no digerido. Sem tratamento adequado, o nitrogênio, o fósforo, a matéria orgânica e os metais contidos no digerido podem causar poluição da água, problemas de odor e eutrofização. Assim, alternativas de tratamento do material digerido são necessárias antes de serem lançados nos corpos d'água e/ou no solo.

As águas residuais da suinocultura, portanto podem e devem ser tratadas e manejadas, antes da disposição final adequada no solo ou águas superficiais. Pode tornar-se uma alternativa econômica e sustentável para o produtor, com a produção de metano, de efluente e lodo estabilizado com disponibilidade de nutrientes mineralizados e orgânicos - minerais que podem melhorar o ambiente, prevenindo a poluição da água, do solo e do ar. Adotando-se um tratamento adequado é possível encontrar um equilíbrio entre produção, geração de renda e proteção do ambiente.

2.2 PRINCÍPIOS DA ELETROQUÍMICA

As tecnologias eletroquímicas são baseadas na transferência de elétrons entre os eletrodos e a solução eletrolítica, por aplicação de um campo elétrico entre o ânodo e o cátodo, estes confeccionados com materiais específicos, apropriados para cada tecnologia eletroquímica. A diferença de potencial e/ou corrente aplicada fornece a força motriz necessária para promover as reações de oxidação/redução dos poluentes contidos na célula eletroquímica (FERNANDES et al., 2015).

Dentre as tecnologias eletroquímicas promissoras e relativamente novas (MOUSSA et al., 2017), os sistemas de eletrocoagulação e eletro-oxidação serão apresentados nesta revisão

de literatura descrita neste capítulo, por serem os processos de tratamento estudados nesta tese.

2.2.1 ELETROCOAGULAÇÃO

2.2.1.1. HISTÓRICO

Dentre os processos eletroquímicos a eletrocoagulação (EC) foi patenteada pela primeira vez no final do século 19 como um processo de tratamento de esgoto. Sendo o primeiro processo conduzido em 1888, em Londres e Salford, Inglaterra. O processo possuía ânodos de ferro, com uma polegada de distância entre os eletrodos. Em 1909 os Estados Unidos aplicaram a EC utilizando eletrodos de Al e Fe para tratar água potável, em grande escala. Em ambos Oklahoma e Santa Monica, as instalações de tratamento de águas residuais por EC começaram a operar em 1911. Em 1925, uma usina perto de Moscou começou a tratar água potável com EC utilizando eletrodos de ferro. Na década de 1940 e 50, plantas piloto de EC usando eletrodos de ferro e alumínio foram testados quanto à remoção de cor e turbidez para água potável (VIK; CARSON; EIKUN, 1984).

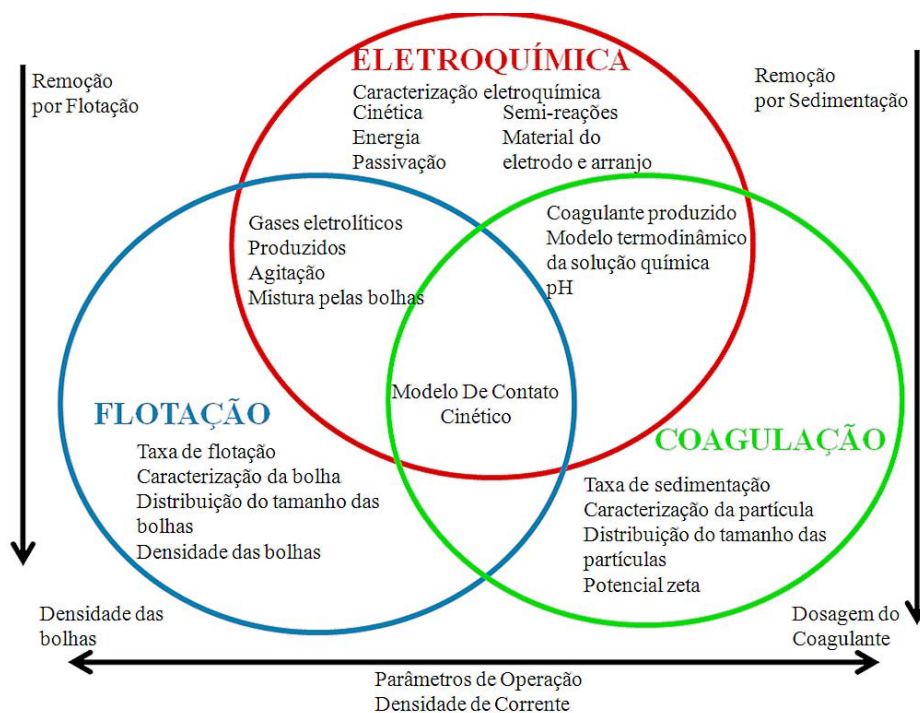
A EC era uma tecnologia promissora no início do século XIX, mas desapareceu por apresentar um elevado custo de investimento de capital e manutenção (MALAKOOTIAN & YOUSEFI, 2009). No entanto, a sua simplicidade, eficiência, seletividade, segurança, flexibilidade, baixa produção de lodo, minimização de adição de produtos químicos, baixo tempo operacional, impulsionaram o seu ressurgimento em 1990 e conduziu a um aumento no número de trabalhos experimentais (FERNANDES et al., 2015).

A tecnologia de eletrocoagulação (EC) apresenta-se como uma tecnologia de tratamento eficaz para vários tipos de águas residuais, tais como: águas residuais de aves (YETILMEZSOY et al., 2009), águas oleosas (YANG et al., 2015); efluentes têxteis (JUNG et al., 2015), metais (GATSIOS; HAHLADAKIS; GIDARAKOS, 2015; AL-SHANNAG et al., 2015), efluentes industriais (GARCÍA-GARCÍA et al., 2015), indústria de aves (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; MARAN, 2015) efluentes da biodigestão (LIU et al., 2015), fósforo (ATTOUR et al., 2014); Nitrito (GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015) efluentes de soro de queijo (TEZCAN UN et al., 2014), entre outros.

2.2.2 TEORIA DA ELETROCOAGULAÇÃO (EC)

De acordo com Holt et al. (2002), a eletrocoagulação é uma tecnologia que está na intersecção de três fundamentais tecnologias: eletroquímica, coagulação e flotação. A Figura 2.2 apresenta a complexidade da eletrocoagulação de forma simplificada através de um diagrama de Venn.

Figura 2.2 – Síntese da estrutural conceitual da tecnologia de eletrocoagulação



Fonte: Adaptado de Emamjomeh (2009)

O processo de EC ocorre em diferentes etapas, sendo estas influenciadas por muitos fatores químicos e físicos, a primeira etapa, envolve a geração do coagulante em “*in situ*” por eletro dissolução do metal do ânodo, geralmente alumínio e/ou ferro. Os íons metálicos gerados para formação do agente coagulante são gerados de acordo com as seguintes etapas (KOBAYASHI et al., 2010; LIU et al., 2010):

- (i) Dissolução do ânodo;
- (ii) Formação do íon OH^- e de H_2 no cátodo;
- (iii) Reações eletrolíticas na superfície do eletrodo;
- (iv) Adsorção do coagulante pelos poluentes coloidais;
- (v) Remoção por sedimentação ou flotação.

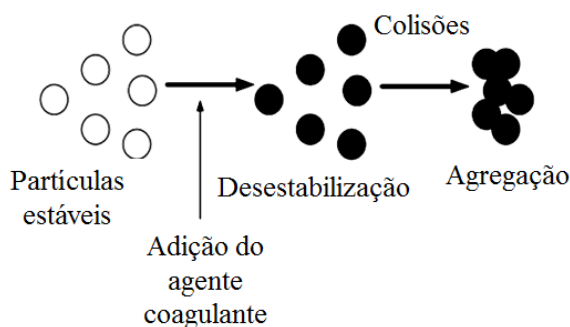
Na segunda etapa do processo de EC, dá-se a desestabilização dos contaminantes, quebra das emulsões, neutralização de espécies iônicas e a remoção das partículas suspensas (Figura 2.3). O mecanismo de desestabilização dos contaminantes, das partículas em suspensão e de quebra das emulsões, foi descrito em etapas principais e pode ser resumido como segue (MOLLAH et al., 2001):

(i) A compressão da dupla-camada difusa em torno da espécie carregada, que é conseguida pelas interações de íons gerados pela dissolução do eletrodo de sacrifício, devido à passagem da corrente através da solução.

(ii) Neutralização da carga das espécies iônicas presentes no efluente, que é causada por íons de carga contrária, produzida pela dissolução eletroquímica do eletrodo de sacrifício. Estes íons de carga contrária reduzem a repulsão eletrostática entre partículas suficientemente, de modo que a atração de Van der Waals predomine, causando assim a coagulação. Uma carga líquida zero resulta no processo.

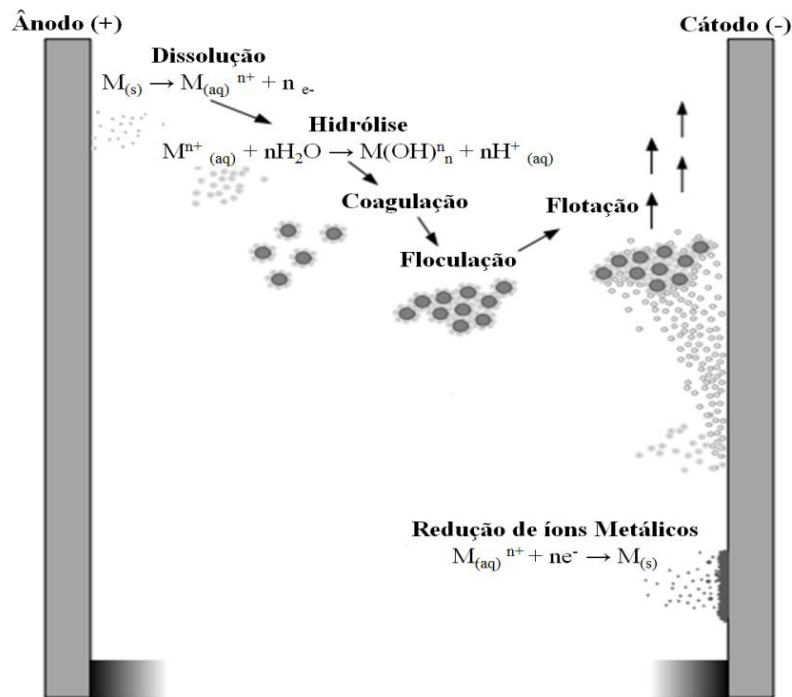
(iii) A formação do floco; o floco formado em consequência da coagulação cria um lodo que captura e estende-se sobre as partículas coloidais que não foram complexadas ainda restantes no meio aquoso.

Figura 2.3 – Desestabilização e agregação das partículas



Fonte: Adaptado de Gregory (2006)

Na etapa final, ocorre a formação de flocos devido à agregação das fases desestabilizadas e uma camada de lodo é formada na superfície do reator, devido ao transporte dos flocos por meio de bolhas de hidrogênio. Também pode se formar uma camada de sedimento, mesmo durante o processo de flotação, pois flocos pesados podem sedimentar no reator. Uma visão esquemática sobre as principais reações que ocorrem um reator de EC é mostrada na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Interações físico-químicas dentro do reator de eletrocoagulação

Fonte: Adaptado de Vepsäläinen (2012)

Além disso, o hidrogênio produzido pode ser recolhido e utilizado como combustível para produzir energia (CANIZARES et al., 2007a)

2.2.2.1 Mecanismos da Eletrocoagulação

2.2.2.1.1 Dissolução eletrolítica

O primeiro passo na formação do coagulante “*in situ*” é a oxidação/dissolução do ânodo de sacrifício. A dissolução anódica é dada pela lei da eletrólise de Faraday (Eq. 2.1):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (2.1)$$

onde: m é a massa liberada a partir do ânodo (g), I é a corrente (A), t é o tempo de tratamento (s), M é a massa molar (g/mol), z é o número de valência e F é a constante de Faraday.

A eletrocoagulação é um processo complexo, com uma multiplicidade de mecanismos que operam em sinergismo para remover os poluentes das águas. As reações eletroquímicas

(Eq.2. 2-5) que ocorrem com metal (M) dos eletrodos durante o processo de EC, são resumidos abaixo (KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011, HAKIZIMANA et al., 2017):

No cátodo, gás H₂ liberado:



O metal do cátodo (M) pode ser atacado quimicamente pelo OH⁻ especialmente em valores de pH elevado:



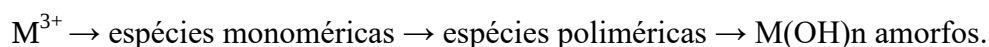
No ânodo, o metal (M) de sacrifício, Al ou Fe, estão dissolvidos:



No caso do eletrodo de Fe, a reação anódica que também ocorre:



Portanto, a formação dos flocos de M(OH)_n prosseguem de acordo com um mecanismo complexo que pode ser simplificado como:



Muitos dos produtos das hidrólises são catiônicos e eles podem interagir fortemente com coloides negativos, nas condições corretas de dosagem de coagulante e pH geram a desestabilização. O excesso de dosagem pode ocasionar a reversão de cargas e causando a restabilização dos coloides (DUAN & GREGORY, 2003).

A adsorção das espécies hidrolisadas monoméricas e poliméricas na superfície das partículas leva a compressão da dupla camada elétrica e neutralização das cargas superficiais (LU; PUGH; FORSSBERG, 2005).

A seguir será especificada as reações que ocorrem no sistema de EC utilizando os eletrodos de alumínio e ferro.

2.2.2.1.2 EC usando eletrodos de alumínio

No processo de EC as principais reações (Eq. 2.6-13) que ocorrem nos eletrodos de alumínio durante a eletrólise são:

No ânodo, ocorre a oxidação do alumínio,



(Potencial-padrão do eletrodo de alumínio é $\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightarrow \text{Al}_{(s)}$ $E_1^{\circ} = -1,662 \text{ V}$)

No cátodo, ocorre a redução da água,



(Potencial-padrão do eletrodo da água é $E_2^{\circ} = -0,828 \text{ V}$)

Em condições alcalinas,



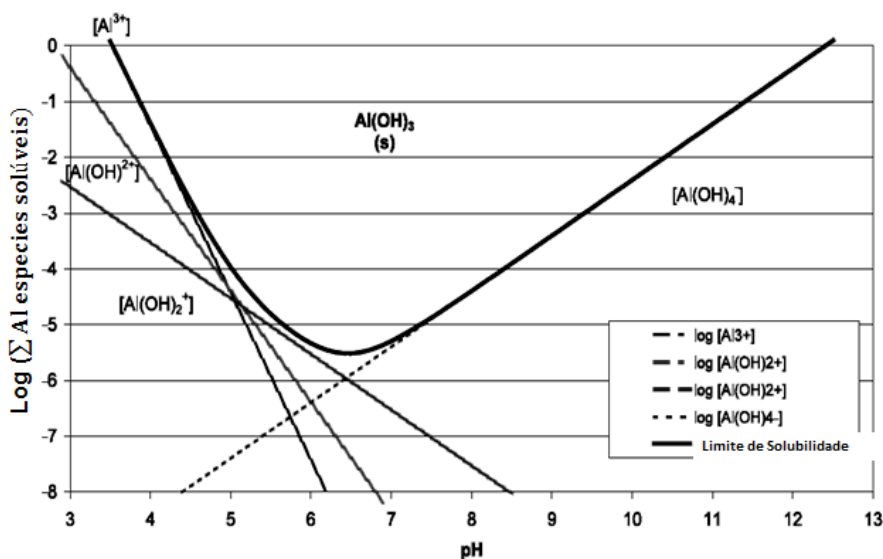
Em condições ácidas,



O potencial-padrão de dissolução do alumínio é inferior (-1,662 V), em relação ao potencial-padrão de evolução do hidrogênio (-0,828 V), sendo assim, a dissolução de alumínio é termodinamicamente favorecida ($E_2^{\circ} \gg E_1^{\circ}$) e deve ser procedida espontaneamente (SZYNKARCZUK et al., 1994).

Os íons de alumínio (Al^{3+}) eletro gerados podem gerar diferentes espécies monoméricas tais como: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{4+}$ e as espécies poliméricas: $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ são formadas durante o processo de EC (CAN et al., 2006, GÜRSSES; YALÇIN; DOĞAR, 2002).

Como se trata de uma reação de hidrólise, o pH ideal para formação do hidróxido de alumínio está entre 6,5 e 7,0 como apresenta a Figura 2.5 (HOLT et. al., 2002).

Figura 2.5 – Solubilidade do alumínio em função do pH

Fonte: Holt (2002)

Quando o potencial do ânodo é suficientemente alto, podem ocorrer reações secundárias, em particular a evolução do oxigênio:



Os íons de (Al^{3+}) produzidos pela dissolução eletrolítica do ânodo (Eq. 6) são imediatamente submetidos a reações de hidrólise espontânea que geram várias espécies monoméricas de acordo com a seguinte sequência:



2.2.2.1.3 EC usando eletrodos de Ferro

A EC baseia-se no fato da estabilidade dos coloides, emulsões e suspensões serem influenciados pelas cargas elétricas. Portanto, se cargas elétricas adicionais são fornecidas para as partículas carregadas através de eletrodos apropriados, a carga de superfície das

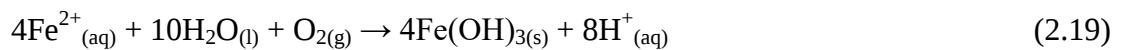
partículas é neutralizada e varias partículas combinam em aglomerados maiores e separáveis (KOPARAL & ÖĞÜTVEREN, 2002).

Na EC a corrente elétrica que flui entre dois eletrodos gera um coagulante “*in situ*” por oxidação eletrolítica do material do ânodo. Com um ânodo de ferro, podem ser formados hidróxidos (Fe(OH)_n) de $n=2$ ou $n=3$. As reações (Eq. 2.14-23) (İRDEMEZ et al., 2006) simplificadas de oxidação e redução formadas nos eletrodos de Fe são representadas por:

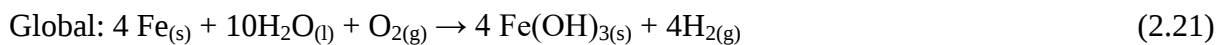
a- Mecanismo 1:



b- Mecanismo 2:



(Potencial-padrão do eletrodo do ferro é $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$ $E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$)



A geração de hidróxidos de ferro (Fe(OH)_n) é seguido por uma alta concentração de coloides (geralmente carregado negativamente) na região próxima ao ânodo. Partículas interagem com os hidróxidos de ferro e são removidas para superfície por complexação ou atração eletrostática.

No caso do eletrodo de Fe: Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})^{24+}$, Fe(OH)^{4-} , $\text{Fe(H}_2\text{O)}^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})^{24+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})^{42+}$ são produzidos.

Em condições alcalinas,

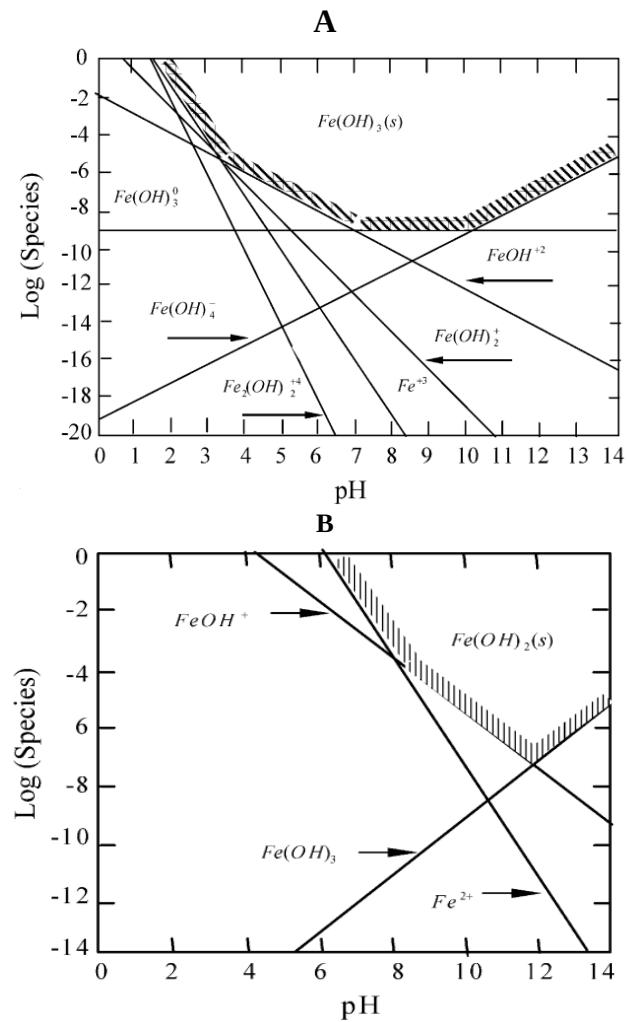


Em condições ácidas,



Os diagramas de atividade do Fe(II) e Fe (III) de acordo com o pH é mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Solubilidade do Fe (III) (a) e Fe (II) (b) de acordo com o pH



Fonte: İrdemez (2006)

2.2.2.2 Parâmetros que afetam a eletrocoagulação

Existem vários parâmetros que exercem efeito sobre a eficiência de remoção dos poluentes das águas residuais durante o processo de EC. Os parâmetros que são conhecidos por terem efeito são (CHEN, 2004; HOLT, 2002)

- i. O **Material dos eletrodos** podem ser de ferro, alumínio e/ou combinados com material inerte. Íons de ferro e alumínio e hidróxidos têm diferentes produtos químicos e aplicações;
- ii. O **pH** da solução tem um efeito sobre a especiação de hidróxidos de metais formados na solução e também no potencial zeta das partículas coloidais;
- iii. A **densidade da corrente** é proporcional à quantidade de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo;
- iv. O **tempo de tratamento** é proporcional à quantidade de coagulantes produzidos no sistema EC e outras reações geradas no sistema eletroquímico;
- v. O **Potencial do eletrodo** define quais reações ocorrem na superfície do eletrodo;
- vi. A **concentração dos poluentes** afeta a eficiência de remoção porque a coagulação não segue uma cinética de reação de ordem zero, mas sim pseudo de segunda ou primeira ordem;
- vii. A **concentração de ânions**, tais como o sulfato e/ou o fluoreto, afetam a composição dos hidróxidos porque podem substituir os íons hidróxido por precipitados;
- viii. A **condutividade** afeta a velocidades das reações e a formação dos flocos;
- ix. **Dependendo do poluente**, o aumento da temperatura pode ter um efeito negativo ou um efeito positivo na eficiência de remoção;
- x. **Outros parâmetros** tais como: condições hidrodinâmicas e a distância entre os eletrodos podem ter efeito sobre a eficiência do tratamento e o consumo de eletricidade.

2.3 ELETRO-OXIDAÇÃO

2.3.1 HISTÓRICO

O estudo sobre a oxidação eletroquímica para o tratamento de águas residuais remete ao século 19, quando a decomposição eletroquímica de cianeto foi investigada (KUHN,

1971). A extensa investigação desta tecnologia começou no final da década de 1970 (CHEN, 2004). Durante as últimas duas décadas, os trabalhos de pesquisa foram focados na eficiência da oxidação de vários poluentes, avaliação de diferentes eletrodos, melhoria da atividade eletrocatalítica e estabilidade eletroquímica dos materiais de eletrodo, a investigação de fatores afetando o desempenho do processo, exploração dos mecanismos e cinética de degradação de poluentes.

Dentre os poluentes que podem ser tratados por processo de eletro-oxidação a amônia tem sido amplamente estudada, tanto por seu interesse mecânico intrínseco como por diversas aplicações prospectivas. Estes incluem o uso de amoníaco como o combustível oxidável (rico em hidrogênio) numa célula de combustível aquosa, a amônia como fonte de hidrogênio ultra-puro para pilhas de combustível de hidrogênio-oxigênio convencionais e, ultimamente, a remediação de águas residuais contaminadas com amônia (BUNCE & BEJAN, 2011; ASSUMPÇÃO et al., 2014).

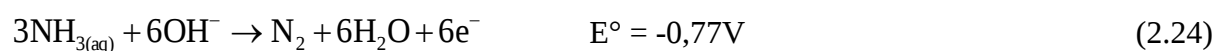
Essa tecnologia de oxidação eletroquímica é pouco explorada em águas residuais da suinocultura, mesmo que a maior parte do nitrogênio presente encontra-se sob a forma de amônio (NH_4^+) ou amoníaco (NH_3), dependendo da temperatura e do pH.

2.3.1.1 Mecanismo

Este processo é uma técnica ambientalmente amigável que é tipicamente conduzida à temperatura e pressão ambiente. A amônia pode ser eletroquimicamente oxidada em nitrogênio e hidrogênio ou em semi-reações. A seleção dos eletrodos (Pt, Ir, Rh, Pd, chumbo e dióxido de chumbo, ânodo estável (DSA), grafite e eletrodos dopado com boro diamante (BDD)) minimizam as perdas e otimizam o consumo de energia.

Em nosso estudo, os eletrodos DSA foram avaliados, uma vez que, são amplamente utilizados no tratamento eletroquímico de poluentes, e por ter um excelente desempenho, especialmente com amônia (CANDIDO & GOMES, 2011). As reações eletroquímicas envolvidas durante a eletrólise de amônia são as seguintes:

Reação no ânodo



Reação no cátodo

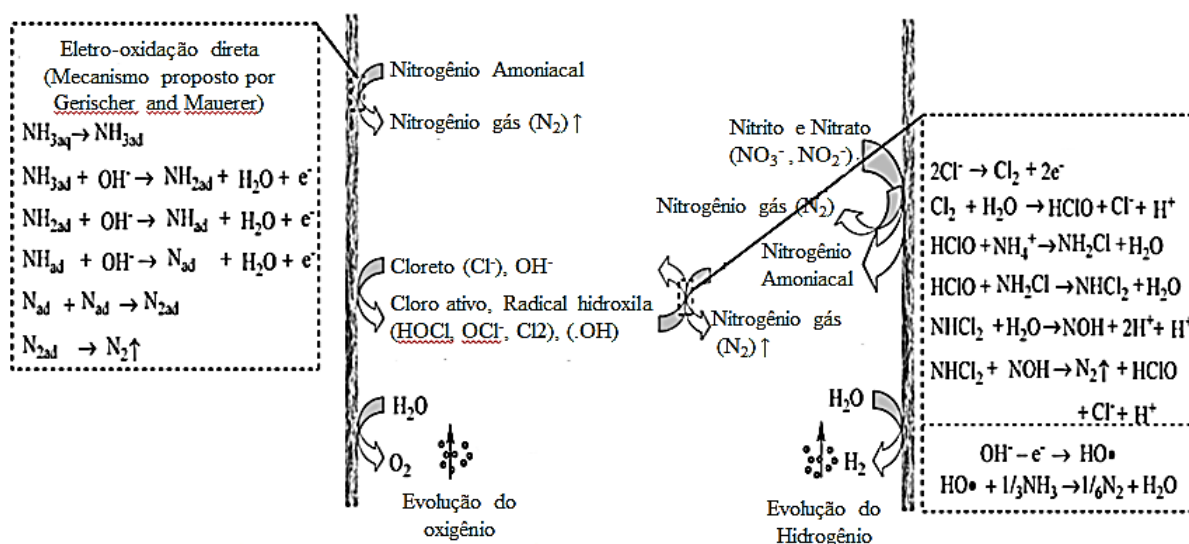


Reação Global



A eletro-oxidação pode ocorrer por oxidação direta, onde a NH_3 é convertida principalmente em N_2 (g), através da sua adsorção à superfície do ânodo (condições básicas) ou por radicais $\text{OH}^\bullet$ gerados na superfície do ânodo após a evolução do oxigênio (condições ácidas ou neutras) ou por processo indireto onde oxidantes com o cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito ou peróxido de hidrogênio são formados (KIM, 2006). A Figura 2.7 apresenta o mecanismo proposto por Gerischer & Mauerer (1970):

Figura 2.7 – Processo de eletro-oxidação do nitrogênio



Em primeiro lugar, a amônia se adsorve na superfície do eletrodo e, em seguida, com valores de potencial mais altos, será oxidado para N_2 , como descrito nas reações (2.27-33) (GERISCHER & MAUERER, 1970). A adsorção de amônia é rápida e a superfície do eletrodo ficará saturada com adsorvatos de amônia (KIM et al., 2005; KIM et al., 2006, GERISCHER E MAUERER (1970).

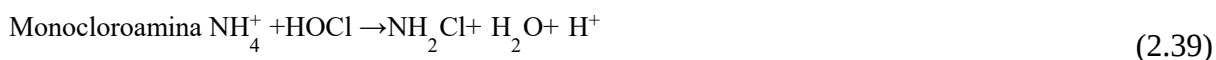




As espécies NH_x adsorvidas de forma incompleta e OH^- geradas durante o processo eletroquímico podem resultar no bloqueio da superfície do eletrodo (VITSE; COOPER; BOTTE, 2005), diminuindo a eficiência do processo de oxidação. O uso de oxidantes indiretos, tais como Cl^- acelera o processo de oxidação (KIM et al., 2005). A presença de cloreto é suficiente para a formação de HOCl em determinados pHs e potenciais. HOCl é um poderoso agente oxidante. O cloreto é regenerado, mas alguns podem escapar da solução como cloro gasoso dependendo dos parâmetros do processo eletroquímico (LIMA et al., 2009). As reações de oxidação indireta da amônia são descritas nas Eqs. 2.34 e 2.35, e o Ciclo Cl^- é representado nas Eqs. 2.36-38.



De acordo com o mecanismo clássico de ponto de ruptura cloração (PRESSLEY; BISHOP; ROAN, 1972), a adição de espécies de cloro ativo (HOCl ou OCl^-) a soluções contendo amônia resulta na formação por etapas de (Monocloramina, dicloramina e tricloramina) de acordo com as Eqs. 2.39-41:



A formação e especiação das espécies de cloramina numa dada solução depende principalmente do pH, temperatura e da relação de concentração de cloro e amônia (CHAD & VALENTINE, 1992).

2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABCS. Mapeamento da suinocultura brasileira=Mapping of Brazilian Pork Chain. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas; Associação Brasileira dos Criadores de Suínos, Brasília, DF, 2016.

AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M.R. ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 749-756, 2015.

ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; DA SILVA, S.G.; DE SOUZA, R.F.B.; BUZZO, G.S.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; SILVA, J.C.M. Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p. 5148–5152, 2014.

ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; BEN AMOR, M.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.-P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p.124–129, 2014.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, agosto de 1981.

Bunce, N. J.; Bejan, D. Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. **Electrochimica Acta**, v.56, p.8085–8093, 2011.

CAN, O.T., KOBAYASHI, M., DEMIRBAS, E., BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 62, p. 181-187, 2006.

CANDIDO, L.; GOMES J. A. C. P. Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions. **Materials Chemistry and Physics**,

CANIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M.A. Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p. 6189–6195, 2007a.

CARDOSO, B.F.; OYAMADA, G.C.; SILVA, C.M. Produção, tratamento e uso dos dejetos suínos no Brasil. **Desenvolvimento em Questão**, n. 32, p. 127-145, 2015.

CHAD, T.J.; VALENTINE, R.L. Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal. Water. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p.577, 1992.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p.11–41, 2004.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v.99, p. 4044-4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias** – Vol. 5 – Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: Segrac, 1997. 246 p.

CHERUBINI, E.; ZANGHELINI, G. M.; ALVARENGA, R.A.F.; FRANCO, D.; SOARES, S.R. Life cycle assessment of swine production in Brazil: a comparison of four manure management systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 68-77, 2015.

DIESEL, R.; MIRANDA, R.C.; PERDOMO, C.C.; **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos Boletim Informativo de Pesquisa - Embrapa Suínos e Aves e Extensão - EMATER/RS**, Articulação da Embrapa Suínos e Aves com a Associação Riograndense de

DUAN, J., GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.100-102, p.475-502, 2003.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v.90, n. 5, p.1663–1679, 2009.

Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS, Coord. Roberto Diesel. EMATER:2002.

FERNANDES, A.; PACHECO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

GARCÍA-GARCÍA, A.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; MARTÍNEZ-CIENFUEGOS, I.G.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. **Fuel**, v.149, p. 46-54, 2015.

GATSIOS, E.; HADLADAKIS, J. N.; GIDARAKOS E. Optimization of Electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117–127, 2015.

GERISCHER, H.; MAUERER, A. Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.25, p. 421, 1970.

GILVÂNIA CAMPOS SILVA. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA EM REATORES ANAERÓBIOS SEGUIDOS DE FILTRO BIOLÓGICO PERCOLADOR E WETLANDS. Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal. Jaboticabal – SP 2013

GOVINDAN, K.; NOEL, M.; MOHAN, R. Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 58-63, 2015.

GREGORY, J. **Particles in Water: Properties and Processes**. London: IWA Pub.: Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis. 2006.

GÜRSER, A., YALÇIN, M., DOĞAR, C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. **Waste Management**, v. 22, p. 491-499, 2002.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v.404, p. 1–21, 2017.

HIGARASHI, M.M., NICOLOSO, R.S., OLIVEIRA, P.A.V., MATTEI, R.M., 2013. Greenhouse gases emissions from deep pit stored swine manure in southern Brazil. In: **III Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais e SIGERA**, São Pedro-SP, Brazil. Disponível em: <http://www.sbera.org.br/3sigera/obras/pe_imp_05_MarthaHigarashi.pdf>. Acesso em: jun 2015.

HOLT, P.K.; BARTON, G.W.; WARK, M.; MITACHELL, C.A., A quatitative comparison between chemical dosing and eletrocoagulation. **Colloides and Surfaces A: Physicochemicals Engineering Aspectos**, n. 211, p. 233-248, 2002.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores IBGE: estatística da produção pecuária. 2016. Disponível em:<
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/default.shtm#animal>> Acesso em: Dez. 2016

İRDEMEZ, Ş.; DEMIRCIOĞLU, N.; YILDIZ, Y.Ş.; BINGÜL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, n.52, p. 218–223, 2006.

JUNG, K.; HWANG, M.; PARK, D.; AHN, K. Combining fluidized metal-impregnated granular activated carbon in three-dimensional electrocoagulation system: feasibility and optimization test of color and COD removal from real cotton textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 154–167, 2015.

KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v. 265, p. 199–205, 2011.

KIM, K.; KIM, Y.; KIM, I.; PARK, G.; LEE, E. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. **Water Research**, v. 40, p. 1431 – 1441, 2006.

KIM, K.W.; KIM, Y.J.; KIM, I.T.; PARK, G.I.; LEE, E.H. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4356-4364, 2005.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; DEDELI, A.; SENSOY, M.T. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.173, n. 28, p. 326–334, 2010.

KOBYA, M.; ULU, F.; GEBOLOGLU, U.; DEMIRBAS, E.; ONCEL, M. S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 77, p. 283–293, 2011.

KOPARAL, A.S.; ÖĞÜTVEREN, Ü. B. Removal of nitrate from aqueous solutions by electrodialysis. **International Journal of Environmental Studies**, v. 59, n.3, p. 323-329, 2002.

KUHN, A. T., Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluents streams-a literature review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 21, 29–34, 1971.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; CUNHA, J. W. S. D.; AFONSO, J. C. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p. 1560-1564, 2009.

LIU, S.; WANG, Q.; MA, H.; HUANG, P.; LI, J.; KIKUCHI, T. Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 337–346, 2010.

LIU, Z.; STROMBERG, D.; LIU, X.; LIAO, W.; LIU, Y. A new multiple-stage electrocoagulation process on anaerobic digestion effluent to simultaneously reclaim water and clean up biogas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, n.21, p. 483–490, 2015.

LU, S., PUGH, R. J., FORSSBERG, E. **Interfacial separation of particles**, Elsevier, Amsterdam, p. 336. 2005.

MALAKOOTIAN, M.; YOUSEFI, N. The Efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 131-136, 2009.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G.; Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p. 540–555, 2015.

MEDEIROS, L. T.; REZENDE, A. V. DE.; VIEIRA, P. de F.; NETO, F. R. de C.; VALERIANO, A. R.; CASALI, A. O.; JUNIOR, A. L. G. Produção e qualidade da forragem de capim-marandu fertiirrigada com dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, n.2, p.309- 318, 2007.

MIELE, M.; KUNZ, A. Suinocultura, meio ambiente e competitividade. **Revista Suinocultura Industrial**, n. 7, p. 26-29, 2007.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, n.1, p.29–41, 2001.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges Review. **Journal Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

PERDOMO, C.C.; OLIVEIRA, P.A.V.O.; KUNZ, A. **Sistema de tratamento de dejetos de suínos: inventário tecnológico**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 83 p. (Documentos, 85). 2003.

PRESSLEY, T. A.; BISHOP, D. F.; ROAN, S. G. Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination. **Environmental Science & Technology**, v.6, p.622, 1972.

RODRIGUES, L. DOS S. **Concepção e avaliação de sistema de tratamento com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) e lagoa de polimento para águas residuárias de suinocultura**. Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Veterinária como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência Animal. Belo Horizonte – MG Escola de Veterinária da UFMG 2008.

SÁ, J.C.M. de; TIVET, F.; LAL, R.; BRIEDIS, C.; HARTMAN, D.C.; SANTOS J.Z.; SANTOS, J.B. Long-term tillage systems impacts on soil C dynamics, soil resilience and agronomic productivity of a Brazilian Oxisol. **Soil and Tillage Research**, v.136, p.38-50, 2014.

SAADY, N.M.C.; MASSÉ, D. I. A start-up of psychrophilic anaerobic sequence batch reactor digesting a 35 % total solids feed of dairy manure and wheat straw. **AMB Express**, v.5, p. 55-61, 2015.

SCHERER, E.E.; NESI, C.N.; MASSOTTI, Z. Adubação de esterco de suínos de longo prazo e seus efeitos sobre as propriedades químicas do solo em Santa Catarina, Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1375-1383, 2010.

SEGAT, J. C.; ALVES, P. R. L.; BARETTA, D.; CARDOSO, E. J. B. N. Ecotoxicological evaluation of swine manure disposal on tropical soils in Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 91–97, 2015.

STEINMETZ, R.L.R.; KUNZ, A.; DRESSLER, F.E.M.M.; MARTINS, A.F. Study of metal distribution in raw end screened swine manure. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v.37, n.3, p.239-244, 2009.

SZYNKARCZUK, J., KAN, J., HASSAN, T.A.T., DONINI, J.C. Electrochemical coagulation of clay suspensions. **Clay and Clay Minerals**, v.42, p. 667-673, 1994.

TEZCAN UN, U.; KANDEMIR, A.; ERGINEL, N.; OCAL, S.E. Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 245-250, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, J. P. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 101–108, 2015.

VEPSÄLÄINEN, M. **Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and waste waters**. PhD Thesis. Julkaisija – Utgivare. 2012. Disponível em: <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/science/2012/S19.pdf>> Acesso em: mai de 2015.

VIK, E.A.; CARSON, D.A.; EIKUN, A.S. Electrocoagulation of potable water. **Journal Water Research**, v.18, 1984.

VITSE, F.; COOPER, M.; BOTTE, G.G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v.18, p.142, 2005.

YANG, T.; QIAO, B.; LI, G-C.; YANG, Q-Y. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. **Desalination**, v. 363, p. 134-143, 2015.

YETILMEZSOY, K.; ILHAN, F.; SAPCI-ZENGİN, Z.; SAKAR, S.; GONULLU, M. T. Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.120–132, 2009.



CAPÍTULO III

REMOÇÃO DE FÓSFORO, CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL (COS) E TURBIDEZ DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR DESCONTÍNUO

Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram submetidos para a Journal Separation Science and Technology: Mores, R., Mello, P. A., Zakrzewski, C.A., Treichel, H., Kunz, A., Steffens, J., Dallago, R.M. Removal of total organic carbon and metals of swine wastewater from by electrocoagulation process.

3.1 INTRODUÇÃO

A poluição proveniente de águas residuais de suínos tem recebido atenção considerável devido a altas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e metais pesados perigosos (LEE & SHODA 2008; Amaral et al., 2014). Entre as alternativas para melhorar o tratamento dos efluentes suínos, os processos biológicos têm sido amplamente utilizados (BERNET & BÉLINE, 2009).

Dentre os métodos de tratamento biológico de águas residuais de suínos, o Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (RAFA ou UASB) é usado para tratar resíduos com altas cargas orgânicas solúveis e trabalha com tempos de retenção hidráulicos baixos (ZHAO ET al., 2008). No entanto, esse sistema ainda não gera efluentes que atinjam descargas padronizadas de acordo com as normas brasileiras e internacionais (RAMIRES, 2014). Neste contexto, a eletrocoagulação (EC) é um método que pode ser usado para o tratamento de efluentes de reatores UASB, uma vez que tem a capacidade de remover C, P, Cu, Zn e Mn (FERREIRA; MARCHESIELLO; THIVEL, 2013; MORES et al., 2016).

A EC envolve a aplicação de uma corrente elétrica a uma solução aquosa através de eletrodos metálicos sacrificados como alumínio (Al) e/ou ferro (Fe). Isto promove a oxidação e dissolução do metal, conduzindo assim à geração de íons e gases (oxigênio e hidrogênio), que em pH adequado, geram reações de coagulação/ floculação apropriadas para o tratamento de águas residuais (MOLLAH et al., 2001; CHEN, 2004; JUNG et al., 2015). As principais reações que ocorrem no eletrodo de Al e Fe durante o processo da EC são apresentadas a seguir (Eq. 3.1 a 3.4):

Ânodo



Cátodo



Os produtos das hidrólises do Al e do Fe desestabilizam os poluentes presentes nas águas residuais, permitindo a aglomeração e separação da solução a partir da decantação ou flotação. As microbolhas (H_2 e O_2) geradas nas superfícies dos eletrodos transportam as partículas aglomeradas para a superfície da água (MOLLAH; SCHENNAC; COCKE, 2001).

O objetivo deste estudo foi estabelecer condições operacionais ótimas para os parâmetros: tempo de operação, pH inicial e densidade de corrente para a remoção da turbidez, carbono orgânico solúvel (COS) e fósforo total das águas residuais de suínos pré-tratadas pelo UASB utilizando eletrocoagulação para diferentes materiais de eletrodo (Fe e Al) e nas melhores condições foram avaliadas a remoção dos metais Cu, Zn, Mn, Fe e Al.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADAS POR UASB

Para a realização dos experimentos coletou-se o efluente da saída do UASB na Estação de Tratamento de Dejetos Suínos da Embrapa Suínos e Aves, localizada em Concórdia, Santa Catarina, Brasil. As amostras foram coletadas em galões de polietileno de 5L e conservadas a $-10^{\circ}C$ até a sua utilização. A caracterização da água residual é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB

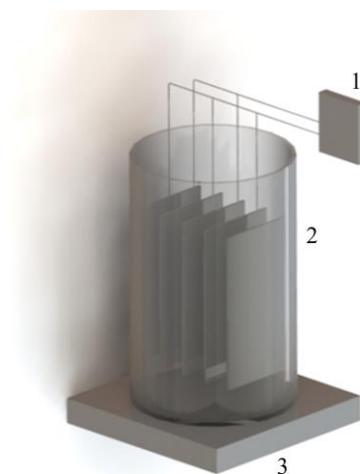
Parâmetros	Concentrações
Condutividade ($mS \cdot cm^{-1}$)	$6,06 \pm 0,62$
Turbidez (NTU)	$607,01 \pm 161,98$
pH	$7,5 \pm 0,53$
COS ($mg \cdot L^{-1}$)	$2425,42 \pm 521,07$
P_{total} ($mg \cdot L^{-1}$)	$56,53 \pm 18,02$
Cobre ($mg \cdot L^{-1}$)	$1,82 \pm 0,41$
Zinco ($mg \cdot L^{-1}$)	$6,27 \pm 1,14$
Manganês ($mg \cdot L^{-1}$)	$1,58 \pm 0,30$
Ferro ($mg \cdot L^{-1}$)	$9,21 \pm 2,38$
Alumínio ($\mu g \cdot g^{-1}$)	—*

*— não detectado

3.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um reator descontínuo (Figura 3.1), aberto com volume útil de 1,8 L. Os eletrodos de Al e Fe possuíam dimensões de 130 mm de altura e 70 mm de largura, um orifício no centro do eletrodo de 12 mm de diâmetro para passagem do parafuso de nylon e outro orifício na parte superior de 4 mm para acoplar as conexões eletrodo/fonte de alimentação a uma fonte elétrica de corrente contínua (DC Power Supply FA-3005 Intrutherm). O sistema era operado sob agitação, utilizando um agitador magnético (Fisher Scientific). Os eletrodos foram instalados verticalmente, com uma distância entre eles de 2 cm. A limpeza dos eletrodos foi realizada com palha de aço, enxaguando com água destilada e secando em uma estufa (Fanem 520) a 105°C por 1 h. Antes dos experimentos, ajustou-se o pH da água residual da suinocultura de acordo com a matriz do planejamento experimental (Tabela 3.3) com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (Vetec).

Figura 3.1 – Aparato Experimental



1 – Fonte de corrente contínua; 2 – Reator de eletrocoagulação em batelada; 3 – Agitador magnético.

3.2.3 DELINEAMENTO DO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Neste estudo, um delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2^3 foi selecionado para comparar o do material do eletrodo (Al e Fe) em relação as variáveis tempo de operacional (min), densidade de corrente (mA.cm^{-2}) e pH inicial. Um total de 34 experimentos foram realizados (17 experimentos com eletrodo de Al e 17 com eletrodo de Fe), sendo que, inclui oito pontos fatoriais, três pontos centrais e seis pontos extras a uma

distância de $\pm 1,68$ a partir do ponto central, como mostrado na Tabela 3.2. A escolha dos níveis foi baseada na pesquisa publicada na revista Scientia Agricola (MORES, 2016).

Tabela 3.2 – Variáveis reais e codificadas do DCCR 2³

Variáveis	Cód.	Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo Operacional (min)	X ₁	9,60	30,00	60,00	90,00	110,04
Densidade de Corrente (mA.cm ²)	X ₂	20,22	27,78	38,89	50,00	57,56
pH Inicial	X ₃	0,96	3,00	6,00	9,00	11,04

3.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

As amostras de água residual foram coletadas no início e no término de cada experimento e analisadas. O desempenho do processo de EC foi avaliado por meio das respostas de: turbidez, carbono orgânico solúvel (COS) e fósforo total (P_{total}). A turbidez foi determinada por nefelometria utilizando um turbidímetro portátil Hach 2100P (Loveland, CO, USA) seguindo a metodologia APHA 2130 B descrita pela APHA (2012). O COS foi analisado com o princípio de queima a 950°C e medido CO₂ por detector NDIR por infravermelho pelo equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca Analytik Jena. A determinação do P_{total} foi realizada por espectrometria na região ultravioleta-visível a qual foi baseada no método oficial AOAC 958.01 descrito pela AOAC (1995).

O pH foi acompanhado no decorrer do tratamento. O pH foi diretamente determinado por imersão de eletrodo combinado de vidro conectado a um pHmetro Marconi PA200 (Piracicaba, SP, Brasil). A condutividade foi determinada em medição direta em condutivímetro Hanna HI 255.

Somente nas melhores condições encontradas para o eletrodo de Al e Fe foram realizadas as medidas de produção de lodo e determinação dos metais: cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), ferro (Fe) e alumínio (Al). O lodo após o tratamento por EC foi filtrado em papel filtro Quanty 25 µm e, em seguida, secou-se numa estufa da marca Marconi MA035 a 103-105°C durante 24 h. O lodo seco foi pulverizado num almofariz e pistilo. O procedimento analítico para abertura de amostras sólidas por digestão nítricoperclórica está baseado no método oficial AOAC 975.03 descrito pela AOAC (1995). O procedimento analítico para abertura de amostras líquidas por digestão nítricosulfúrica está baseado no método oficial

APHA 4500-P B descrito pela APHA (2012). A determinação analítica dos elementos Cu, Zn, Mn, Fe e Al foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica em chama (EAA) e está baseada no método oficial AOAC 975.03 descrito pela AOAC(1995).

A percentagem de remoção (CR) foi calculada pela Eq. (3.5)

$$CR(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde A_0 é a concentração inicial dos constituintes e A_t é a concentração final dos constituintes (após a EC).

3.2.5 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS

O consumo de energia foi calculado de acordo com a (Eq. 3.6) o proposto por Kobya et al. (2015),

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \times i \times t_{EC}}{V_{ef}} \quad (3.6)$$

Onde U é a voltagem (V), i a densidade de corrente (A), t_{EC} é o tempo operacional (h), V_{ef} o volume de efluente tratado (L).

O consumo de eletrodos foi calculado de acordo com a Lei de Faraday (Eq. 3.7).

$$m_{el} = \frac{i \times t_{EC} \times M}{Z \times F} \quad (3.7)$$

onde m_{el} é a massa (g) de metal oxidado ou reduzido, i é a densidade de corrente (A), t_{EC} é tempo operacional (s), Z é o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação/redução ($Al = 3$; $Fe = 2$), M é o peso molecular (g/mol) e F é a constante de Faraday ($9,65.10^4$ C/mol).

3.2.6 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO

A quantidade emitida de gás H_2 a partir de uma unidade EC pode ser estimada utilizando a seguinte equação (3.8) (PHALAKORNKULE, SUKKASEM; MUTCHIMSATTHA, 2010; LAKSHMI & IVASHANMUGAM, 2013; HASHIM et al., 2017).

$$Q_{H_2} = \frac{CD.A.t.H}{F} \quad (3.8)$$

onde, Q_{H_2} ; CD, A, t, H, e F são a quantidade emitida de gás H_2 (mole), densidade de corrente aplicada em (A/m^2), área de superfície efetiva dos eletrodos (m^2), tempo de tratamento (seg), número de moléculas de hidrogênio (1/2) e constante de Faraday (96.500), respectivamente. A quantidade produzida de H_2 pode ser expressa em unidades volumétricas usando a seguinte lei de gás ideal:

$$P.V = n.R.T \quad (3.9)$$

onde, p, V, n, R, e T representam pressão (kPa), volume (L), moles de gás, constante de gás (8,314 J/kmole à pressão atmosférica) e temperatura do gás (K), respectivamente. Embora a energia disponível do gás H_2 pudesse ser estimada usando a seguinte fórmula (HASHIM et al., 2017).

$$E_{H_2} = m \left(0.244 \frac{MJ}{mole} \right) \quad (3.10)$$

Onde E_{H_2} e m são o rendimento energético (MJ) e a quantidade de gás H_2 (mole), respectivamente. Vale ressaltar que cada 3,6 MJ é suficiente para produzir 1,0 kWh (HASHIM et al., 2017).

3.2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados experimentais apresentados na Tabela 3.3 foram avaliados estatisticamente pelo *software* Statistica 5.0, da *StatSoft*, em um nível de confiança de 95%. A significância estatística dos modelos foi justificada por meio de análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial com nível de significância de 95%, e a veracidade do modelo polinomial foi expressa pelo coeficiente de determinação R^2 .

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.3 mostra a matriz do planejamento DCCR 2³ e as respostas experimentais das variáveis dependentes em relação a remoção de Turbidez, COS e P_{total} e dos parâmetros acompanhados: pH final e o desgaste dos eletrodos.

Tabela 3.3 – Matriz do DCCR 2³ com valores codificados e (reais) e as respostas em percentagem de remoção da turbidez, COS, P_{total} e os valores de pH final, para os eletrodos de Al e Fe

Teste	t (min)	DC (mA.cm ⁻²)	pH	Respostas									
				Turbidez (%)		COS (%)		P _{total} (%)		pH final		m _{el} (g)	
				Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
1	-1 (30,0)	-1 (27,8)	-1 (3,0)	83,5	15,7	11,8	4,3	77,2	54,7	4,3	5,0	0,5	1,1
2	1 (90,0)	-1 (27,8)	-1 (3,0)	98,8	94,1	52,1	3,8	93,7	73,5	5,0	7,6	1,5	3,6
3	-1 (30,0)	1 (50,0)	-1 (3,0)	86,1	0,0	50,3	15,8	68,2	58,6	4,8	7,0	0,9	2,2
4	1 (90,0)	1 (50,0)	-1 (3,0)	93,1	80,6	47,7	18,4	92,3	3,9	8,8	8,3	3,2	6,4
5	-1 (30,0)	-1 (27,8)	1 (9,0)	0,0	1,3	33,7	0,0	50,7	30,9	9,1	9,3	0,5	1,1
6	1 (90,0)	-1 (27,8)	1 (9,0)	54,2	70,5	23,2	34,0	91,4	100,0	9,4	9,8	2,3	3,4
7	-1 (30,0)	1 (50,0)	1 (9,0)	59,4	0,0	43,4	5,8	92,9	41,0	9,5	9,6	1,5	2,0
8	1 (90,0)	1 (50,0)	1 (9,0)	86,6	13,0	40,5	0,0	93,9	86,0	10,0	10,8	1,5	6,6
9	-1,68 (9,60)	0 (38,9)	0 (6,0)	81,0	0,0	36,2	5,1	78,1	29,0	6,3	7,5	0,3	0,4
10	1,68 (110,04)	0 (38,9)	0 (6,0)	98,0	94,7	36,9	57,0	96,3	95,8	8,8	9,4	3,2	6,1
11	0 (60,0)	-1,68 (20,2)	0 (6,0)	95,7	0,0	63,6	13,1	96,8	89,6	7,4	7,6	0,6	1,5
12	0 (60,0)	1,68 (57,6)	0 (6,0)	98,8	94,8	54,4	15,4	96,7	95,8	8,5	8,7	2,8	4,8
13	0 (60,0)	0 (38,9)	-1,68 (0,96)	5,3	93,3	10,2	11,5	2,3	0,0	1,1	1,2	1,7	3,6
14	0 (60,0)	0 (38,9)	1,68 (11,0)	41,6	7,7	22,6	12,5	65,4	72,6	10,9	11,9	2,3	0,4
15	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	91,8	62,9	78,6	30,4	96,6	75,4	8,6	8,4	1,3	3,2
16	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	96,3	58,2	76,6	26,3	96,4	80,7	8,5	8,4	1,5	3,3
17	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	91,8	68,3	78,6	25,7	95,6	76,9	8,5	8,9	1,8	3,1

*t – Tempo Operacional; DC – Densidade de Corrente; m_{el} – Consumo dos eletrodos

De modo geral, os resultados apresentados na Tabela 3.3 mostram que o eletrodo de Al obteve melhores remoções de turbidez, COS, P_{total} em comparação com o eletrodo de Fe sob as mesmas condições experimentais.

Os resultados de remoção da turbidez para o eletrodo de Al e Fe foram acima de 90% em tempos operacionais de 60, 90 e 110,4 min e em pH inicial 3,0 e 6,0. Para o COS a remoção foi de 78% no ponto central (t 60 min, DC 38,9 e pH 6,0) com o tratamento utilizando o eletrodo de Al, enquanto que para o eletrodo de Fe o t 110,4 min, DC 38,9 e pH 6,0 foi que apresentou o melhor resultado de remoção (57%). Em relação ao P_{total} as remoções foram próximas a 95% para Al e Fe.

Os valores obtidos de remoção da turbidez deixam o efluente tratado por EC dentro das especificações de lançamento de efluentes previstos na Resolução do CONAMA 430/2011, onde estabelece que ocorra uma remoção mínima de 20% e obtivemos remoções acima de 90% para os dois materiais de eletrodo.

O pH final para o eletrodo de ferro para a melhor condição (t 110,4 min, DC 38,9 e pH 6,0) foi de 9,4 e para o melhor condição do eletrodo de alumínio (t 60 min, DC 38,9 e pH 6,0) foi de 8,5. O valor de pH para o eletrodo de alumínio encontra-se dentro do estabelecido pela resolução do CONAMA 430/2011 (pH entre 5-9), já o eletrodo de ferro encontrou-se um pouco acima do estabelecido, no entanto, ele valor pode ser melhorado realizando o controle do mesmo durante o processo de tratamento.

A concentração da turbidez, COS e P_{total} em caso de adubação ou lançamentos em corpos receptores, estará relacionada às necessidades inerentes à cultura e composição do solo, as características específicas do corpo receptor, o que é específico para cada caso.

Os resultados obtidos de P_{total} e COS podem ser considerados bons para os dois eletrodos de Al e Fe quando comparados aos dados de CHO et al. (2010), que em seu estudo obteve remoção de 59% para orto fosfato (PO_4 -P) e 64% para carbono orgânico total solúvel (COTS) em sua melhor condição de tratamento (7 V e 0,05% (8,56 mM) de NaCl) com eletrodos de Ti/OIr para o tratamento de lixiviado de compostagem de dejetos suíno. Rahman & Borham (2014) realizaram o tratamento do efluente de suínos da saída de uma lagoa primária e obteve resultados de remoção de 100% para P_{total} para os eletrodos de Al e Fe e para o carbono orgânico total (COT) obteve remoção de 85 % para o eletrodo de Fe e 69 % para o eletrodo de Al para a condição de 21 mA.cm^{-2} em um t de 30 min.

Para melhor visualização dos efeitos das variáveis independentes (t , DC e pH) sobre as respostas dependentes (turbidez, COS e P_{total}) apresentadas na Tabela 3.3, os diagramas de Pareto (Figura 3.2) ilustram graficamente a influência das variáveis e as suas interações durante o processo de tratamento por EC para os eletrodos de Al e de Fe.

A magnitude de cada efeito é indicada pelas barras horizontais e a linha vertical que corresponde ao $p < 0,05$, o que indica o quão grande o efeito é estatisticamente significativo. Para os eletrodos de Al e Fe entre as variáveis independentes (t , DC e pH) a que apresentou maior efeito sobre as respostas foi o t , seguido do pH e da DC.

A influência positiva foi observada para o eletrodo de alumínio, deste modo, o aumento do t de 30 min para 60 e/ou 90 min favoreceram a remoção. Para a remoção do COS foi a interação $t \times \text{pH}$ com influência negativa, deste modo, pHs inicial neutros e/ou ácidos combinados com baixos tempos favorecem o processo de EC para essa resposta.

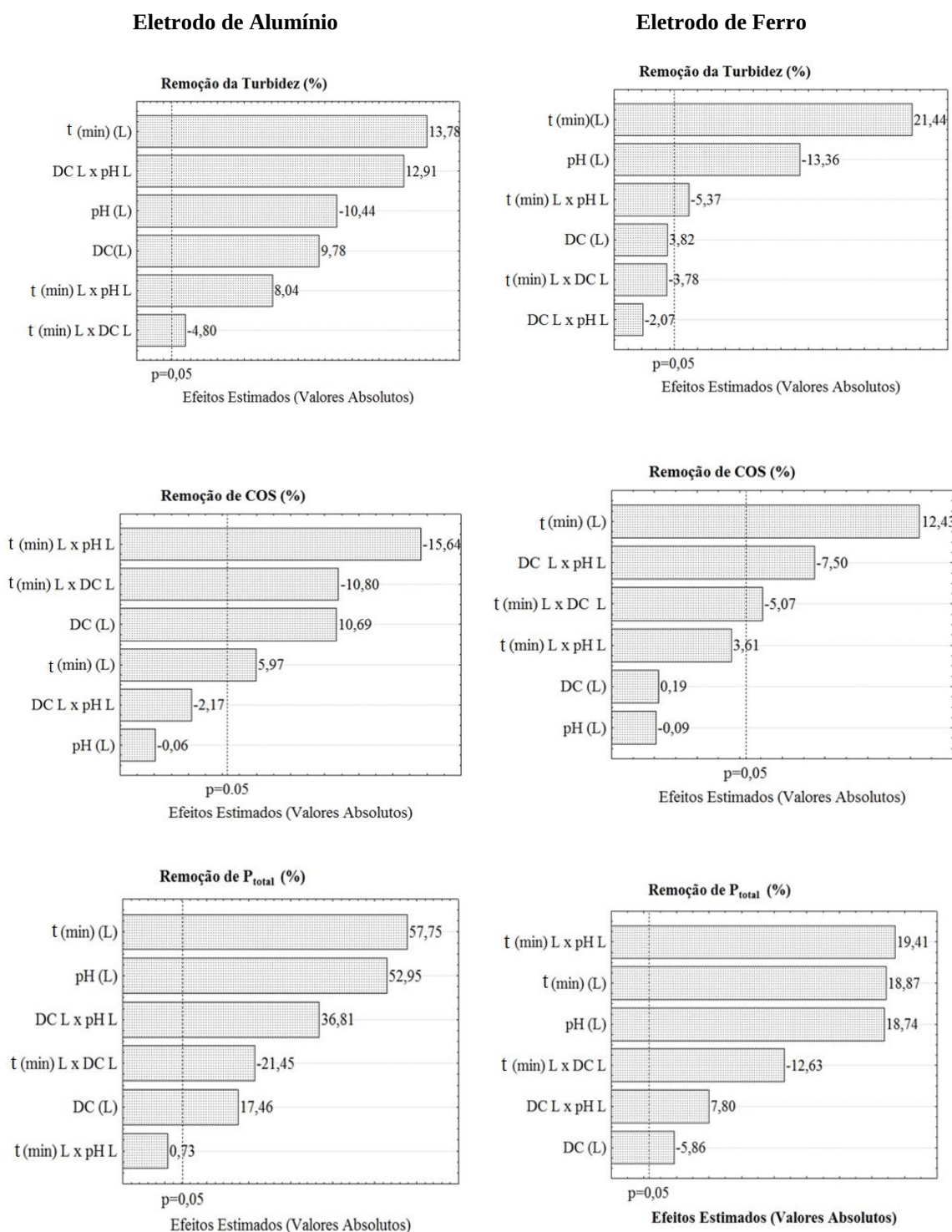
Com o eletrodo de Fe o t apresentou influência positiva para a percentagem de remoção da turbidez e COS e para o P_{total} foi a interação $t \times \text{pH}$. Desta forma, o aumento do tempo operacional e pH próximos ao neutro e/ou ácidos favorecem o processo de remoção com eletrodos de Fe.

3.3.1 Efeito do Tempo Operacional (t)

O intervalo de tempo operacional avaliado foi de 9,6 a 110,4 min. Como apresentado na Tabela 3.3, a medida que o tempo operacional de tratamento aumenta, a eficiência de remoção das respostas turbidez, COS e P_{total} é favorecida. Esse comportamento é comprovado pelos efeitos positivos apresentados nos Diagramas de Pareto (Figura 3.2). Outros estudos também observaram o mesmo efeito (ZHAO et al., 2014; ÖLMEZ, 2009).

A remoção é favorecida quando os valores de t são mais elevados, uma vez que a concentração de hidróxidos de Al e Fe dissolvidos no sistema EC é maior. Estes hidróxidos neutralizam as cargas eletrostáticas sobre as partículas dispersas, reduzindo a repulsão eletrostática entre as partículas até o ponto em que as atrações de Van der Waal se tornam predominantes e, assim, facilitam a aglomeração e a adsorção dos poluentes (KOBAYASHI et al., 2015).

Figura 3.2 - Diagramas de Pareto que mostram a importância dos efeitos T, DC e pH para as respostas turbidez, COS em P_{total} em relação aos eletrodos de alumínio e ferro



Os efeitos positivos do eletrodo de ferro (Fig. 3.2) mostram que o aumento do tempo operacional de tratamento aumenta a eficiência de remoção turbidez, COS e P_{total} .

Estudos descobriram que Fe (II) é um coagulante fraco se comparado com Fe (III) devido à sua carga positiva mais baixa. Uma carga positiva mais baixa indica que a capacidade do íon de comprimir a camada dupla elétrica/desestabilizar colóides é mais fraca (MOUSSA et al., 2017).

Este fenômeno foi observado durante o processo de tratamento com eletrodos de Fe, uma vez que, observou-se que a cor do efluente tratado e o lodo ficaram com uma cor esverdeada, isso ocorreu devido à dissolução do eletrodo de Fe em Fe^{2+} e depois ficou cor marrom devido à oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (LAKSHMI & SIVASHANMUGAM, 2013). Este fenômeno justifica a diferença de remoção da turbidez aos 30 min em relação ao eletrodo de Al, o que pode ser observado nos ensaios 1 e 3 (Tabela 3.3).

3.3.2 Efeito da Densidade de Corrente (DC)

É importante notar que o tempo para o processo da EC está relacionado com DC. A DC é um parâmetro importante para controlar a velocidade das reações (AKYOL et al., 2013; THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; MARAN, 2015), uma vez que determina a taxa de dosagem coagulante, e a taxa de geração de bolhas, o tamanho e o crescimento dos flocos (CHEN; CHEN; YUE, 2002; KOBAYASHI; CAN; BAYRAMOGLU, 2003).

Os resultados apresentados na Tabela 3.3 indicam que a eficiência de remoção da turbidez, COS e P_{total} é proporcional ao DC e ao tempo. A densidade de corrente, que é a corrente por área de eletrodo, determina a quantidade de íons metálicos liberados dos eletrodos. Em geral, a dissociação dos íons metálicos é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada. No entanto, quando se utiliza uma corrente muito elevada, há uma grande possibilidade de desperdício de energia elétrica no aquecimento da água e até mesmo uma diminuição na eficiência da corrente, expressa como a razão da corrente consumida para produzir um determinado produto para o consumo total de corrente (MOUSSA et al., 2017).

Hakizimana et al., (2013) sugeriu que as reações secundárias podem ocorrer se a dosagem (formação excessiva de hidróxidos), pode reverter a carga dos colóides e redispersá-los, levando a uma diminuição da eficiência do coagulante e a uma redução da vida útil do eletrodo. Deste modo, os valores de DC acima de $50,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ estão no ponto crítico assim, não favorecem uma melhoria significativa na qualidade da água

tratada e assim afetando negativamente a eficiência da EC em águas residuais da suinocultura. Desde modo, o efeito de interação tempo e DC são negativos, uma vez que o aumento de tempo é desnecessário quando em níveis elevados de DC +1 (50,0 mA.cm⁻²) e +1,68 (57,6 mA.cm⁻²).

3.3.3 Efeito do pH inicial

Com relação à interação do tempo x pH e da interação DC x pH, as variáveis tempo e o DC determinam as formas de hidróxidos presentes durante o processo EC, uma vez que o pH da água tratada varia durante o processo EC e essa variação determina as espécies de hidróxidos formadas (KOBAYASHI; CAN; BAYRAMOGLU, 2003; DANESHVAR; OLADGARAGOZE; KJAFARZADEH, 2006; KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

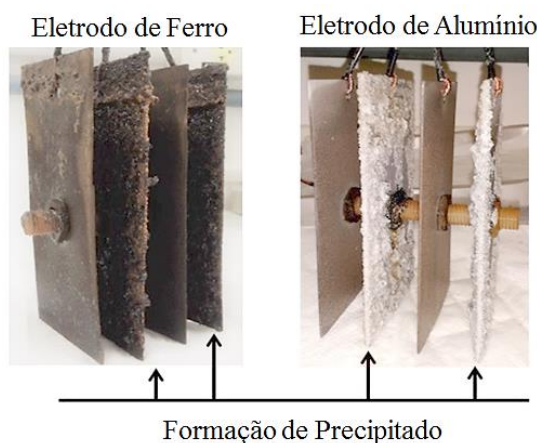
Em condições de pH inicial ácido, os produtos da hidrólise de Al³⁺ são hidróxidos de alumínio solúveis, não são capazes de absorver os poluentes (LU, 2015). O complexo aquoso Al(H₂O)₆³⁺, é predominante em pH <4,0. E como o pH aumenta no decorrer do tempo operacional de EC, o íon trivalente de alumínio hidratado é submetido a hidrólise, onde inicialmente são formados íons de Al(OH) (H₂O)₅²⁺ e, em seguida, as espécies de hidróxi alumínio, tais como: Al(OH)₂²⁺, Al(OH)₃ (insolúvel), Al(OH)₄⁻, Al₂(OH)₂⁴⁺ e Al(OH)₅²⁻, e, eventualmente, polímeros, como: hidróxi Al₁₃(OH)₃₂⁷⁺. Em condições de pH 5 e 6 os produtos da hidrólise são Al(OH)₂²⁺ e Al(OH)₃⁺, e entre pH 5,2 e 8,8 o sólido Al(OH)₃ é o mais prevalente; e acima de pH 9,0 as espécies solúveis Al(OH)₄⁻ são predominantes e as únicas presentes acima de pH 10 (GOMES et al., 2007).

A dissolução eletroquímica do ânodo de ferro é muito mais complexa se comparada com a do Al, pois existem dois estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺ (PANIZZA; CERISOLA, 2010). De acordo com o pH da solução e do oxigênio dissolvido, espécies de Fe²⁺ podem ser potencialmente oxidadas para o Fe³⁺, a qual hidrolisa para formar íons monoméricos Fe (OH)₃, e complexos poliméricos Fe(H₂O)₆³⁺, Fe(H₂O)₅(OH)₂⁺, Fe(H₂O)₄(OH)₂⁺, Fe(H₂O)₈(OH)₂⁴⁺ e Fe(H₂O)₆(OH)₄⁴⁺ formados de acordo com o pH do meio aquoso (CHEN; CHEN; YUE, 2004; GOMES et al., 2007). Estes compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm uma forte afinidade por partículas dispersas, assim atuam como contra-íons ocasionando a coagulação (MOLLAH et al., 2004).

Desta maneira, os experimentos de EC realizados com valores de pH inicial ácido (0,96 e 3,0) apresentavam formas solúveis de hidróxidos e com o decorrer do tempo operacional, os valores de pH aumentaram e chegaram ao valor ótimo de formação do hidróxido sólido ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e/ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, responsáveis pela remoção da turbidez, COS e P_{total} . Em pH inicial 9,0, observou-se a formação de precipitado em torno do cátodo (Figura 3.3), que de acordo com Zhao et al. (2014) é a precipitação de dureza Eq. (3.11-13).



Figure 3.3 - Formação de precipitados ao redor dos cátodos de eletrodos de ferro e alumínio



Durante o processo de tratamento por EC o pH de todos os experimentos realizados com eletrodos de Al e Fe aumentaram (Tabela 3.3). O pH aumentou como consequência da formação contínua de OH^- (Eq.3.4). Isto é devido à reação de oxidação-redução da água, sendo esta mais predominante do que a oxidação anódica da água (CANIZARES et al., 2005).

A EC com pH inicial alcalino apresentou pouco aumento do pH no decorrer do tempo operacional, esse aumento foi limitado devido a pouca formação de OH^- no cátodo. pHs acima de 9,0 atuam de maneira negativa no sistema de EC, devido à formação de espécies solúveis de hidróxido de alumínio que são ineficazes durante o processo de tratamento (KOBAYASHI; DELIPINAR, 2008).

Desta forma, o pH inicial ótimo para realizar eletrocoagulação com eletrodo de Al e Fe é próximo de 6,0. Estas observações também foram relatadas em outros trabalhos (GATSIOS; HAHLADAKIS; GIDARAKOS, 2015; KOBYA et al., 2011).

3.3.4 Análise de Variância (ANOVA)

As interações entre as variáveis independentes e as respostas dependentes foram determinadas por meio da análise de variância (ANOVA), a qual foi conduzida para determinar a adequação da equação polinomial de segunda ordem através dos resultados experimentais. A significância estatística do modelo de regressão de segunda ordem foi determinada pelo teste de Fisher (F_{test}), sendo que os modelos são preditivos quando o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} . O valor de R^2 forneceu uma medida da variabilidade observada que pode ser explicada pelos fatores e interações. Na Tabela 3.4 são apresentados os resultantes da análise de variância (ANOVA), F_{test} e os coeficientes de determinação (R^2).

Com base no F_{test} , os modelos são preditivos para o COS com o eletrodo de Al e P_{total} com o eletrodo de Fe, uma vez que para a remoção COS com eletrodo de Al foi 1,58 vezes maior que o F_{tabelado} e para a remoção de P_{total} com eletrodo de Fe foi 1,69 vezes maior que o F_{tabelado} , assim validando o modelo com coeficientes de correlação do COS ($R^2 = 0,882$) e do P_{total} ($R^2 = 0,889$). Os modelos finais são expressos pelas seguintes Equações polinomiais de segunda ordem (3.14) e (3.15):

$$\text{COS} = 77,74 + 1,85x_1 - 13,97x_1^2 + 3,34x_2 - 6,03x_2^2 - 0,02x_3 - 21,08x_3^2 - 4,41x_1x_2 - 6,37x_1x_3 - 0,89x_2x_3 \quad (3.14)$$

$$p_{\text{total}} = 78,12 + 13,94x_1 - 6,92x_1^2 - 4,34x_2 + 3,78x_2^2 + 13,86x_3 - 16,19x_3^2 - 12,20x_1x_2 + 18,75x_1x_3 + 7,71x_2x_3 \quad (3.15)$$

Onde x_1 é o tempo operacional (t), x_2 é a densidade de corrente (DC) e x_3 é o pH inicial.

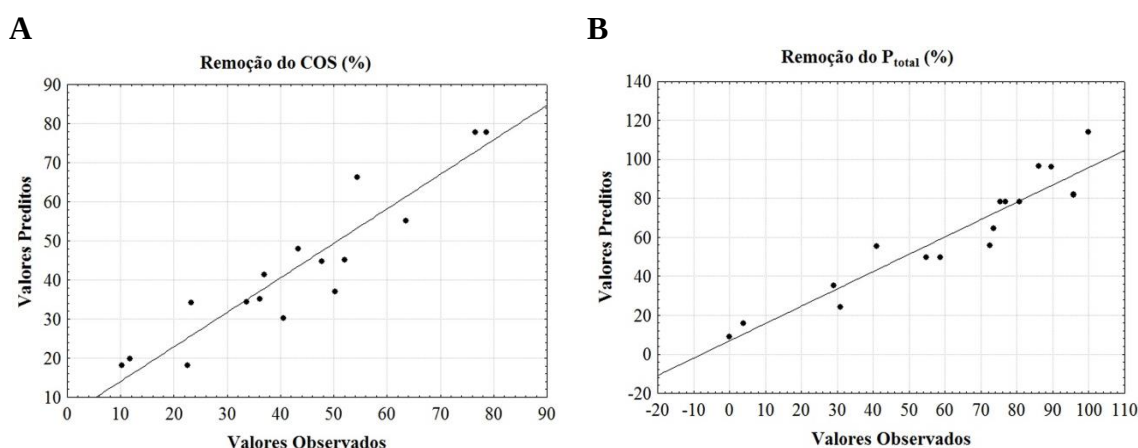
Tabela 3.4 – Resultados da ANOVA para as respostas turbidez, COS e P_{total}

*Fator de significância (P<0,05)

Causas de Variação			Soma Quadrática		Graus de Liberdade		Média Quadrática		$F_{cal.}$		$F_{tab.}$	R^2	
			Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe		Al	Fe
Remoção (%)	Turbidez	Regressão	12276,66	19300,57	9	9	1364,07	2144,51	2,52	2,27	3,69	0,764	0,764
		Resíduo	3789,49	6624,80	7	7	541,36	946,40					
		Falta de Ajuste	3776,14	6573,76	5	5							
		Erro Puro	13,34	51,04	2	2							
		Total	16066,15	25925,37	16	16							
	COS	Regressão	6489,05	2558,45	9	9	721,01	284,27	5,83	2,17	3,69	0,882	0,736
		Resíduo	865,30	917,42	7	7	123,61	131,06					
		Falta de Ajuste	862,60	904,39	5	5							
		Erro Puro	2,70	13,04	2	2							
		Total	7354,35	3475,87	16	16							
	P _{total}	Regressão	7630,96	14076,73	9	9	847,88	1564,08	2,90	6,25	3,69	0,789	0,889
		Resíduo	2044,04	1752,28	7	7	292,01	250,33					
		Falta de Ajuste	2043,44	1736,94	5	5							
		Erro Puro	0,59	15,34	2	2							
		Total	9675,00	15829,01	16	16							

O gráfico de valores experimentais versus valores preditos foi utilizado para observar o ajuste dos modelos (Equações. (3.14) e (3.15)), conforme Figura 3.4 verifica-se que os valores encontram-se normalmente distribuídos em torno da reta, confirmando que os modelos apresentam um bom ajuste.

Figura 3.4 – Valores observados nos experimentos versus valores calculados pelo modelo para a remoção de COS com o eletrodo de Al (a) e P_{total} como o eletrodo de Fe (b)



Os modelos empíricos permitiram construção das superfícies de resposta (Fig. 3.5 e 3.6), que são utilizadas para demonstrar o efeito interativo das variáveis independentes sobre as respostas P_{total} e COS. A Figura 3.5 (a), apresenta a interação entre a densidade de corrente e o tempo de tratamento, (b) a interação entre o pH inicial e densidade de corrente e a (c) a interação do pH inicial e o tempo de tratamento, todas em relação a remoção de P_{total} . Pode-se verificar que para maximizar a remoção do P_{total} o pH devem ser mantidos entre 3,0 e 9,0, t acima de 30 min pois o aumento do tempo operacional proporcionou um aumento da remoção e a DC não apresenta efeito significativo sobre a percentagem de remoção.

Figura 3.5 – Superfície de Resposta em 3D para a remoção de P_{total} (%); a) Efeito da Densidade de Corrente e do Tempo operacional; b) Efeito do pH inicial e da Densidade de corrente; c) Efeito do pH inicial e do Tempo Operacional

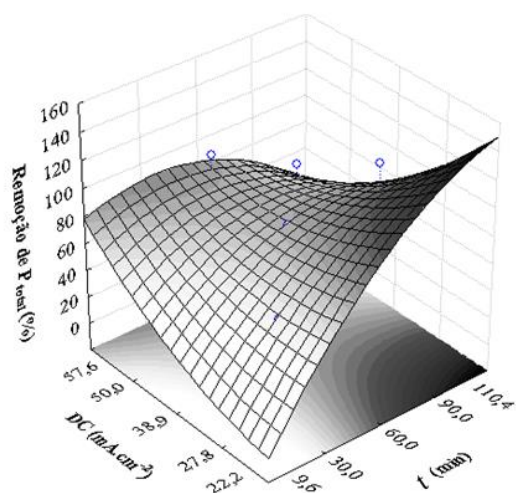
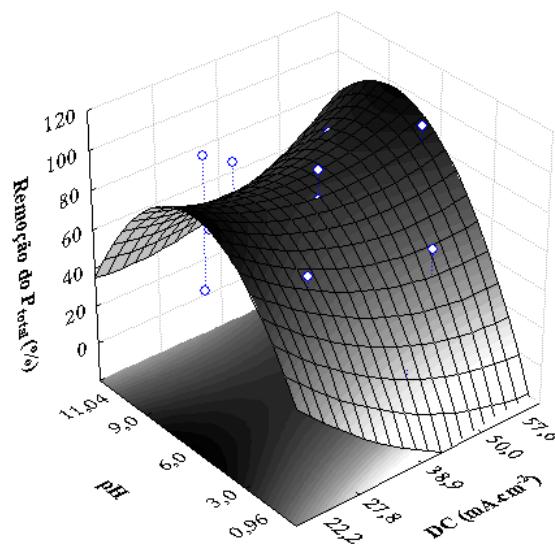
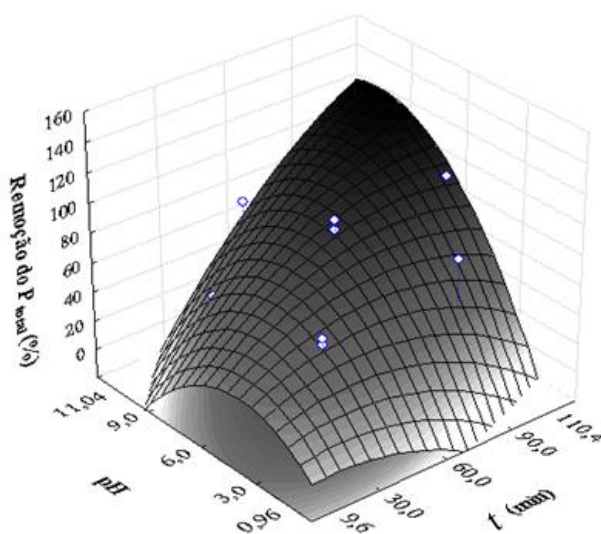
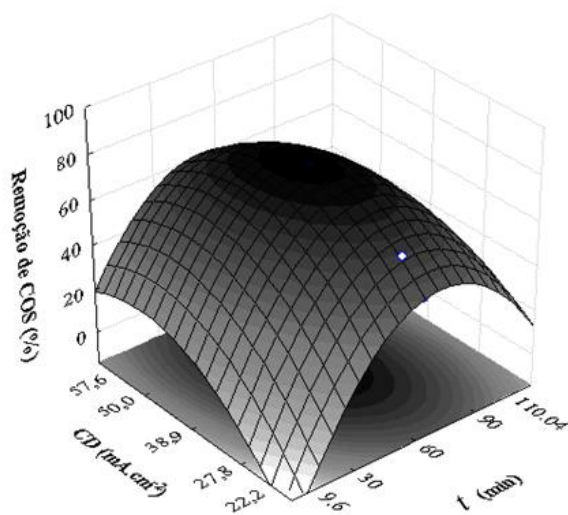
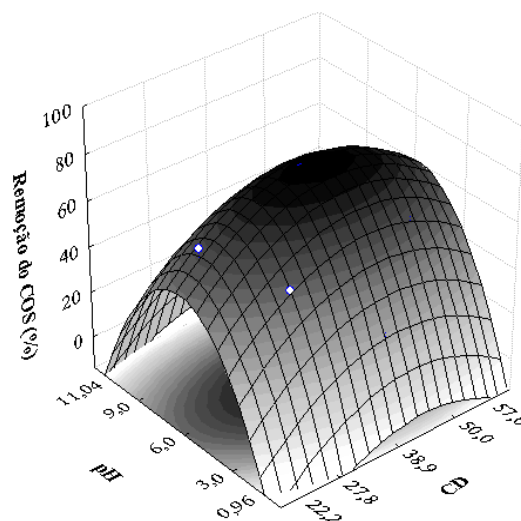
A**B****C**

Figura 3.6 – Superfície de Resposta em 3D para a remoção COS (%); a) Efeito da Densidade de Corrente e do Tempo operacional; b) Efeito do pH inicial e da Densidade de corrente; c) Efeito do pH inicial e do Tempo Operacional

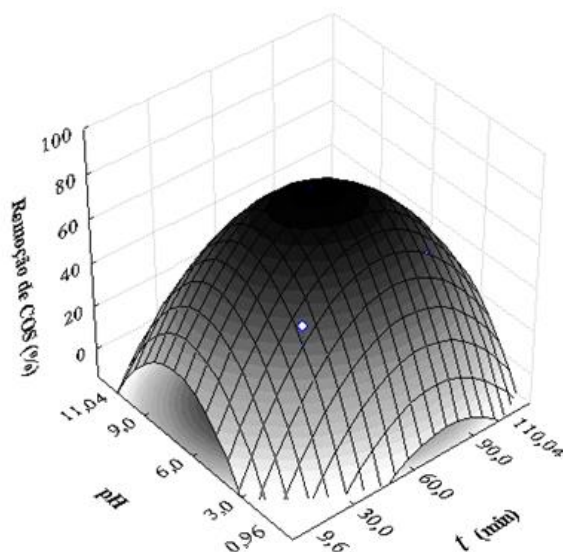
A



B



C



A Figura 3.6 (a), apresenta a interação entre a densidade de corrente e o tempo de operação, (b) a interação entre o pH inicial e DC e (c) a interação do pH inicial e o tempo de tratamento, em relação a percentagem de remoção do COS. A partir dos gráficos de superfícies de respostas para percentagem de remoção de COS, pode-se verificar o elevado grau de curvatura na trama, o que indica níveis das variáveis de um

processo ideal. Os melhores resultados (78 %) são alcançados no nível 0 (ponto central) o que corresponde a t 60 min, DC 3,5 e pH 6,0. Para a remoção de COS em águas residuais de suínos pré-tratadas por UASB observa-se que em condições extremas a EC não apresenta bons resultados de remoção, isso é explicado devido aos níveis mais extremos do DCCR, as variáveis independentes DC, ao pH e o t não atuam em sinergismo para a formação dos flocos, os quais são responsáveis pela remoção dos compostos poluentes.

3.4 REMOÇÃO DE Cu, Zn, Mn, Fe, Al

Considerando os padrões para lançamento de efluentes estabelecidos pelo CONAMA na Resolução nº 430/2011, a concentração de Cu ($1,82 \text{ mg.L}^{-1}$), Zn ($6,27 \text{ mg.L}^{-1}$) e Mn ($6,27 \text{ mg.L}^{-1}$) presentes nas águas residuais antes do tratamento estão acima do limites de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores reforçam a importância da remoção desses metais presentes nas águas residuais da suinocultura. Em relação ao Fe ($9,21 \text{ mg.L}^{-1}$) o seu limite máximo é de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$, o efluente antes do processo de tratamento utilizando eletrodos de Ferro encontra-se dentro dos padrões estabelecidos pela legislação.

Para a realização dos ensaios de remoção dos metais Cu, Zn, Mn, Fe e Al optou-se por avaliar nas condições que apresentaram melhores remoções de COS. A região ideal de remoção de COS para o eletrodo de Al foi de t 60 min, DC $38,89 \text{ mA.cm}^{-2}$ e pH 6,0 e para o eletrodo Fe foi t 110,04 min, DC $38,89 \text{ mA.cm}^{-2}$ e pH 6,0. A remoção desses metais foi avaliada devido a sua presença nas águas residuais da suinocultura e porque esses são considerados prejudiciais, quando descartado sem tratamento, principalmente por causa de sua não-degradabilidade, toxicidade e/ou carcinogenicidade (HAHLADAKIS et al., 2013).

A EC utilizando eletrodos de Al removeu 84% de Cu, 100% de Zn, 65% de Mn e 84% de Fe e o eletrodo de Fe removeu 81% de Cu, 100% de Zn, 61% de Mn e o valores do Al estava abaixo do limite de detecção. Como esperado, o tratamento por EC é eficiente para a remoção dos metais Cu, Zn, Mn e Fe, sendo esta remoção realizada através da adsorção dos íons metálicos na superfície das partículas de hidróxidos de alumínio ou ferro produzidas no sistema de EC e/ou pela precipitação dos íons metálicos, como hidróxidos correspondentes Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Mn(OH)_2 e Fe(OH)_2 ,

formados principalmente próximos ao cátodo, onde o pH é mais elevado, devido à formação de íons hidróxidos (MOLLAH et al., 2004).

3.5 CONCENTRAÇÃO DE FERRO E ALUMÍNIO NO LODO GERADO PELA EC

A quantidade de lodo gerada nas condições operacionais ótimas para o eletrodo de Al (t 60 min, CD 38,89 mA.cm⁻² e pH 6,0) foi de 5,10 g.L⁻¹, onde a concentração de Al no lodo foi de 76,05 mg.kg⁻¹. Para o eletrodo Fe na condição ótima de operação (t 110,04 min, CD 38,89 mA.cm⁻² e pH 6,0) a quantidade de lodo foi de 5,47 g.L⁻¹ e a concentração de Fe no lodo foi de 213 g.kg⁻¹. A alta concentração de Fe é explicada pelo fenômeno "corrosão localizada" que causa furos nos eletrodos e que fornece uma maior perda de superfície do eletrodo Fe para o sistema (DERMENTZIS; CHRISTOFORIDIS; VALSAMIDOU, 2011).

A quantidade de lodo produzido está relacionada a quantidade de poluentes removidos. Os componentes do lodo gerados durante o processo de tratamento por EC incluem sólidos em suspensão, minerais, metais e hidróxido de alumínio e hidróxido ferro. A geração de lodo é um parâmetro importante no processo de tratamento da EC, uma vez que a quantidade de lodo produzido durante a eletrocoagulação apresenta relevância ambiental (KOBAYASHI et al., 2006).

3.6 ESTIMATIVA DO GÁS HIDROGÊNIO PRODUZIDO E DA ENERGIA DISPONÍVEL DESTE GÁS

A coleta de gás H₂ é uma das vantagens mais importantes da tecnologia da EC, porque o gás hidrogênio (H₂) é um combustível ecológico e de alta energia (HASHIM, 2017). A Tabela 3.5 apresenta a quantidade teórica de H₂ e o volume de H₂, quantidade teórica de energia de H₂, rendimento energético de H₂ produzido experimentalmente (kWh) e necessidade de energia experimental (kWh.L⁻¹).

Os resultados mostram que o rendimento energético do hidrogênio gerado pode reduzir a demanda de energia elétrica do processo de EC. Com a redução da demanda líquida de energia, a eletrocoagulação pode se tornar um método útil na redução de problemas ambientais associados à produção de energia (LAKSHMI; SOZHAN; VASUDEVAN, 2017).

Tabela 3.5 - Comparação do rendimento energético teórico produção de hidrogênio que pode ser coletado e da energia necessária para o processo de eletrocoagulação

Teste	T (min)	DC (mA.cm ⁻²)	pH	Quantidade Teórica de H ₂	Volume Teórico de H ₂	Quantidade teórica de H ₂	Energia produzida *experi. H ₂ (kWh)	Energia* experi. requerida (kWh.L ⁻¹)	
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	Q _{H₂} (Mole)	(L)	E _{H₂} (MJ)		Al	Fe
1	-1 (30,0)	-1 (27,8)	-1 (3,0)	23,3	560,6	5,7	1,6	1,7	1,7
2	1 (90,0)	-1 (27,8)	-1 (3,0)	69,9	1681,7	17,1	4,7	5,2	5,2
3	-1 (30,0)	1 (50,0)	-1 (3,0)	42,0	1009,0	10,2	2,8	6,0	6,0
4	1 (90,0)	1 (50,0)	-1 (3,0)	125,9	3027,0	30,7	8,5	18,4	18,4
5	-1 (30,0)	-1 (27,8)	1 (9,0)	23,3	560,6	5,7	1,6	1,8	1,8
6	1 (90,0)	-1 (27,8)	1 (9,0)	69,9	1681,7	17,1	4,7	5,2	5,2
7	-1 (30,0)	1 (50,0)	1 (9,0)	42,0	1009,0	10,2	2,8	6,1	6,1
8	1 (90,0)	1 (50,0)	1 (9,0)	125,9	3027,0	30,7	8,5	18,0	18,0
9	-1,68 (9,60)	0 (38,9)	0 (6,0)	10,4	251,1	2,5	0,7	1,0	1,1
10	1,68 (110,04)	0 (38,9)	0 (6,0)	120,1	2888,0	29,3	8,1	11,8	12,9
11	0 (60,0)	-1,68 (20,2)	0 (6,0)	33,9	816,2	8,3	2,3	1,8	1,8
12	0 (60,0)	1,68 (57,6)	0 (6,0)	96,6	2322,9	23,6	6,5	14,7	14,7
13	0 (60,0)	0 (38,9)	-1,68 (0,96)	65,3	1569,5	15,9	4,4	6,2	7,0
14	0 (60,0)	0 (38,9)	1,68 (11,0)	65,3	1569,5	15,9	4,4	6,4	6,8
15	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	65,3	1569,5	15,9	4,4	6,6	6,6
16	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	65,3	1569,5	15,9	4,4	6,4	6,6
17	0 (60,0)	0 (38,9)	0 (6,0)	65,3	1569,5	15,9	4,4	6,2	6,8

T= 283k; P= 101.325kPa

*experi. - Experimental

3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho avaliou-se a aplicabilidade do método de tratamento por eletrocoagulação para a remoção simultânea de turbidez, COS e P_{total} em águas residuais da suinocultura pré tratadas por UASB. A condição ótima para o eletrodo de Al foi de t 60 min, DC 38,89 mA.cm⁻² e pH 6,0 apresentou remoções de 93% de turbidez, 78% de COS, 96% de P_{total} , 84% de Cu, 100% de Zn, 65% de Mn e 84% de Fe e consumo de energia de 6,4 kWh L⁻¹ e a quantidade de lodo gerando foi de 5,10 g.L⁻¹. Para o eletrodo de Fe a condição ótima foi de t 110,04 min, DC 38,89 mA.cm⁻² e pH 6,0 apresentou remoções de 95% de turbidez, 57% de COS, 96% de P_{total} , 81% de Cu, 100% de Zn, 61% de Mn, consumo de energia 12,9 kWh L⁻¹ e a quantidade de lodo gerando foi de 5,47 g.L⁻¹. Estes resultados indicam a eficácia da eletrocoagulação como tratamento de águas residuais pré-tratadas por UASB.

Os resultados mostram que o eletrodo de Al é o mais eficiente em termos de remoção e tempo e que não apresentou alumínio na solução líquida após o tratamento somente no lodo, porém o Fe apresenta também vantagens adicionais sobre o alumínio: o ferro não é tóxico, portanto, para trabalhos futuros, é interessante um estudo para melhorar o desempenho da EC utilizando eletrodos de Fe, através do aumento da concentração de oxigênio dissolvido para oxidação do Fe²⁺ e aumentar o pH para 7,5 para promover a taxa de oxidação de Fe²⁺.

3.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYOL, A.; CAN, O. T.; DEMIRBAS, E.; KOBAY, M. A comparative study of electrocoagulation and electro-fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant. **Separation and Purification Technology**, v.112, p.11–19, 2013.

AMARAL, A.C.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; JUSTI, K.C. Zinc and copper distribution in swine wastewater treated by anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 141, p.132-137, 2014.

AOAC. Association of official analytical chemists. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists.16th ed. 1995. Metals in plants. Atomic absorption spectrophotometric method. (b) wetashing (AOAC 975.03).

_____. Association of official analytical chemists. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists.16th ed. 1995. Phosphorus (total) infertilizers. Spectrophotometric molybdovanado phosphate method (AOAC 958.01).

APHA. **American public health association. Standard methods for the examination of water and wastewaters.** 22 nd ed. 2012. Turbidity. Nephelometric method (APHA 2130 B), 2-13.

Bernet, N.; Béline, F. Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. **Bioresource Technology**, v. 100, p.5431–5436, 2009.

CANIZARES, P.; CARMONA, M.; MARTINEZ, F.; RODRIGO, M.A. Electrodisolution of Al electrodes in electrocoagulation process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p. 4178–4185, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v.38, p.11–41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2449-2455, 2002.

CHO, J.H.; LEE, J.E.; RA, C.S. Effects of electric voltage and sodium chloride level on electrolysis of swine wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 535–541, 2010.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 116–122, 2006.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 1, p.697–710, 2011.

FERREIRA, A. DE M.; MARCHESIELLO, M.; THIVEL, P.-X. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and HCO_3^- ions by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v.107, p.109-117, 2013.

GATSIOS, E.; HAHLADAKIS, J.N.; GIDARAKOS E. Optimization of Electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117–127, 2015.

GOMES, J.A.G.; DAIDA, P.; KESMEZ, M.; WEIR, M.; MORENO, H.; PARGA, J.R.; IRWIN, G.; WHINNEY, H.; GRADY, T.; PETERSON, E.; COCKE, D.L. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 220–231, 2007.

HAHLADAKIS, J.; SMARAGDAKI, E.; VASILAKI, G.; GIDARAKOS, E. Use of sediment quality guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in greek surficial sea and lake sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.185, p. 2843-2853, 2013.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.

HASHIM, K. S.; SHAW, A.; KHADDAR, RA. A.; PEDROLA, M. O.; PHIPPS, D. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. **Environmental Management**, v. 189, p.98-108, 2017.

JUNG, K.; HWANG, M.; PARK, D.; AHN, K. Combining fluidized metal-impregnated granular activated carbon in three-dimensional electrocoagulation system: feasibility and optimization test of color and COD removal from real cotton textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 154–167, 2015.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KOBYA, M.; CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B100, p. 163–178, 2003.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 1133–1140, 2008.

KOBYA, M.; GEBOLOGLU, U.; ULU, F.; ÖNCEL, S.; Demirbas, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5060–5070, 2011.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing. wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, n. 190, p.201–211, 2006.

KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.M.; ONCEL, S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1096–1106, 2015.

LAKSHMI, J.; SOZHAN, G.; VASUDEVAN, S. Recovery of hydrogen and removal of nitrate from water by electrocoagulation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2184–2192, 2013.

LAKSHMI, P.M.; SIVASHANMUGAM, P. Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. **Separation and Purification Technology**, v.116, 378–384, 2013.

LEE, H.; SHODA, M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p.1314–1319, 2008.

LU, J.; LI, Y.; YIN, M.; MA, X.; LIN, S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: a study on back mixing and utilization rate of electro-generated al ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 86–92, 2015.

MOLLAH, M.Y.; SCHENNACH, R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n.1, p. 29–41, 2001.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.J.; COCKE, P.D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199–210, 2004.

MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M.; BENAZZI, T. L.; AMARAL A. C. Swine manure digestate treatment using electrocoagulation. **Scientia Agricola**, v.73, n.5, p.439–443, 2016.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges Review. **Journal Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

ÖLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1371–1378, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.638, p. 236-240, 2010.

PHALAKORNKULE, C.; SUKKASEM, P.; MUTCHIMSATTHA, C. (2010) Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater international. *J. Hydrogen Energy*, 35:10934-10943.

RAHMAN, S.; BORHAN, M.S. Electrolysis of swine manure effluents using three different electrodes Fe-Fe, Al-Al and Fe-Al. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v.9, n.4, p. 490-502, 2014.

RAMIRES, R. D., DE OLIVEIRA, R.A., COD, TSS, nutrients and coliforms removals in UASB reactors in two stages treating swine wastewater. **Engenharia Agricola**, v.34, p.1256–1269, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, J.P. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 101–108, 2015.

ZHAO, B.H.; YUE, Z.B.; ZHAO, Q.B.; MU, Y.; YU, H.Q.; HARADA, H.; LI, Y.Y. Optimization of hydrogen production in a granule-based UASB reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2454-2461, 2008.

ZHAO, S.; HUANG, G.; CHENG, G.; WANG, Y.; FU, H. Hardness, COD and Turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes. **Desalination**, v.344, p. 454–462, 2014.



CAPÍTULO IV

REDUÇÃO DE *Escherichia Coli* DE ÁGUAS RESIDUAIS DE SUÍNOS PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO ELETRODOS DE Al E Fe

Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram submetidos para Chemosphere. Simas, A., Mores, R., Viancelli, A., Steffens, J., Dallago, R.M., Kunz, A. Electrode material, pH and current density performance on *Escherichia coli* inactivation during swine manure electrocoagulation treatment.

4.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto maior produtor, o quarto maior exportador e o sexto maior consumidor de suínos no mundo, desde modo, a produção de suínos é uma das atividades econômicas mais importantes em nosso país (ABPA, 2016). O aumento da produção de suínos gerou conseqüentemente um grande volume de águas residuais, que tem como características alta concentração de material orgânico, nutrientes e microrganismos patogênicos (STEINMETZ et al., 2009; VIANCELLI et al., 2013) e sem o tratamento apropriado tem um enorme potencial de poluição ambiental.

As águas residuais da suinocultura podem conter vários patógenos como as bactérias *Salmonella sp.*, *Escherichia coli*, *Yersinia sp.*, *Campylobacter sp.* e os protozoários *Giardia* e *Cryptosporidium* (BICUDO e GOYAL, 2003, HUTCHISON et al., 2005), que podem sobreviver por longos períodos após a aplicação das águas residuais no ambiente ou durante o processamento (NICHOLSON et al., 2005). Assim, a importância da inativação desses agentes patogênicos durante o processo de tratamento das águas residuais da suinocultura é inquestionável para a manutenção da saúde humana e também para a qualidade ambiental (BILOTTA E KUNZ, 2013; BILOTTA et al., 2017). Portanto, tratamentos eficazes podem contribuir significativamente para a prevenção da poluição e redução de riscos (VANOTTI et al., 2005). Considerando-se, nos últimos anos, o interesse em métodos alternativos visando a desinfecção de microrganismos para tratamento de águas residuais tem aumentado (ZHANG et al., 2017).

A eletrocoagulação (EC) remove os contaminantes (partículas coloidais, cor e metais pesados, microrganismos) num meio aquoso, passando uma corrente elétrica através de eletrodos de ferro ou alumínio e gerando coagulantes nos flocos formadores de ânodos, que depositam ou flutuam com os contaminantes (CHEN, 2004). No entanto, a eficiência da EC na remoção de patógenos tem sido estudada fortemente em água ou meio sintético (GHERNAOUT et al., 2008; DELAIRE et al., 2016; HAKIZIMANA et

al., 2016), enquanto na remoção de patógenos de estrume de suínos, informações estão faltando.

Dois processos contribuem para a atenuação de microrganismos na EC: (1) remoção física, causada pela adesão de precipitados da EC às paredes celulares, o que resulta em enredamento de bactérias em flocos e decantação subsequente e (2) inativação por espécies reativas produzidas por Fe (II) Oxidação por O₂, usando eletrodo de ferro (DELAIRE et al., 2016). Neste sistema de EC, a densidade de corrente (DC) e o pH são parâmetros operacionais que controlam a concentração de coagulante gerada eletroquimicamente e determinando as espécies de hidróxidos de alumínio e ferro presentes no sistema, respectivamente (CHEN, 2004).

Considerando a importância da melhoria do tratamento do estrume de suínos, o presente estudo teve como objetivo avaliar eletrocoagulação e seus parâmetros densidade de corrente e pH inicial utilizando eletrodos de ferro e alumínio na remoção de *Escherichia coli* em águas residuais de suínos.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUAL

A coleta das amostras foi realizada de acordo com o item 3.2.1. A caracterização das águas residuais da suinocultura pré-tratada por UASB é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB

Parâmetros	
Condutividade (mS. cm ⁻¹)	10,43 ± 2,58
Turbidez (NTU)	1162,1 ± 84,04
pH inicial	7,17 ± 0,06
* <i>E. coli</i> (UFC)	5,14x10 ⁴ ± 1,27 x 10 ⁴

UFC – Unidade formadora de colônia

4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em reator descontínuo, em um reator aberto com volume útil de 1,9 L. Os eletrodos de Al e Fe possuíam dimensões de 130 mm de

altura e 70 mm de largura, um orifício no centro do eletrodo de 12 mm de diâmetro para passagem do parafuso de nylon e outro orifício na parte superior de 4 mm para acoplar as conexões eletrodo/fonte de alimentação a uma fonte elétrica de corrente contínua (DC Power Supply FA-3005 Intrutherm). O sistema era operado sob agitação, utilizando um agitador magnético (Fisher Scientific). Antes dos experimentos, ajustou-se o pH da água residual da suinocultura de acordo com a matriz do planejamento experimental (Tabela 4.2) com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Após o ajuste de pH realizou-se a contaminação das águas residuais da suinocultura com uma solução padrão de *E. coli*.

4.2.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

Um planejamento fatorial 2^2 foi selecionado para compreender como as variáveis densidade de corrente e pH inicial influenciam no processo de remoção da *E. coli*, durante o processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio e ferro (Tabela 4.2). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos.

Tabela 4.2 – Variáveis e níveis do Planejamento Fatorial

Variáveis	Símbolo	Níveis		
		-1	0	+1
pH inicial	pH	3,0	6,0	9,0
Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	CD	22,0	33,0	44,0

4.2.4 PREPARAÇÃO DO INOCULO DA *E. coli* E SUA QUANTIFICAÇÃO

A *E. coli* foi cultivada em Agar nutriente a 37 °C durante 24 h. Depois disso, as colônias foram colocados em solução salina a 0,9% de diluição até que a concentração de turvação 0,5 MacFarland (Remel). A solução de *E. coli* foi adicionado ao efluente suíno, e submetidos a eletrocoagulação. Durante a experiência, 1 mL de amostra foi coletado nos tempos 0, 20, 40 e 60 min e submetidos a diluições de dez vezes em série em solução salina a 0,9%. Subsequentemente, as células de *E. coli* presente em 1 ml de cada diluição foram quantificados usando Chromocult® coliformes ágar (Merck,

Alemanha), seguindo as instruções do fabricante. Os resultados foram expressos como unidades formadoras de colônias (UFCs).

4.2.5 MÉTODOS ANÁLITICOS

As análises foram realizadas acordo com o item 3.2.4

4.2.6 CONSUMO DE ENERGIA E DE ELETRODOS

Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.2.5.

4.2.7 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO

Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.2.6.

4.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada de acordo com item 3.2.7.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.3 apresenta os níveis de planejamento fatorial 2^2 , a resposta dependente (*E. coli*), a energia teórica produzida e a energia requerida para cada ensaio realizado. Os resultados da análise microbiológica são apresentados em termos do log de inativação ($\log N/N_0$), onde “ N_0 ” é o número inicial de microrganismos e “ N ” é o número de sobreviventes após a EC.

Para melhor avaliar o efeito das variáveis independentes (pH e DC) sobre a variável dependente (*E. coli*), a Figura 4.1 apresenta os Diagramas de Pareto que ilustram graficamente a influência das variáveis e suas interações para o processo de EC utilizando eletrodo de alumínio e de ferro. A magnitude de cada efeito é indicada pelas barras horizontais e a linha vertical que corresponde ao $p < 0,05$, o que indica o quão grande o efeito é estatisticamente significativo.

Tabela 4.3 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e as respostas para os eletrodos de Al e Fe

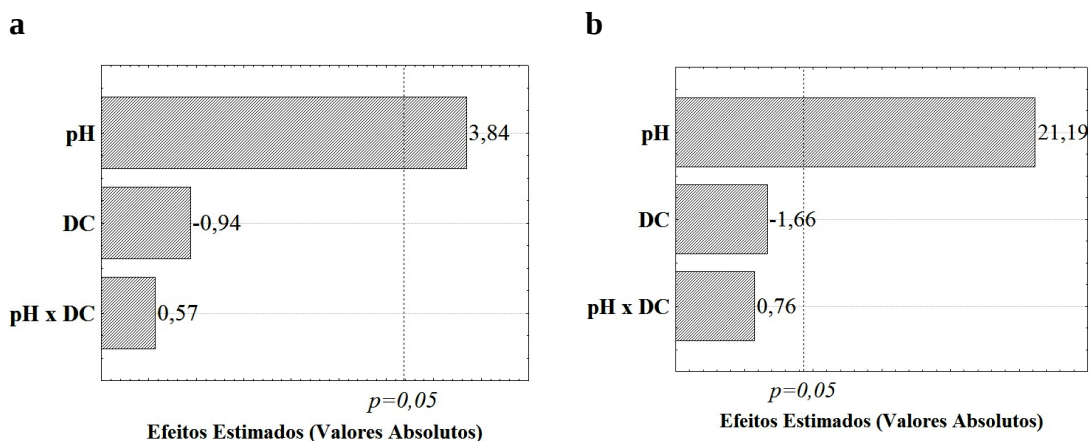
Teste	pH	CD (mA.cm ⁻²)	<i>E. coli</i> Log (N/N ₀)		m_{el} (g)		Energia produzida *experi. H ₂ (kWh)	Energia * experi. requerida (kWh.L ⁻¹)	
	(X ₁)	(X ₂)	Al	Fe	Al	Fe		Al	Fe
1	-1 (3)	-1 (22)	-2,43	-3,64	0,67	2,08	2,6	2,3	1,7
2	+1 (9)	-1 (22)	-0,27	-0,66	0,67	2,08	2,6	3,8	2,7
3	-1 (3)	+1 (44)	-3,42	-4,00	1,34	4,17	5,1	7,8	6,9
4	+1 (9)	+1 (44)	-0,51	-0,79	1,34	4,17	5,1	10,9	8,4
5	0 (6)	0 (33)	-2,11	-2,20	1,01	3,13	3,8	5,8	4,3
6	0 (6)	0 (33)	-2,66	-2,46	1,01	3,13	3,8	5,7	4,7
7	0 (6)	0 (33)	-2,62	-2,46	1,01	3,13	3,8	5,7	4,9

*experi. - Experimental

Como se pode observar, para o nível de confiança de 95% a variável pH exerce um efeito positivo no processo de redução de *E. coli* por EC utilizando os eletrodos de alumínio e ferro. O pH inicial é um parâmetro de grande importância no processo de EC. Através desta variável é possível controlar as espécies de hidróxido metal que são geradas pelo processo de hidrólise espontânea e da geração eletroquímica de cátions metálicos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Em relação à concentração de *E. coli* no lodo observou-se que as concentrações ficaram iguais aos valores observados aos 60 minutos de tratamento.

Figura 4.1 – Diagramas de Pareto mostram a importância dos efeitos pH e DC para a resposta *E. coli* para o eletrodo de alumínio (a) e ferro (b).



A Tabela 4.4 mostra a análise de variância (ANOVA) para a redução de *E. coli* utilizando o eletrodo de ferro e verifica-se que o modelo (Eq. 4.6) pode ser usado para fins preditivos, uma vez que o mesmo apresentou um coeficiente de determinação de R^2 0,9938 e o F_{test} foi de 17,3 vezes maior que o $F_{(0,95;3;3)} = 9,28$. Em relação ao modelo de redução da *E. coli* utilizando o eletrodo de alumínio não apresentou significância estatística.

$$E. coli_{\text{Fe}} = - 2,31 + 1,55_{\text{pH}} - 0,12_{\text{DC}} + 0,056_{\text{pH.DC}} \quad (4.6)$$

Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para a redução da *E. coli*.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	F-test*
Regressão	9,69	3	3,23	160,32
Resíduo	0,06	3	0,02	
Falta de Ajuste	0,02	1	0,02	
Erro Puro	0,04	2	0,02	
Total	9,75	6		

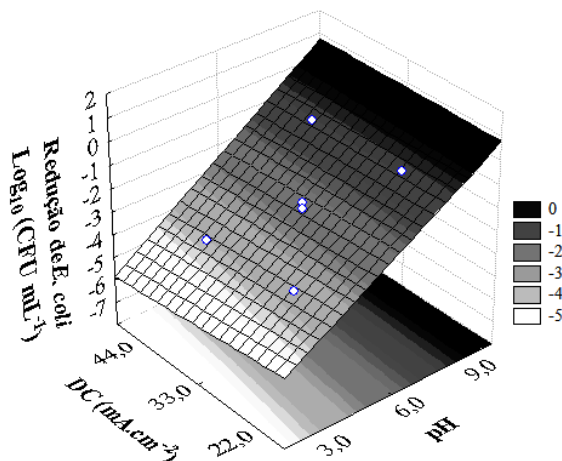
Coeficiente de determinação $R^2 = 0,9938$

* $F_{(0,95;3;3)} = 9,28$.

A Figura 4.2 mostra a superfície de resposta para a redução de *E. coli* onde é representada a interação entre o pH inicial e a DC. Como esperado o aumento da DC de 22 para 44 mA.cm^{-2} aumentou a eficiência de redução da *E. coli* em pHs 3 e 6. O aumento da DC atua diretamente sobre o campo elétrico formado entre os eletrodos, sendo este

um dos mecanismos responsáveis pela redução de bactérias em sistemas eletroquímicos (BOUDJEMA et al., 2014).

Figura 4.2 - Superfície de Resposta em 3D para a redução de *E. coli*

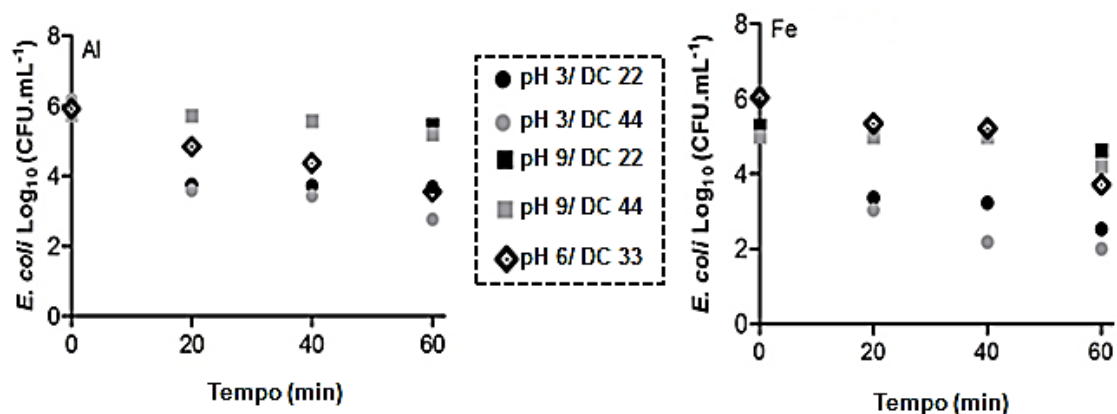


O processo de remoção de microrganismos pelo sistema de EC, ainda mostra-se complexo em relação ao seu mecanismo, uma vez que, uma fração dos microrganismos pode ser absorvida pelos flocos gerados durante a EC e/ou podem ou não serem inativadas dependendo diretamente do tempo de exposição ao campo elétrico gerado no sistema eletroquímico. A EC impõe um campo elétrico entre os microrganismos, causando uma ruptura da membrana celular através de um stress causado pela aplicação do campo elétrico e/ou à morte celular ocorre através da oxidação direta de constituintes intracelulares (BOUDJEMA et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2017).

Para melhor visualizar os resultados da redução de *E. coli* a Figura 4.3 apresenta os valores de $\log_{10}$ de acordo com o tempo operacional. Após 60 min de eletrocoagulação realizada com eletrodo de Al, observou-se a melhor redução com pH inicial 3,0 e DC 44 mA.cm^{-2} , enquanto que o processo com pH 9,0 e DC 22 ou DC 44 mA.cm^{-2} não apresentou redução. A eletrocoagulação com eletrodo de Fe apresentou melhores resultados quando em pH 3,0 e DC 44 mA.cm^{-2} . No entanto, o eletrodo de Fe apresentou melhores resultados em todos os testes se comparado aos eletrodos de Al (Tabela 4.3).

Pode-se afirmar que a eficiência de redução de *E. coli* aumentou com o acréscimo de DC e com a diminuição do pH inicial. A maior eficiência de redução foi 4 $\log_{10}$, na condição inicial de pH 3,0 e DC 44 mA.cm^{-2} usando o eletrodo de Fe.

Figura 4.3 - Redução de *E. coli* em diferentes condições de eletrocoagulação de pH e DC utilizando eletrodos Al e Fe.



4.3.1 EFEITO DO pH

O pH inicial foi estudado neste trabalho na faixa de 3 a 9, uma vez que a *E. coli* é altamente dependente do pH, e a maioria delas podem sobreviver na gama de pH de 4-9 (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2009). Outro fator importante é que o pH inicial do efluente desempenha um papel importante no processo de EC porque determina as espécies de hidróxidos que estão presentes no sistema de EC (KHANDEGAR & SAROHA, 2013).

O hidróxido formado irá comportar-se como coagulante e/ou adsorvente e/ou vai atrair por força eletrostática os poluentes para a sua remoção. O material anódico é dissolvido na solução com formação simultânea de íons hidroxilo e evolução do gás hidrogénio no cátodo durante a EC. As reações envolvidas durante a EC com os eletrodos Al e Fe são (Eq. 4.1-4) (KOBAYA, et al., 2006. İRDEMEZ et al., 2006):

Eletrodo de alumínio

em condições alcalinas,



em condições ácidas,



Eletrodo de ferro

em condições alcalinas,



em condições ácidas,



Os íons metálicos dissolvidos formam várias espécies hidroxiladas carregadas. Estas espécies carregadas adsorvidas em $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ atuam como coagulantes, e facilitam a remoção de poluentes nas águas residuais.

Em ambos os casos, a composição química dos sais metálicos hidrolisados é complexa. Adicionalmente a estas espécies, foram também descritas através da formação de espécies monoméricas e poliméricas (oxi) hidroxametálicas, especialmente sob altas concentrações de metais (Koby et al., 2014). Diversas espécies mono e poli-hidroxiladas carregadas de ferro e alumínio são formadas devido à interação de íons metálicos (Me^{3+} e Al^{3+}) com água dependendo do pH da solução de acordo com a seguinte reação (4.5):



Nas condições iniciais de pH 9,0 e DC 22 e 44 mA.cm^{-2} pode ser observado que a redução variou de 0,27 a 0,79 $\log_{10}$. Esta baixa redução da *E. coli* era esperada, uma vez que, em pHs acima de 9,0, as espécies solúveis $\text{Al}(\text{OH})_4$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4-}$ são predominantes (CHEN, CHEN, YOE, 2004, IRDEMEZ et al., 2006).

A redução de *E. coli* nos ensaios a pH inicial 3,0 e DC 22 e 44 mA.cm^{-2} , variou de 2,43 a 4,00 $\log_{10}$. A eficiência do processo de remoção sob estas condições foi a melhor combinação devido ao pH ácido inicial e às condições DC elevadas. Nesta gama de pH, é formado um complexo aquoso de espécies solúveis de hidroxí alumínio e ferro e devido ao aumento do pH durante o processo EC, ocorre uma mudança para espécie de hidroxí metais insolúveis ($\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$), que são responsáveis pela absorção de microrganismos presentes no efluente (GOMES et al., 2007). A redução de *E. coli* nestas condições está também relacionada com a redução do pH inicial de 6,0 para 3,0, uma vez que o pH ácido pode ter contribuído para a inativação de *E. coli* durante o processo EC. No entanto, o pH 3,0 não é o ideal para o processo de eletrocoagulação, desta forma somente os resultados com pH 6,0 são representativos para determinarmos se a eletrocoagulação é responsável pela remoção da *E. coli*.

Os resultados da remoção de *E. coli* a pH inicial 6,0 e DC 33 mA.cm⁻² variaram de 2,11 a 2,46 log₁₀. Quando os ensaios começaram a pH inicial 6,0, houve uma predominância de hidróxidos insolúveis que têm cargas positivas, estas cargas positivas ligam-se com cargas negativas da *E. coli*. Assim, a absorção da *E. coli* ocorre em hidróxido de alumínio e/ou flocos de ferro gerados durante a eletrocoagulação (NDJOMGOUE-YOSSA et al., 2015). Os ensaios realizados nesta condição de funcionamento mostram que a EC é responsável pela redução da *E. coli* em aproximadamente 2 log₁₀, independentemente do material do eletrodo utilizado neste estudo.

A remoção de *E. coli* por eletrocoagulação foi devido à adsorção da *E. coli* carregada negativamente sobre os flocos de ferro e alumínio carregados positivamente e a subsequente remoção dos flocos (ZHU et al., 2005)

4.3.2 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A densidade da corrente é um parâmetro operacional de enorme importância, que afeta o desempenho do processo de EC porque determina a quantidade de coagulante eletroquimicamente gerando, e a taxa de geração de bolhas, o tamanho e o crescimento dos flocos (CHEN, 2004).

A eficiência de remoção da *E. coli* por processo de EC aumentou significativamente com o aumento da densidade de corrente aplicada. Como ilustrado Figura 4.1, onde os ensaios realizados em pH inicial 3, os valores de redução para DC de 22 mA.cm⁻² foram de 2,43 e 3,64 log para o eletrodo de Al e Fe respectivamente e 3,42 e 4,00 log de redução para o eletrodo de Al e Fe respectivamente em uma DC de 44 mA.cm⁻². O aumento da DC de 22 para 44 mA.cm⁻² proporcionou um aumento na redução de aproximadamente 2 log para os dois eletrodos. O mesmo aconteceu em pH inicial 9,0, onde ocorreu uma diferença de aproximadamente 0,2 log para o eletrodo de Al e 0,1 log para o eletrodo de Fe.

Isto é atribuído ao fato de que em DC mais elevadas, a dissolução dos íons de Al³⁺ e de Fe²⁺ aumentam de acordo com a lei de Faraday. Os íons de Al³⁺ e de Fe²⁺ se ligam ao OH⁻ formado Al(OH)₃ e Fe(OH)₂, que por consequência mais flocos são gerados, aumentando a eficiência de remoção da *E. coli* por processo de adsorção (ADHOUM & MONSER, 2004). Além disso, mais “bolhas” de hidrogênio são geradas no cátodo com o aumento da DC, estas bolhas melhoram a capacidade de flutuação das

células com um consequente aumento da percentagem de remoção (YAZDANBAKHSI et al., 2015).

4.3.4 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS

Em relação ao consumo de energia (Tabela 4.4) realizou-se o cálculo para todas os ensaios, no entanto ao considerar as melhores reduções de *E. coli* observa-se que os resultados mostram que é necessário 8 kWh.L^{-1} para atingir redução de $3,42 \log_{10}$ de *E. coli* na condição de pH inicial 3 e DC de 44 mA.cm^{-2} utilizando o eletrodo de alumínio e para o eletrodo de ferro para a mesma condição foi necessário 7 kWh.L^{-1} . Para a condição de pH inicial 6,0 e DC de 33 mA.cm^{-2} utilizando o eletrodo de alumínio 6 kWh.L^{-1} foi necessário para atingir redução de $2,46 \log_{10}$ de *E. coli* e utilizando o eletrodo de ferro para a mesma condição foi necessário 5 kWh.L^{-1} para reduzir $2,37 \log_{10}$ de *E. coli*. Os resultados de produção de energia teórica ficaram próximos aos requeridos experimentalmente, assim a demanda líquida de energia pode ser reduzida.

O consumo teórico do eletrodo ferro foi maior em relação ao consumo teórico do eletrodo de alumínio, este variando de acordo com a densidade de corrente aplicada ao sistema de EC.

4.4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se a aplicabilidade do processo de eletrocoagulação (EC) como processo de redução de *E. coli* em águas residuais da suinocultura pré-tratadas por UASB. As variáveis densidade de corrente (DC) e pH inicial foram avaliadas para os eletrodos de alumínio (Al) e o ferro (Fe), através de um planejamento fatorial 2^2 . O planejamento fatorial 2^2 demonstrou que a variável independente pH inicial exerceu maior efeito sobre o processo de redução de *E. coli*. O estudo demonstrou que eficiência de redução da *E. coli* é melhorada com o aumento da DC e com a redução do pH (ácido), sendo a maior eficiência de remoção foi de $4 \log$ na condição de pH inicial 3 e DC de 44 mA.cm^{-2} utilizando o eletrodo de Fe. EC. No entanto, o pH 3,0 não é o ideal para o processo de eletrocoagulação, desta forma somente os resultados com pH 6,0 são representativos para determinarmos se a eletrocoagulação é responsável pela remoção da *E. coli*. Assim, os eletrodos de alumínio e ferro apresentaram reduções próximas a

2,5 log. Esses resultados mostram que a eletrocoagulação mostra-se como um tratamento alternativo de redução de *E. coli* em águas residuais da suinocultura pré-tratadas por UASB.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADHOUM, N; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, p. 1281-1287, 2004.

Associação Brasileira de Proteína Animal – Relatório anual. São Paulo: ABPA, 2016. Disponível em: http://abpabr.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_a_uai_2016_portugues_web1.pdf. > Acesso em: out. 2016.

BILOTTA, P.; KUNZ, A. Swine manure post-treatment technologies for pathogenic organism inactivation. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n.2, 2013.

BOUDJEMA, N.; DROUICHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1564-1570, 2014.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v.38, p.11–41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2449-2455, 2002.

GOMES, J.A.G.; DAIDA, P.; KESMEZ, M.; WEIR, M.; MORENO, H.; PARGA, J.R.; IRWIN, G.; WHINNEY, H.; GRADY, T.; PETERSON, E.; COCKE, D.L. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 220–231, 2007.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.

İRDEMEZ, Ş.; DEMIRCIOĞLU, N.; YILDIZ, Y.Ş.; BİNGÜL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, n. 52, p. 218–223, 2006.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing. wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, n. 190, p.201–211, 2006.

KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.; ONCEL, M.S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p.1096–1106, 2015.

LU, J.; LI, Y.; YIN, M.; MA, X.; LIN, S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: a study on back mixing and utilization rate of electro-generated al ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 86–92, 2015.

NDJOMGOUE-YOSSA, A. C.; NANSEU-NJIKI, C. P.; KENGNE, I. M.; NGAMENI, E. Effect of electrode material and supporting electrolyte on the treatment of water containing *Escherichia coli* by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.12, p. 2103–2110, 2015.

STEINMETZ, R.L.R.; KUNZ, A.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M.; MARTINS, A.F. Study of metal distribution in raw and screened swine manure. **CLEAN: Soil, Air, Water**, v. 37, p. 239–244, 2009.

UMAR, M.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S. 2009. Enumeration of coliform and *Escherichia coli* in landfill leachate. In: Regional Conference on Waste Management 2009, Kuala Lumpur.

VANOTTI, M.B.; MILLNER, P. D.; HUNT, P. G.; ELLISON, A. Q. Removal of pathogen and indicator microorganisms from liquid swine manure in multi-step biological and chemical treatment. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 209–214, 2005

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; KICH, J.D.; SOUZA, C.K.; CANAL, C.W.; COLDEBELLA, A.; ESTEVES, P.A.; BARARDI, C.R.M. Performance of two swine manure treatment systems on chemical composition and on the reduction of pathogens. **Chemosphere**, v. 90, p. 1539–1544, 2013.

YAZDANBAKHS, A. R.; MASSOUDINEGAD, M. R.; ELIASI, S.; MOHAMMADI, A. S. The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi-electrocoagulation process. **Journal of Water Process Engineering**, v.6, p. 51-57, 2015.

ZHANG, L.; QI, H.; YAN, Z.; GU, Y.; SUN, W.; ZEWDE, A. A.; Sonophotocatalytic inactivation of *E. coli* using ZnO nanofluids and its mechanism. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 232–238, 2017.



CAPÍTULO V

REMOÇÃO DE FÓSFORO, CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL (COS) E TURBIDEZ DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA POR ELETROCOAGULAÇÃO EM REATOR CONTÍNUO

Partes dos resultados deste capítulo foram publicadas: Mores, R., Treichel, H., Zakrzewski, C.A., Kunz, A., Steffens, J., Dallago, R.M., 2016. Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow, Sep. Purif. Technol. 171, 112–117.

5.1 INTRODUÇÃO

O crescimento da produção de carne suína tem contribuído para resolver o problema de fornecimento de proteína animal para consumo humano e promover o desenvolvimento econômico. No entanto, esse crescimento também contribui com o agravamento da poluição ambiental, uma vez que, as águas residuais da suinocultura contém altos níveis nutrientes como o fósforo, que é causador da eutrofização das águas (HAI et al., 2015; SCHINDLER, 2012).

Dentre as tecnologias de digestão anaeróbia, o reator anaeróbio de fluxo ascendente (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* – UASB) tem sido aplicado como alternativa de tratamento de águas residuais da suinocultura. No entanto, o efluente do reator UASB não cumpre as normas de lançamento em relação ao teor de turbidez, matéria orgânica e fósforo total (KHAN et al., 2011).

Dentre as tecnologias existentes a eletrocoagulação (EC) mostra-se uma tecnologia de tratamento eficaz para vários tipos de águas residuais, tais como: águas residuais de aves (YETILMEZSOY et al., 2009), águas oleosas (YANG et al., 2015); efluentes têxteis (JUNG et al., 2015), metais (GATSIOS; HAHLADAKIS; GIDARAKOS, 2015; PRICA et al., 2015; AL-SHANNAG et al., 2015), efluentes industriais (GARCÍA-GARCÍA et al., 2015), indústria de aves (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; MARAN, 2015) efluentes da biodigestão (LIU et al., 2015), fósforo (ATTOUR et al., 2014); Nitrito (GOVINDAN; NOEL; MOHAN, 2015) efluentes de soro de queijo (TEZCAN UN et al., 2014), entre outros.

Desta forma, a eletrocoagulação atrai muita atenção como uma forma promissora e poderosa para remover poluentes das águas residuais, devido suas vantagens únicas, tais como: a não adição de aditivos químicos, operação simples, alta eficiência, baixa produção de lodo e robustez para diversas águas residuais (KARICHAPPAN; VENKATACHALAM; JEGANATHAM, 2014).

O princípio de funcionamento da EC consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução aquosa, através de eletrodos metálicos de sacrifício gerando a eletro dissolução do ânodo, o que conduz a formação de produtos de hidrólise (espécies hidróxido-metal) que são eficazes na desestabilização de poluentes e/ou formação de partículas com reduzida solubilidade que aprisionam os poluentes (CANIZARES et al., 2007b; CANIZARES et al., 2008a).

De acordo com KOBAYASHI et al. (2013) as espécies insolúveis de hidróxido para os eletrodos de Al e Fe são: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A redução eletroquímica da água no cátodo produz bolhas de hidrogênio que promovem uma turbulência suave no sistema e essas bolhas vinculam-se com os poluentes diminuindo seu peso específico relativo. Consequentemente, eles melhoram o processo de floculação (eletrofloculação) e a separação dos contaminantes floculados por flotação. Além disso, o hidrogênio pode ser recolhido e utilizado como combustível para produção de energia (CANIZARES et al., 2007b).

De acordo com Lu et al., (2015), os estudos acerca da tecnologia de eletrocoagulação estão baseados nos reatores batelada e somente nos últimos anos as pesquisas estão voltando sua atenção para reatores contínuos. O reator contínuo tornou-se mais econômico do que o em batelada e mais adequado aos sistemas produtivos, com altas taxas de geração de efluentes (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar um reator de eletrocoagulação contínuo usando diferentes metais como ânodo (alumínio e ferro), avaliar os parâmetros tempo de retenção hidráulica (TRH) e a Densidade de Corrente (DC) sob a remoção simultânea de turbidez, carbono orgânico solúvel (COS) e fósforo total (P_{total}) e calcular o custo operacional.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADAS POR UASB

A coleta das amostras foi realizada de acordo com o item 3.2.1. A caracterização das amostras das águas residuais da suinocultura no momento dos experimentos em reator contínuo seguem na Tabela 5.1.

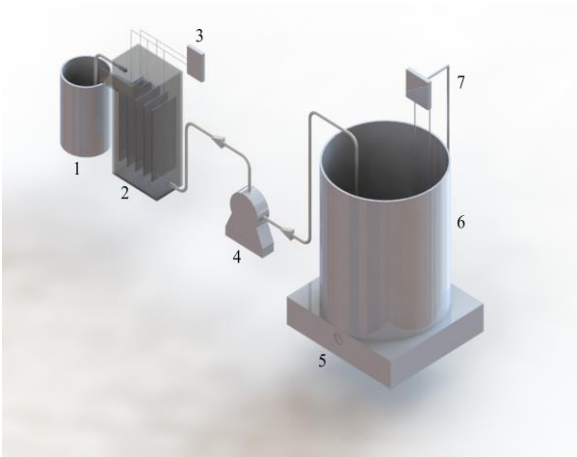
Tabela 5.1 - Caracterização das águas residuais da saída do UASB para os experimentos em reator contínuo utilizando eletrodos de alumínio e ferro

Parâmetros	Material do Eletrodo	
	Alumínio	Ferro
Condutividade (mS. cm ⁻¹)	6,44 ± 0,73	6,82 ± 0,29
pH	6,91 ± 0,32	7,20 ± 0,5
Turbidez (NTU)	515,80 ± 213,78	857,95 ± 312,60
P _{total} (mg.L ⁻¹)	73,41 ± 3,30	64,93 ± 19,57
COS (mg.L ⁻¹)	893,64 ± 228,91	1273,46 ± 118,28

5.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um reator continuou EC foi confeccionado no laboratório com material de acrílico (Figura 5.1). Os experimentos foram realizados em reator contínuo, à temperatura ambiente, em um reator aberto com volume útil de 1,8 L. Os eletrodos de alumínio e de ferro possuíam dimensões de 130 mm de altura e 70 mm de largura, um furo no centro do eletrodo de 12 milímetros de diâmetro para passagem do parafuso de nylon e um de 4 milímetros na parte superior para acoplar as conexões eletrodo/fonte de alimentação a uma fonte elétrica de corrente contínua (DC Power Supply FA-3005 Intrutherm). Os cinco eletrodos (2 cátodos e 3 ânodos) foram instalados verticalmente, com uma distância entre os eletrodos de 2 cm, mantida constante durante a EC. A limpeza dos eletrodos foi realizada com palha de aço, enxaguando com água destilada e secando em uma estufa (Fanem 520) a 105 °C por 1 hora. Uma bomba peristáltica (Masterflex L/S) foi utilizada para fornecer o fluxo para o reator. Antes dos experimentos, ajustou-se o pH da água residual com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (Vetec) e controlou-se durante o processo EC (pH 6,0 para o eletrodo de alumínio e pH 7,0 para o eletrodo de ferro).

Figura 5.1 – Aparato Experimental



1 – Tanque de armazenamento do efluente tratado; 2 – Reator de eletrocoagulação contínuo; 3 – Fonte de corrente contínua; 4 – Bomba peristáltica; 5 – Agitador magnético; 6 – Tanque de armazenamento de efluente; 7 – Controlador de pH.

5.2.3 DELINEAMENTO DO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Neste estudo, dois delineamento composto central rotacional (DCCR) 2² foram selecionados para avaliar as variáveis independentes tempo de retenção hidráulica (TRH) e densidade de corrente (mA.cm⁻²) sobre a variáveis dependentes turbidez, COS e P_{total}. Um total de 22 experimentos foram realizados, sendo que, 11 para o eletrodo de Al e 11 para o eletrodo de Fe, destes inclui 4 pontos fatoriais, três pontos centrais e 4 extras a uma distância de ± 1,41 a partir do ponto central, como mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Variáveis e níveis do DCCR 2² para os eletrodos de alumínio e ferro.

Eletrodo de Alumínio					
Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
TRH (min)	31,8	40,0	60,0	80,0	88,2
Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	16,3	27,8	38,9	50,0	61,3

Eletrodo de Ferro					
Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
TRH (min)	61,8	70,0	90,0	110,0	118,2
Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	16,3	27,8	38,9	50,0	61,3

TRH - Tempo de Retenção Hidráulica

5.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises foram realizadas de acordo com o item 3.2.4.

5.2.5 CONSUMO DE ENERGIA E DOS ELETRODOS

Os cálculos foram realizados de acordo com item 3.2.5.

5.2.6 RENDIMENTOS TEÓRICOS DE HIDROGÊNIO

Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.2.6.

5.2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada de acordo com item 3.2.7.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e as discussões dos DCCR foram divididos de acordo com o material do eletrodo (alumínio e ferro) estudado e depois comparados.

5.3.1 ELETRODO DE ALUMÍNIO

Para estudar o efeito da DC e do TRH sobre a eficiência de remoção da Turbidez, do COS e do P_{total} utilizando eletrodos de alumínio, a faixa de DC estudada foi de 16,33-57,55 mA.cm⁻² e a faixa do TRH foi de 31,8-88,2 min. A Tabela 5.3 mostra a matriz do DCCR 2² com valores codificados e as respostas em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P_{total} , o pH final e custo operacional para o eletrodo de alumínio.

A remoção da turbidez foi de 58-91%, do COS foi de 6-59% e para o P_{total} de 74-94%. As maiores eficiências de remoção para a turbidez e para o P_{total} foram em condições de DC acima de 38,89 mA.cm⁻² e em condições abaixo de 27,78 mA.cm⁻² as menores eficiências foram observadas. Para o COS o T (40,0 min) e a DC (27,8 mA.cm⁻²) favoreceram o processo de remoção.

Tabela 5.3 – Matriz do DCCR 2² com valores codificados e (reais) para as respostas em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P_{total}, o pH final e custo operacional para o eletrodo de alumínio

Teste	TRH (min) (X ₁)	DC (mA.cm ⁻²) (X ₂)	Resultados						Energia* experi. requerida (kWh.L ⁻¹)
			Turbidity (%)	COS (%)	P _{total} (%)	pH Final	m _{el} (g)	Energia produzida *experi. H ₂ (kWh)	
1	-1 (40,0)	-1 (27,8)	58,0	58,7	80,8	7,4	0,6	2,1	2,2
2	1 (80,0)	-1 (27,8)	65,8	42,6	86,0	7,4	1,1	4,2	4,6
3	-1(40,0)	1 (50,0)	87,9	6,0	89,6	8,0	1,0	3,8	6,5
4	1(80,0)	1 (50,0)	87,9	13,0	93,6	7,8	2,0	7,6	15,3
5	-1,41 (31,8)	0 (38,9)	88,1	9,8	87,1	7,8	0,6	2,4	4,4
6	1,41 (88,2)	0 (38,9)	91,5	9,1	87,1	7,7	1,7	6,5	11,7
7	0 (60,0)	-1,41 (16,3)	63,0	6,3	74,8	7,4	0,5	1,9	1,8
8	0 (60,0)	1,41 (61,3)	90,8	21,0	92,9	7,9	1,6	6,2	12,0
9	0 (60,0)	0 (38,9)	87,5	11,1	88,6	7,3	1,2	4,4	7,0
10	0 (60,0)	0 (38,9)	89,3	10,5	91,5	8,0	1,2	4,4	7,4
11	0 (60,0)	0 (38,9)	87,0	26,0	86,9	7,5	1,2	4,4	6,4

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica; DC- densidade de Corrente; CO – Custo Operacional

*experi. - Experimental

Em relação ao pH final, o mesmo variou 7,3 a 8,0, esses valores de pH encontram-se na faixa ótima de formação do agente coagulante Al(OH)₃, responsável pela aglomeração das partículas poluidoras. De acordo com Chou et al., (2009) as espécies de hidróxidos de alumínio (agente coagulante) são responsáveis pelo aumento do pH no decorrer do processo de remoção e pela neutralização das cargas eletrostáticas das partículas dispersas, reduzindo a repulsão entre as partículas e favorecendo a atração de Van der Waal, assim facilitando a aglomeração e a separação das partículas presentes no efluente. O consumo de energia foi de 2,2-15,3 kWh/L, em relação a energia teórica produzida pelo H₂ gerado, os valores variaram entre 1,9-7,6 kWh e o consumo do eletrodo foi de 0,56-2,01 g, esses valores estão fortemente relacionados a DC e o TRH.

Através da ferramenta DCCR foi possível investigar os efeitos das variáveis independentes TRH (min) e DC (mA.cm^{-2}) e as suas interações sobre as variáveis dependentes (turbidez, COS e P_{total}). Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) (Tabela 5.4) e verificou-se que o modelo apresentou um bom ajuste para as respostas turbidez e P_{total} e para a resposta COS a análise estatística não apresentou nenhum efeito significativo. O F_{test} mostrou que o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} , com um nível de confiança de 95%. O valor do R^2 foi igual a 0,8951 para a turbidez e 0,8908 para o P_{total} .

Tabela 5.4 - ANOVA para remoção da turbidez e do P_{total}

		Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	R^2
Turbidez	Regressão	1416,4	5,0	283,3	8,5	5,05	0,8950
	Resíduo	166,0	5,0	33,2			
	Falta de Ajuste	163,0					
	Erro Puro	3,0					
	Total	1582,4	10,0				
P_{total}	Regressão	266,4	5,0	53,3	7,7	5,05	0,8908
	Resíduo	34,5	5,0	6,9			
	Falta de Ajuste	30,0					
	Erro Puro	4,5					
	Total	300,9	10,0				

*Fator de Significância ($P < 0,05$)

Depois da análise dos dados experimentais gerou-se as equações de segunda ordem (Eq. 5.1 e 5.2), os modelos representam cerca de 89% da variabilidade da percentagem de remoção da turbidez e do P_{total} .

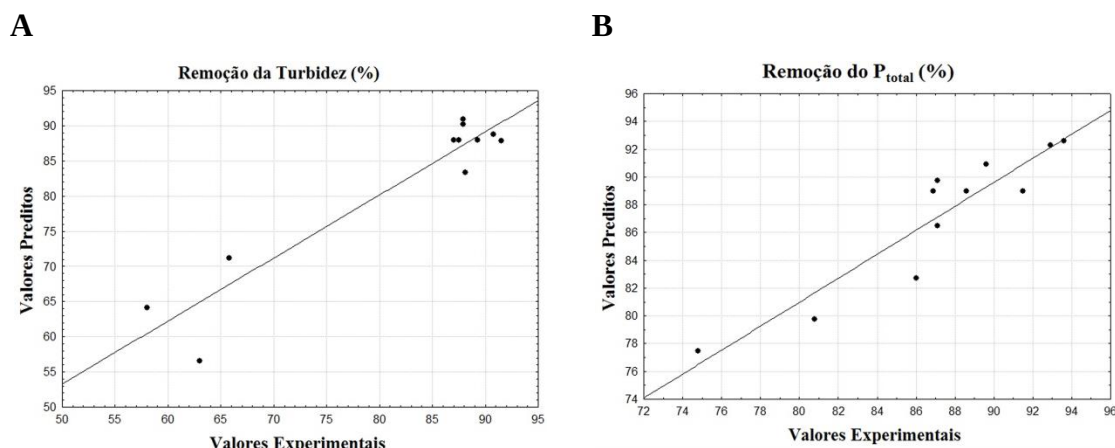
$$\text{Turbidez} = 87,97 + 1,58_{x_1} - 1,20_{x_1}^2 + 11,43_{x_2} - 7,68_{x_2}^2 - 1,95_{x_1 \cdot x_2} \quad (5.1)$$

$$P_{\text{total}} = 89,00 + 1,16_{x_1} - 0,45_{x_1}^2 + 5,26_{x_2} - 2,07_{x_2}^2 - 0,29_{x_1 \cdot x_2} \quad (5.2)$$

Onde x_1 é tempo de retenção hidráulica (TRH) e o x_2 é a densidade de corrente (DC).

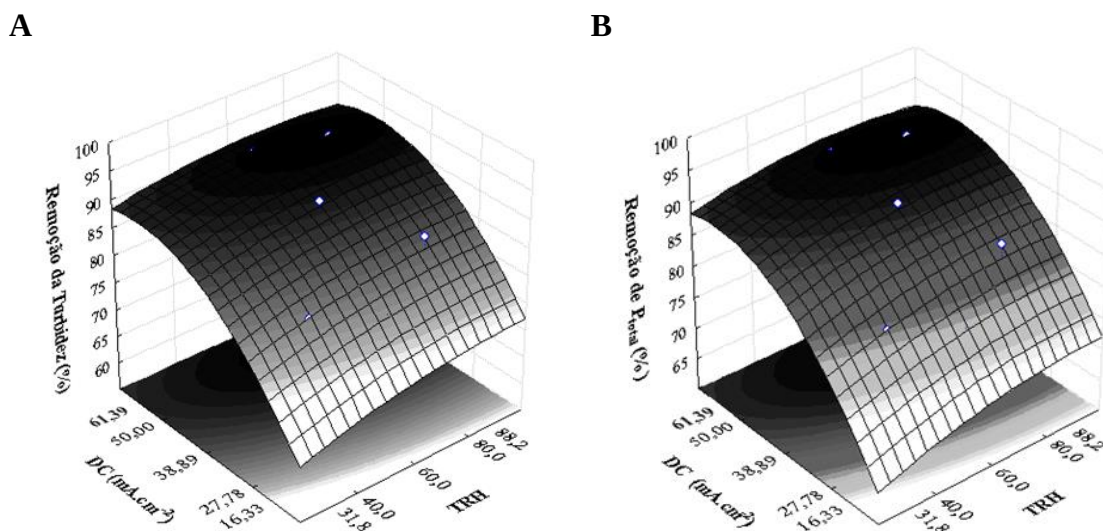
Os resultados obtidos apresentaram um bom ajuste do modelo entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para a remoção da turbidez e do P_{total} , como pode ser visto nas correlações apresentadas na Figura 5.2, onde os valores experimentais estão próximos a reta gerada com preditos pelo modelo.

Figura 5.2 – Valores observados nos experimentos versus valores calculados pelo modelo para a remoção de da turbidez (a) e do P_{total} (b)



A partir dos modelos, foi possível gerar os gráficos de superfície de resposta (Figura 5.3) para a remoção da Turbidez (%) e do P_{total} (%) em função das variáveis DC e TRH.

Figura 5.3– Superfície de Resposta em 3D para a remoção Turbidez (%) (a) e do P_{total} (b) em função da DC e do TRH



As superfícies de respostas permitem considerar uma região ótima de DC entre 38,89 a 57,55 mA.cm⁻² e também constatar que o aumento gradual da DC favorece a eficiência de remoção da turbidez (%) e do P_{total} (%) no processo de EC. A DC é o parâmetro mais importante de controle das reações que ocorrem no reator contínuo, pois determina a concentração de Al^{3+} gerada pelo ânodo, a quantidade OH^- produzido no

cátodo e por consequência a taxa de geração de hidróxidos de alumínio no sistema de EC (ZAIED; BELLAKAHL, 2009).

É bem conhecido que o TRH combinado com a DC determinam a eficiência de remoção dos poluentes. O TRH determina o tempo de contato entre os flocos eletrogerados e os poluentes, determinando a adsorção e a co-precipitação, deste modo influenciando na eficiência de remoção (LU et al., 2015). No entanto, TRH não foi significativo em nosso estudo, uma vez que as faixas de DC foram suficientes para formar os flocos de hidróxido de alumínio responsáveis por > 90% da remoção da turbidez e do P_{total} , desta forma pode-se dizer que em TRH 31,8 minutos combinado com DC entre 38,89 a 57,55 mA.cm⁻² são o suficiente para alcançar remoções eficientes da turbidez e do P_{total} .

5.3.2 ELETRODO DE Fe

Para avaliar o eletrodo de ferro a faixa de DC estudada foi de 16,33-57,55 mA.cm² e a faixa do TRH foi de 61,8-118,2 min e a eficiência de remoção da Turbidez e do P_{total} foi acompanhada. Na tabela 5.5 são apresentados os valores codificados da matriz do DCCR 2² para o eletrodo de Fe, os resultados em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P_{total} , o pH final e o custo operacional para o eletrodo de ferro.

Tabela 5.5 – Matriz do DCCR 2² com valores codificados e (reais) para as respostas em percentagem de remoção da turbidez, do COS e do P_{total}, pH final e custo operacional para o eletrodo de ferro

Resultados									
Teste	TRH (min) (X ₁)	DC (mA.cm ⁻²) (X ₂)	Turbidity (%)	COS (%)	P _{total} (%)	pH Final	m _{el} (g)	Energia produzida *experi. H ₂ (kWh)	Energia* experi. requerida (kWh.L ⁻¹)
1	-1 (70,0)	-1 (27,8)	90,5	16,5	96,3	8,5	3,0	3,7	4,21
2	1 (110,0)	-1 (27,8)	88,8	16,9	95,2	8,8	4,8	5,8	6,11
3	-1 (70,0)	1 (50,0)	87,1	31,4	96,3	9,0	5,6	6,8	12,25
4	1 (110,0)	1 (50,0)	85,8	43,9	96,0	9,2	8,6	10,4	23,83
5	-1,41 (61,8)	0 (38,9)	65,4	6,3	91,5	8,7	3,6	4,4	6,41
6	1,41 (118,2)	0 (38,9)	55,7	8,3	94,2	9,2	7,4	9,0	13,02
7	0 (90,0)	-1,41 (16,3)	54,6	4,3	81,3	8,2	2,3	2,8	2,08
8	0 (90,0)	1,41 (61,3)	90,7	10,2	96,6	9,1	7,7	9,3	25,73
9	0 (90,0)	0 (38,9)	91,2	18,6	94,6	8,8	5,5	6,6	9,92
10	0 (90,0)	0 (38,9)	90,2	19,9	97,1	8,9	5,5	6,6	9,04
11	0 (90,0)	0 (38,9)	88,4	21,9	96,6	8,9	5,5	6,6	9,33

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica; DC- densidade de Corrente; CO – Custo Operacional; *experi. - Experimental

A remoção da Turbidez variou de 55 a 91%, o COS de 4 a 44% e o P_{total} variou de 81 a 97 %, esses resultados reforçam a eficiência da EC como sistema de remoção de turbidez, COS e P_{total} de efluentes da suinocultura pré-tratados por UASB. O consumo de energia foi de 2,1-17,2 kWh/L, em relação a energia teórica produzida pelo H_2 gerado, os valores variaram entre 2,8-10,4 kWh e o consumo de eletrodos foi de 0,74-2,77 g.

Como mostra a Tabela 5.5, o pH final aumentou (8,2-9,2) em comparação com o pH inicial (7,0). De acordo com Sun et al. (2006) estes resultados podem ser explicados pelas reações que ocorrem no ânodo e no cátodo. No ânodo de ferro, os receptores de elétrons são a água e o oxigênio dissolvido, que são difundidos a partir do cátodo para dentro da solução. Estas reações requerem duas transferências de elétrons para produzir OH^- (reação 5.1 e 5.2)



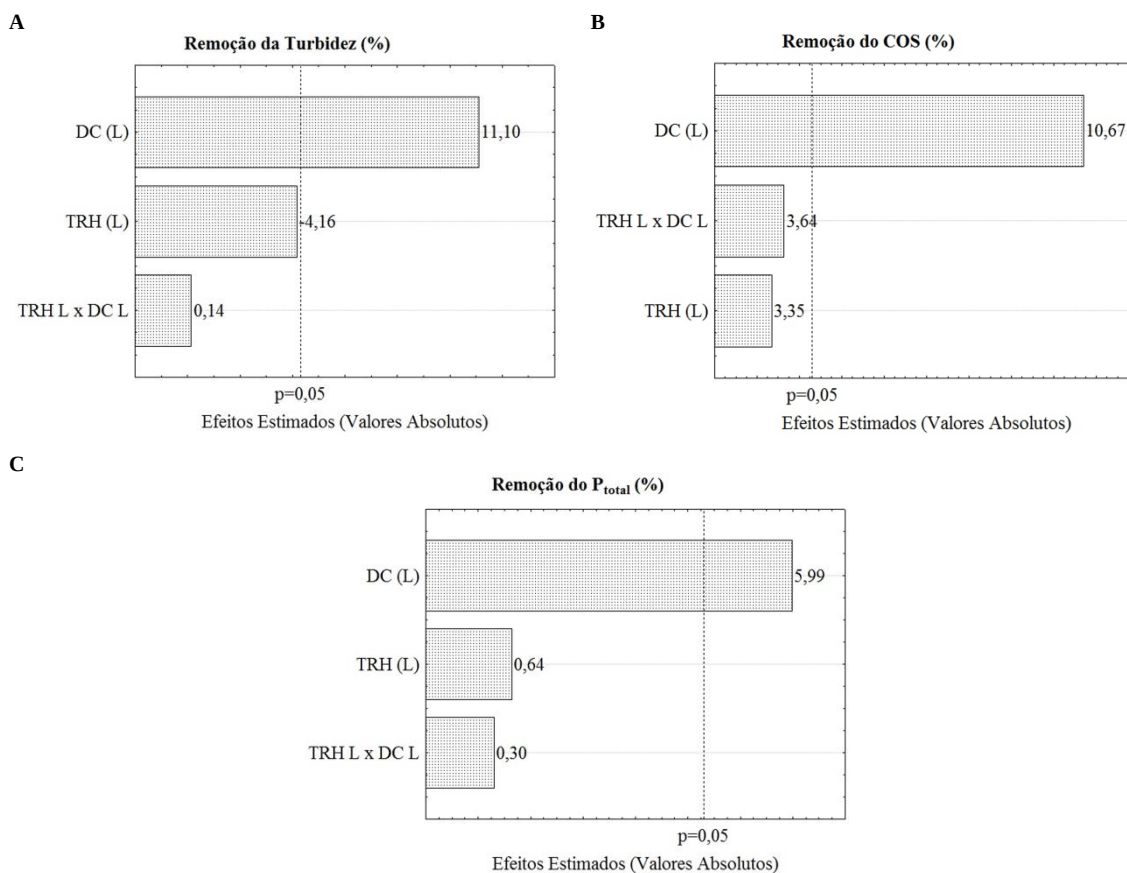
Além disso, outras quatro transferências de elétrons podem ocorrer na reação entre o oxigênio e a água no cátodo produzindo íons de OH^- (reação 5.3)



Os resultados de remoção da turbidez, do COS e do P_{total} . foram submetidos a análise estatística e apresentaram efeito significativo. A adequação do modelo foi avaliada pela análise de variância (ANOVA). Os valores de $F_{calculado}$ foram menores que os do $F_{tabelado}$, portando não validando os modelos.

A Figura 5.4 apresenta o Diagrama de Pareto onde é possível verificar que, somente a densidade de corrente apresentou efeito significativo na remoção da turbidez, do COS e do P_{total} . Deste modo, o aumento da DC no processo da EC favoreceu o processo de remoção.

Figura 5.4 – Diagramas de Pareto que mostram a importância dos efeitos TRH e DC para as respostas Turbidez (a), COS (b) e do P_{total} (c)



O efeito positivo da DC sobre o desempenho do processo de remoção da turbidez, do COS e do P_{total} , tanto em fluxo alto ou baixo reforça o que tem sido demonstrando no decorrer deste estudo, que a densidade de corrente é um fator operacional importante, que influencia o desempenho do processo de EC determinado a velocidade das reações, dosagem do coagulante, produção de bolhas e o crescimento dos flocos, assim influenciando a eficiência de remoção por EC. O aumento da DC 16,33-57,55 mA.cm², aumenta a taxa de dissolução de Fe, assim aumenta a quantidade de Fe(OH)₂ e/ou Fe(OH)₃ responsável pela remoção dos poluentes (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

Em relação ao TRH ele determina a taxa de produção de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ a partir dos eletrodos de ferro, no entanto em nosso estudo o TRH não apresentou efeito significativo no processo de remoção da turbidez, do COS e P_{total} por EC, uma vez que, a menor DC foi suficiente remoção da turbidez, do COS e do P_{total} , desta forma, pode se concluir que o TRH de 61,80 e a DC 16,33 são ideias para o eletrodo de ferro para o reator contínuo proposto neste trabalho.

O estudo realizado por Viancelli et al. (2015), avaliou a remoção de P_{total} , por precipitação química com hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) do efluente final da estação de tratamento de dejetos suíno, sistema localizado na Embrapa Suínos e Ave, após 30 min de precipitação obteve 95% de eficiência de remoção do P_{total} . Ichihashi & Hirooka (2012), em seu estudo avaliaram as células de combustível microbinas como alternativa de remoção de P_{total} em dejetos suínos e observaram remoções de 70-82%. Bektaş et al. (2004) avaliou a viabilidade da remoção de fosfato a partir de um processo de eletrocoagulação, sendo uma solução sintética de KH_2PO_4 . O tempo de tratamento ótimo foi de 10 min com remoções de 70 e 94% para 200 e 100 $mg.L^{-1}$. Chen et al., (2014), obteve remoções de 92 % em água residuais sintética (KH_2PO_4). Ao comparar os valores obtidos de remoção pela EC com outros processos, podemos afirmar que a EC mostra-se uma excelente alternativa de pós-tratamento do UASB.

5.4 COMPARAÇÃO DO MATERIAL DO ÂNODO

O material de eletrodo desempenha uma função importante no tratamento por EC. Neste trabalho os melhores resultados de remoção para turbidez foi de cerca de 91% para ambos os eletrodos, alumínio (ensaios 6 e 8) e de ferro (ensaios 8 e 9). Para remoção de P_{total} , eletrodo de alumínio, apresentou os melhores resultados nas corridas 4 e 8, com remoções de 93,6 e 92,9%, respectivamente. Em relação ao eletrodo de ferro, as 1, 3, 4, 8, 10 e 11 apresentaram remoções de P_{total} , em torno de 96%. Para o COS 59 % para o Al (ensaio 1) e 44% para o Fe (ensaio 4).

Os valores obtidos de remoção da turbidez deixam o efluente tratado por EC dentro das especificações de lançamento de efluentes previstos na Resolução do CONAMA 430/2011, onde estabelece que ocorra uma remoção mínima de 20% e obtivemos remoções acima de 90% para os dois materiais de eletrodo. Os valores de pH final para os eletrodos de alumínio e ferro encontra-se dentro do estabelecido pela resolução do CONAMA 430/2011 (pH entre 5-9).

Como no efluente de suínos, o fósforo é um dos principais componentes que fornecem problemas ambientais e é difícil para remover por processos biológicos (HAI et al., 2015), o P_{total} torna-se um ponto - chave na escolha da melhor condição do processo de eletrocoagulação, além do consumo de energia e dos eletrodos.

Neste contexto, considerou-se como a melhor condição para a o eletrodo de alumínio o ensaio 2 e para o eletrodo de ferro o ensaio 1. Diferentes condições de TRH

e DC foram selecionadas para os eletrodos de alumínio e ferro, onde observa-se que o eletrodo de ferro foi mais eficiente na remoção de P_{total} .

5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, o delineamento do composto rotacional mostrou que a densidade de corrente (DC) é a variável mais importante do processo de tratamento por EC para ambos os materiais de eletrodos (Al e Fe) avaliados, onde a eficiência de remoção foi intensificada com o aumento da DC. O tempo de retenção hidráulica (TRH) não teve efeito significativo.

De acordo com os resultados, a EC poderia ser considerada como um pós-tratamento de efluentes da digestão anaeróbia para a remoção de turbidez, COS e P_{total} . Nas condições de TRH e CD deste estudo, o eletrodo de ferro apresentou melhores eficiências de remoção em relação ao eletrodo de alumínio.

5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. Association of official analytical chemists. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 16th ed. 1995. Phosphorus (total) fertilizers. Spectrophotometric molybdovanado phosphate method (AOAC 958.01).

AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M. R. ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 749-756, 2015.

AOAC. Association of official analytical chemists. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 16th ed. 1995. Metals in plants. Atomic absorption spectrophotometric method. (b) wetashing (AOAC 975.03).

APHA. **American public health association. Standard methods for the examination of water and wastewaters.** 22 nd ed. 2012. Turbidity. Nephelometric method (APHA 2130 B), 2-13.

ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; BEN AMOR, M. F.; LECLERC, L. J.-P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 124-129, 2014.

BEKTAŞ, N.; AKBULUT, H.; INAN, H.; DIMOG, A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, p. 101–105, 2004.

CANIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M.A. Coagulation and electro-coagulation of wastes polluted with colloids. **Separation Science and Technology**, v. 42, p. 1–19, 2007b.

- CANIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M.A. Coagulation and electro-coagulation of oil-in-water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 44–51, 2008a.
- CHEN, S.; SHI, Y.; WANG, W.; LI, Z.; GAO, J.; BAO, K.; HAN, R.; ZHANG, R. Phosphorus removal from continuous phosphate-contaminated water by electrocoagulation using aluminum and iron plates alternately as electrodes. **Separation Science and Technology**, 49: 939–945, 2014.
- CHOU, W-L.; WANG, C-T.; CHANG, S-Y. Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1200-1207, 2009.
- DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 116–122, 2006.
- GARCÍA-GARCÍA, A.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; MARTÍNEZ-CIENFUEGOS, I.G.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. **Fuel**, v.149, p. 46-54, 2015.
- GATSIOS, E.; HAHLADAKIS, J.N.; GIDARAKOS, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117-127, 2015.
- GOVINDAN, K.; NOEL, M.; MOHAN, R. Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 58-63, 2015.
- HAI, R.; HE, Y.; WANG, X.; LI, Y. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater in a sequencing batch biofilm reactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 303–308, 2015.
- HOLT, P.K.; BARTON, G.W.; MITCHELL, C.A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, v.59, p. 355–367, 2005.
- ICHIHASHI, O.; HIROOKA, K. Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v.114, p. 303–307, 2012.
- JUNG, K.; HWANG, M.; PARK, D.; AHN, K. Combining fluidized metal-impregnated granular activated carbon in three-dimensional electrocoagulation system: Feasibility and optimization test of color and COD removal from real cotton textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 154-167, 2015.
- KARICHAPPAN, T.; VENKATACHALAM, S.; JEGANATHAN, P.M. Optimization of electrocoagulation process to treat grey wastewater in batch mode using response surface methodology. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v.12 p. 1–8, 2014.
- KHAN, A.A.; GAUR, R.Z.; TYAGIA, V.K.; KHURSHEED, A.; LEW, B.; MEHROTRA, I.; KAZMI, A.A. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 1232–1251, 2011.
- KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; DEDELI, A.; SENSOY, M.T. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.173, p. 326–334, 2010.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; GEBOLOGLU, U.; ONCEL, M.S.; YILDIRIM, Y. Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 6676–6687, 2013.

KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.M.; ONCEL, S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1096–1106, 2015.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R.L.R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485–5489, 2009.

LIU, Z.; STROMBERG, D.; LIU, X.; LIAO, W.; LIU Y.; A new multiple-stage electrocoagulation process on anaerobic digestion effluent to simultaneously reclaim water and clean up biogas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 483-490, 2015.

LU, J; LI, Y.; YIN, M.; MA, X.; LIN, S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 86–92, 2015.

PRICA, M.; ADAMOVIC, S.; DALMACIJA, B.; RAJIC, L.; TRICKOVIC, J.; RAPAJIC, S.; BECELIC-TOMIN, M. The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 262-273, 2015.

SCHINDLER, D.W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 279, p. 4322–4333, 2012.

SUN, Y.-P.; LI, X.; CAO, J.; ZHANG, W.; WANG, H.P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Adv Colloid Interface**, v. 120, p. 47–56, 2006.

TEZCAN UN, U.; KANDEMIR, A.; ERGINEL, N.; OCAL, S.E. Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 245-250, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN J. P. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 101-108, 2015.

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. Pathogen Inactivation and the Chemical Removal of Phosphorus from Swine Wastewater A. **Water Air Soil Pollut**, p. 226-263, 2015.

YANG, T.; QIAO, B.; LI, G-C.; YANG, Q-Y. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. **Desalination**, v. 363, p. 134-143, 2015.

YETILMEZSOY, K.; ILHAN, F.; SAPCI-ZENGİN, Z.; SAKAR, S.; GONULLU, M. T. Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 120–132, 2009.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 995–1000, 2009.



CAPÍTULO VI

REMOÇÃO DA AMÔNIA DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO POR ELETRO-OXIDAÇÃO

Partes dos resultados deste capítulo foram aceitos para publicação no Simpósio Internacional sobre Gerenciamento dos Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – SIGERA (2017). Rúbia Mores, Airton Kunz, Angelica Chini, Juliana Steffens, Rogério Marcos Dallago. Electro-oxidation as an alternative in the removal of ammonia from swine wastewater pretreated by electrocoagulation

6.1 INTRODUÇÃO

Dentre os processos biológicos a digestão anaeróbia é predominantemente aplicada como uma alternativa para minimizar a contaminação do solo, água e ar pelas águas residuais da suinocultura de fazendas com grande produção de suínos, por ser um método simples e conveniente de estabilização da matéria orgânica e geração de biogás. No entanto, o tratamento anaeróbio não fornece uma solução para a remoção de amônia, Esse sistema contribui aumentando a concentração de amoníaco dissolvido, devido a degradação da matéria orgânica, que contém nitrogênio (ambos solúveis e suspensos), que após sua digestão libera NH_3 para a água residual (LAHAV et al., 2013).

A amônia livre (NH_3) e a amônia ionizada (N-NH_4^+) são as duas formas de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) que vêm principalmente da bidecomposição do nitrogênio, presentes nos compostos orgânicos das águas residuais (HU; GONG; FENG, 2009). A amônia e os íons amônio apresentam elevados níveis de toxicidade, dificultam a desinfecção da água para o abastecimento, têm um cheiro ofensivo e podem causar a eutrofização (esta é fatal para vidas aquáticas), quando não são devidamente tratados antes de lançados nos corpos receptores (Kim et al., 2005; CANDIDO & GOMES, 2011).

A água residual proveniente da digestão anaeróbia além da elevada concentração de amônia ainda apresenta alta concentração de turbidez, fósforo, carbono orgânico total e metais. A eletrocoagulação (EC) vem atraindo atenção pela sua versatilidade, eficiência e por apresentar-se como um processo simples de tratamento, que envolve a geração eletroquímica dos hidróxidos de alumínio e ferro, através da dissolução dos íons de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} e Al^{3+} no ânodo e a produção de íons hidroxila e gás hidrogênio no cátodo (CHEN, 2002). Em estudos recentes mostramos que a eletrocoagulação é uma alternativa de remoção da turbidez, fósforo, carbono orgânico total e metais utilizando como material de eletrodo Al e Fe (MORES et al., 2016). No entanto esses materiais de eletrodo não são capazes de realizar a remoção da amônia, desta forma a utilização do

sistema de eletro-oxidação é alternativa eletroquímica de oxidação da amônia (MAHVI et al., 2011).

A eletro-oxidação é um processo ambientalmente sustentável, por geração mínima de resíduos secundários, é de fácil operação, que pode ser conduzido a temperatura e pressão ambiente e ocupa uma pequena área para a implementação do sistema (CANDIDO & GOMES, 2011; Kim et al., 2006). Durante a eletro-oxidação dois mecanismos de oxidação podem acontecer: a oxidação anódica direta e a oxidação indireta (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009). A oxidação anódica direta ocorre na superfície do ânodo e as suas reações de transformação da amônia em outras formas de nitrogênio por oxidação direta durante o processo eletroquímica são apresentadas nas reações 6.1-3 (HE et al., 2015).

Reação no ânodo



Reação no cátodo



Reação global



A oxidação indireta ocorre através de um agente oxidante mediador eletroquimicamente gerado para efetuar a oxidação (ANGLADA; URTIAGA, A.; ORTIZ, 2009). O cloro livre é um agente oxidante forte que reage com muitos compostos presentes nas águas residuais, e as reações que ocorrem são apresentada nas reações 6.4-9 (KIM et al., 2005; ZHENHAI et al., 2011).



The total equation was:



Desta forma em nosso estudo, avaliamos o processo de eletro-oxidação da amônia como uma alternativa de remoção de amônia de águas residuais da suinocultura pré-tratada por eletrocoagulação, avaliando as variáveis densidade de corrente e a dosagem de agente oxidante (cloreto de sódio).

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 AGUA RESIDUAL DA SUINOCULTURA PRÉ-TRATADA POR UASB

As amostras foram coletadas de acordo com o item 3.2.1.

6.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.2.2.1 Reator de eletrocoagulação contínuo

O reator contínuo de EC foi confeccionado no laboratório com material de acrílico (Figura 5.1). Os experimentos foram realizados em um reator contínuo, à temperatura ambiente, em um reator aberto com volume útil de 1,8 L. Os eletrodos de ferro possuíam dimensões de 130 mm de altura e 70 mm de largura, um furo no centro do eletrodo de 12 milímetros de diâmetro para passagem do parafuso de nylon e um de 4 milímetros na parte superior para acoplar as conexões eletrodo/fonte de alimentação a uma fonte elétrica de corrente contínua (DC 27,8 mA.cm⁻²) (DC Power Supply FA-3005 Intrutherm). Os cinco eletrodos (2 cátodos e 3 ânodos) foram instalados verticalmente, com uma distância entre os eletrodos de 2 cm, mantida constante durante a EC. A limpeza dos eletrodos foi realizada com palha de aço, enxaguando com água destilada e secando em uma estufa (Fanem 520) a 105 °C por 1 hora. Uma bomba peristáltica (Masterflex L/S) foi utilizada para fornecer o fluxo para o reator (TRH de 70 min). Antes dos experimentos, ajustou-se o pH da água residual com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (Vetec) e controlou-se durante o processo EC (pH 7,0 para o eletrodo de ferro).

6.2.2.2 Reator de eletro-oxidação

As experiências foram realizadas em um reator descontínuo com volume útil de 1L, de forma cilíndrica. O sistema era equipado com um agitador magnético, a fim de manter o sistema homogêneo. A densidade de corrente aplicada no reator foi controlada pela DC power supply FA-3005 Intrutherm. O ânodo e o cátodo de Ti/Ru₂ DSA[®] de dimensões de 130 mm por 70 mm foram fornecidos pela De Nora do Brasil. Os eletrodos foram instalados verticalmente com uma distância entre os eletrodos de 2 cm. O pH inicial foi ajustado para 7,0 com ácido sulfúrico. As amostras foram coletadas nos tempos 0, 2, 4 e 6 horas.

6.2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

As concentrações de amônia, nitrito e nitrato foram analisadas por espectrometria de absorção na região do ultravioleta-visível usando um sistema de análise por injeção em fluxo FIALab 2500 (Bellevue, WA, USA) equipado com amostrador automático seguindo as recomendações do fabricante do equipamento e de acordo com os métodos oficiais APHA 4500-NH₃ H nitrogen (ammonia), 4500-Nitrite nitrogen (Nitrite) e APHA 4500-Nitrate nitrogen (Nitrate) descritos pela American Public Health Association (APHA, 2012). As demais análises foram realizadas de acordo com item 3.2.5.

6.2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Um planejamento fatorial foi utilizado para investigar os efeitos das variáveis independentes (densidade de corrente e concentração de NaCl) sobre as respostas dependentes (amônia, nitrito e nitrato). Os níveis experimentais para cada variável estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Variáveis e seus níveis para o Planejamento Fatorial 2²

Variáveis		Níveis		
		-1	0	+1
NaCl (g)	NaCl	0	5	10
Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	DC	28	39	50

6.2.5 CONSUMO DE ENERGIA

Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.2.4.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 ELETROCOAGULAÇÃO

A Tabela 6.2 apresenta a caracterização da água residual da suinocultura pré-tratada por UASB e a mesma após o tratamento da EC em reator contínuo. A EC apresentou remoções de 30%, 98%, 61%, 98%, 85% e 100% para a condutividade, turbidez, carbono orgânico solúvel (SOC), fosforo total (TP), cobre (Cu) e zinco (Zn), respectivamente. O parâmetro que após o tratamento por EC que permaneceu em elevada concentração foi a amônia com 1% de remoção. Deste modo, técnicas adicionais são necessárias para melhorar a qualidade da água residual. O aumento da concentração de ferro (Fe) de $11,5 \text{ mg.L}^{-1}$ era esperado, devido a dissolução de Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} do eletrodo para a formação do agente coagulante Fe(OH)_2 e/ou Fe(OH)_3 (İRDEMEZ et al., 2006).

Tabela 6.2 – Caracterização química das águas residuais pré-tratada por UASB e a mesma depois de tratada pelo processo de eletrocoagulação

Parâmetros	Água residual pré-tratada por UASB	Depois da Eletrocoagulação	Remoção (%)
Condutividade (mS.cm^{-1})	$11,5 \pm 0,6$	$8,01 \pm 0,3$	30
Turbidez(NTU)	$1179,2 \pm 159,3$	$22,4 \pm 7,3$	98
pH	$7,36 \pm 0,9$	$8,9 \pm 0,6$	-
COS (mg.L^{-1})	$4001,0 \pm 152,3$	$1572,5 \pm 193,3$	61
P_{total} (mg.L^{-1})	$76,5 \pm 4,9$	$1,1 \pm 0,4$	98
Cu (mg.L^{-1})	$2,0 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,0$	85
Zn (mg.L^{-1})	$7,9 \pm 1,3$	$0,0 \pm 0,0$	100
Fe (mg.L^{-1})	$7,8 \pm 1,6$	$19,3 \pm 0,0$	-
Amônia (mg.L^{-1})	$1828,0 \pm 268,2$	$1814,4 \pm 169,3$	1
Nitrato (mg.L^{-1})	-	-	-
Nitrito (mg.L^{-1})	-	-	-

6.3.2 ELETRO-OXIDAÇÃO

A Tabela 6.3 mostra a matriz do planejamento fatorial 2^2 onde as variáveis independentes (densidade de corrente (DC) e a dosagem de NaCl) e os resultados das variáveis dependentes (concentração final de amônia, nitrato e nitrito) e os valores de consumo de energia são apresentados.

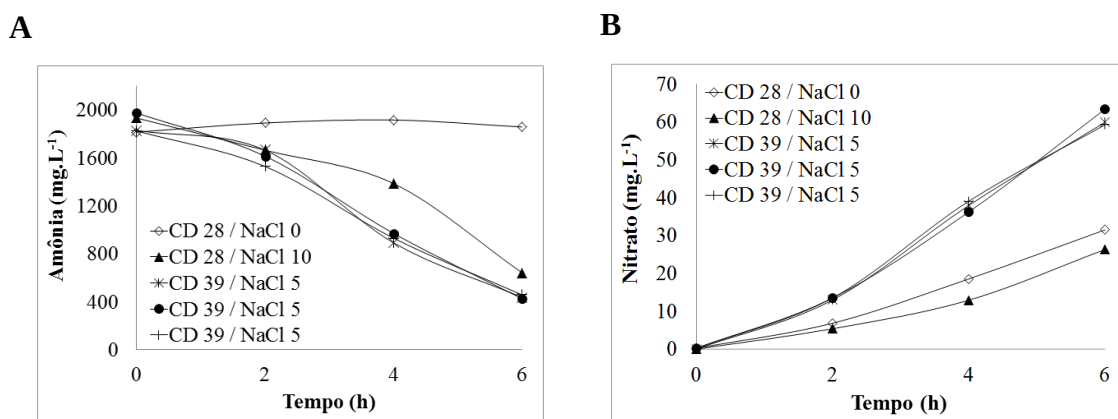
Tabela 6.3 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados (reais) e as respostas da concentração final de amônia, nitrato e nitrito e os valores de consumo de energia

Teste	CD (mA.cm ⁻²) (X ₁)	NaCl (X ₂)	Concentração Final (mgN.L ⁻¹)			
			Amônia	Nitrato	Nitrito	Consumo de energia kWh.L ⁻¹
1	-1 (28)	-1 (0)	1857	32	2	116
*2	+1 (50)	-1 (0)	1991	0	0	0
3	-1 (28)	1 (10)	641	26	1	84
*4	+1 (50)	1 (10)	1944	0	0	0
5	0 (39)	0 (5)	437	60	1	155
6	0 (39)	0 (5)	425	63	0	145
7	0 (39)	0 (5)	458	59	0	151

* O sistema foi desligado com um hora e trinta e três minutos devido ao aumento da temperatura (51°C) e observou-se surgimento do processo de ebulição a água residual presente no sistema.

Os resultados apresentados na Tabela 3, mostram que a condição de 39 mA.cm^{-2} e dosagem de 5 g.L^{-1} de NaCl apresentou a melhor remoção de amônia com aproximadamente 76 % e também a maior produção de nitrato, com aproximadamente 57 mg.L^{-1} . Em relação ao nitrito os valores produção são insignificantes. A Figura 6.1 apresenta a evolução da remoção de amônia e produção de nitrato para as em diferentes densidades de correntes (28 a 39 mAcm^{-2}) e diferentes dosagens de cloreto de sódio (0 a 10 g.L^{-1}) em função do tempo operacional. Em relação ao consumo de energia, o mesmo aumenta com o aumento da CD de 28 - 39 mA.cm^{-2} . Os valores de consumo de energia variaram de 116 a 155 kWh.L^{-1}

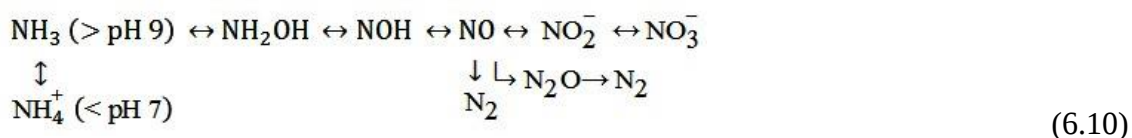
Figura 6.1 - Evolução da concentração de amônia (A) e nitrato (B) na solução durante a eletro-oxidação



A remoção de amônia aconteceu de forma constante para os ensaios com dosagem de 5 e 10 g.L^{-1} de NaCl e para os ensaios na ausência de NaCl a remoção da amônia não aconteceu. A concentração de nitrato aumentou de 0 a 63 mg.L^{-1} de acordo com o tempo operacional, sendo que o maior aumento foi para o ensaio de CD de 39 mA.cm^{-2} e dosagem de NaCl de 5 g.L^{-1} .

Os valores de amônia ao final de 6 h de tratamento por eletro-oxidação não se enquadram nos padrões de lançamento de efluentes da resolução do CONAMA 430/2011, que estabelece $20,0 \text{ mg/L N}$.

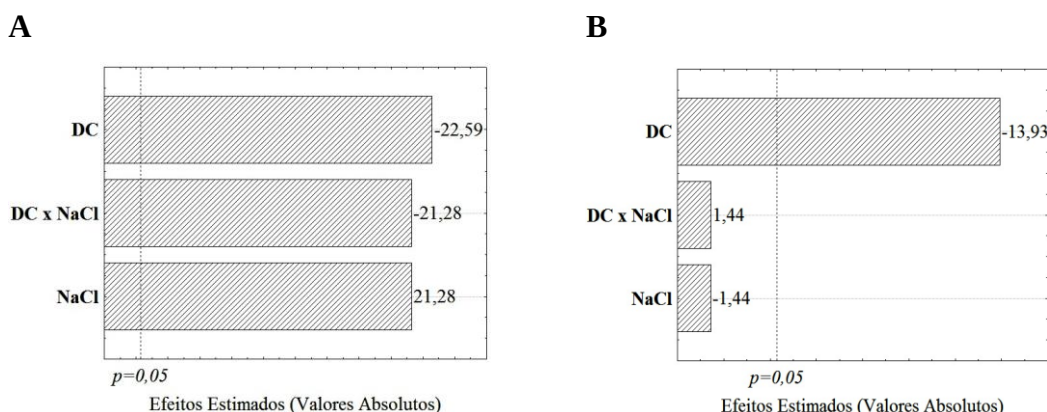
A amônia presente na solução converte-se em diferentes formas de nitrogênio, tais como: o nitrogênio gasoso e NO_x , como são representadas na Eq. 12, que mostra o conjunto de reações que podem ocorrer no processo eletroquímico de remoção da amônia (KIM et al., 2006).



6.3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A importância relativa dos principais efeitos e as suas interações são apresentadas no diagrama de Pareto (Figura 6.2). Os valores que excedam uma linha de referência, isto é, aqueles que correspondem à 95% de intervalo de confiança, são valores significativos. A variável densidade de corrente (CD) exerceu efeito no processo de remoção de amônia e no processo de geração de nitrato, já a variável concentração de NaCl e a interação entre a CD x NaCl representam o efeito significativo somente para a remoção da amônia.

Figura 6.2 - Diagramas de Pareto para os efeitos densidade de corrente e concentração de NaCl para a remoção de amônia (A) e a geração de nitrato (B)



6.3.4 EFEITO DA DOSAGEM DE CLORETO DE SÓDIO (NaCl)

O efeito da dosagem de NaCl foi investigada na faixa de de 0 a 10 g.L⁻¹, por desempenhar um papel importante no processo de eletro-oxidação indireta da amônia. No ensaio sem a dosagem de NaCl não ocorreu a remoção da amônia, isto indica que os eletrodos de Ti/Ru₂ DSA[®] não são apropriados para a oxidação eletroquímica direta, devido a dependência da taxa de oxidação da amônia com a atividade catalítica do ânodo (CHEN; SHI; LU, 2007). Nos ensaios com a concentração de 5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹ obteve-se remoções de 76 % e 67 %, respectivamente.

Esses resultados indicam que a remoção da amônia pelo processo de eletro-oxidação ocorreu através do mecanismo oxidação indireta e que a dosagem de NaCl desempenha um papel vital durante a oxidação eletroquímica da amônia utilizando os eletrodos de Ti/Ru₂ DSA[®]. No mecanismo de oxidação indireta, o cloro molecular gerado é hidrolisado para formar ácido hipocloroso (HOCl) como apresentado na Eq. 5, o qual é consecutivamente alterado para o íon hipocloroso (OCl⁻), sendo esta reação dependente do pH. O ácido hipocloroso e o íon hipocloroso podem decompor a amônia a nitrogênio gasoso (Eq. 7 e 8) devido ao seu alto potencial oxidativo (GENDEL & LAHAV, 2012; KIM et al., 2005).

De acordo com a Eq. 9, o hidrogênio também é um produto formado durante a eletro-oxidação e nos últimos anos devido à alta capacidade da amônia em armazenar hidrogênio, esse sistema tem atraído atenção e está sendo considerada como uma das mais promissoras formas de transporte de hidrogênio, já que o uso de hidrogênio como fonte tem sido inibida pela falta de um método eficaz e eficiente para o seu armazenamento (GOSHOME et al., 2016; DONG et al., 2016; VITSE; COOPER; BOTTE, 2005).

Neste contexto, além da remoção de amônia de águas residuais da suinocultura pré-tratadas por EC, o processo de eletro-oxidação é uma alternativa de geração de hidrogênio, que é uma importante fonte de energia limpa (CANDIDO, 2011). De acordo com Vitse (2005), o processo eletroquímico é facilmente acoplado a um sistema de geração de energia renovável ou mesmo ao sistema de produção e de oxidação eletroquímica se o sistema operar próximo do potencial teórico aplicado.

6.3.5 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A densidade de corrente (DC) determina a taxa de remoção da amônia no processo de eletro-oxidação por acelerar a reação oxidação (DIAZ et al., 2011), deste modo, neste estudo o intervalo da DC avaliada foi de 28 a 50 mA.cm⁻². A remoção da amônia e a produção de nitrato foi influenciada pelo aumento da CD de 28 mA.cm⁻² para 39 mA.cm⁻², devido ao aumento da geração eletroquímica de cloro ocorreu um aumento na produção de ácido hipoclorito (Eq. 6.1-9) que é responsável pela oxidação e remoção da amônia (DENG & ENGLEHARDT, 2007).

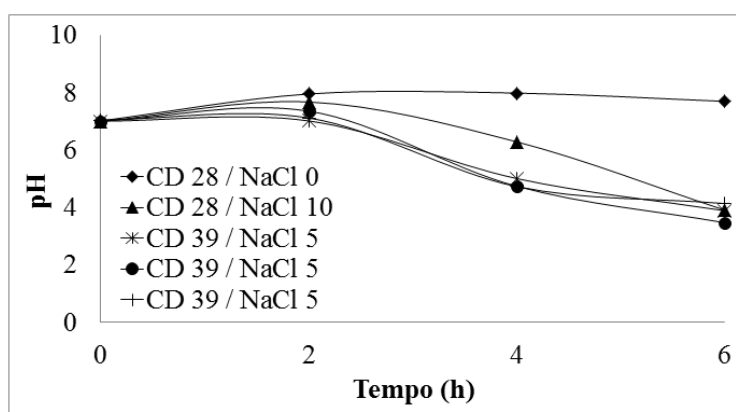
No entanto quando se aumenta a DC para 50 mA.cm⁻² ocorreu um aquecimento do sistema (51°C) em apenas 1 h e 33 min, deste modo optamos por desligar o sistema.

O mesmo aconteceu com os dois ensaios realizados nesta DC, independente da dosagem de NaCl. Este aquecimento aconteceu devido a elevada condutividade (11,5 mS) característica de águas residuais da suinocultura. Neste contexto, em nosso estudo o aumento da DC afetou negativamente o processo de eletro-oxidação.

6.3.6 pH

As variações de pH durante o processo de oxidação eletroquímica para as DC de 28 e 39 mA.cm⁻² e as concentrações de NaCl 0, 5 e 10 g.L⁻¹ são apresentados na Figura 6.3. O pH diminuiu para aproximadamente 3,85 após 6 horas de tratamento, somente para os ensaios com dosagem de NaCl de 5 e 10 g.L⁻¹ independente da densidade de corrente. O pH abaixo permite controlar a produção de nitrato (NO₃⁻) durante o processo de eletro-oxidação da amônia (YAO et al., 2016), esse controle pode ser observado ao comparar o ensaio de DC 28 mA.cm⁻² e a dosagem de NaCl 0 g.L⁻¹ onde o pH final foi de 7,7 e observar a Figura 6.3, que durante a oxidação de amônia nesta condição ocorreu produção de 32 mg.L⁻¹ nitrato ao comparar com a condição DC 28 mA.cm⁻² e a dosagem de NaCl 10 g.L⁻¹ onde o pH final foi de 3,91 produziu 26 mg.L⁻¹ de nitrato.

Figura 6.3 – Variação do pH durante o processo de eletro-oxidação



6.4. CONCLUSÃO

Um processo eletro-oxidação foi avaliado como alternativa de remoção de amônia do efluente da eletrocoagulação de águas residuais da suinocultura. O processo de eletrocoagulação é muito eficaz para a remoção da turbidez (98%), carbono orgânico

solúvel (61%) fosforo total (98%), cobre (85%) e zinco (100%), utilizando eletrodo de ferro, no entanto a amônia não é removida utilizando esse material de eletrodo. Desta forma, nosso trabalho propôs a eletro-oxidação como alternativa de oxidação da amônia e o sistema obteve-se uma remoção de 76% em um tempo operacional de 6 horas. As condições de pH ácido ajudaram a controlar a produção de nitrato no sistema.

O planejamento fatorial demonstrou que as condições extremas de densidade de corrente e da dosagem de NaCl não favorecem o processo de eletro-oxidação, mas que essas variáveis devem ser trabalhadas faixa de densidade de corrente de 28 a 39 mA.cm⁻² e a dosagem próxima a 5 g.L⁻¹.

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters*. 22nd ed. 2012. Nitrogen (Nitrite) (APHA 4500-Nitrite), 4-120.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.84, p.1747–1755, 2009.

CANDIDO, L.; GOMES, J.A. C. P. Evaluation of anode materials for the electro oxidation of ammonia and ammonium ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p.1146–1151, 2011.

CHEN, J.; SHI, H.; LU, J. Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂–IrO₂–TiO₂/Ti electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 1137–1144, 2007.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2449-2455, 2002.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate treatment. **Waste Management**, v. 27, p. 380-388, 2007.

DIAZ, V.; IBANEZ, R.; GOMEZ, P.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. **Water Research**, v. 45, p. 25–134, 2011.

DONG, B.; TIAN, H.; WU, Y.; BU, F.; LIU, W.; TENG, Y.; DIAO, G. Improved electrolysis of liquid ammonia for hydrogen generation via ammonium salt electrolyte and Pt/Rh/Ir electrocatalysts. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 14507–14518, 2016.

GENDEL, Y.; LAHAV, O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 209–219, 2012.

GOSHOME, K.; YAMADA, T.; MIYAOKA, H.; ICHIKAWA, T.; KOJIMA, Y. High compressed hydrogen production via direct electrolysis of liquid ammonia. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 14529–14534, 2016.

HE, S.; HUANG, Q.; ZHANG, Y.; NIE, Y. Evaluation of the performance of different anodes in the electrochemical oxidation of ammonia. **Water Air Soil Pollut**, 226: 89. (2015)

HU, W.; GONG, B, FENG, C. Electrochemical oxidation of ammonia-containing wastewater using Ti/RuO₂-Pt electrode. **Water Science and Engineering**, v. 2, p. 103 109, 2009.

İRDEMEZ, Ş.; DEMIRCIOĞLU, N.; YILDIZ, Y.Ş.; BİNGÜL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, n.52, p. 218–223, 2006.

KIM, K.; KIM, Y.; KIM, I.; PARK, G.; LEE, E. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. **Water Research**, v. 40, p. 1431 – 1441, 2006.

KIM, K.W.; KIM, Y.J.; KIM, I.T.; PARK, G.I.; LEE, E.H. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4356-4364, 2005.

LAHAV, O.; SCHWARTZ, Y.; NATIV, P.; GENDEL, Y. Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 214–222, 2013.

MAHVI, A.H.; EBRAHIMI, S.J.A.; MESDAGHINIA, A.; GHARIBI, H.; SOWLAT, M.H. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p. 1267–1274, 2011.

MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M.; BENAZZI, T. L.; AMARAL A. C. Swine manure digestate treatment using electrocoagulation. **Scientia Agricola**, v.73, n.5, p.439-443, 2016.

VITSE, F.; COOPER, M.; BOTTE, G. G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v.142, p. 18–26, 2005.

YAO, J.; ZHOU, M.; WEN, D.; XUE, Q.; WANG, J. Electrochemical conversion of ammonia to nitrogen in non-chlorinated aqueous solution by controlling pH value. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 776, p. 53–58, 2016.

ZHENHAI, L.; SU, L.; WENQIAN, G.; CAIMEI, F. The kinetics for electrochemical removal of ammonia in coking wastewater. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.19, p. 570—574, 2011.



CAPÍTULO VII

CONSIDERAÇÕES FINAIS

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De maneira geral, pode-se concluir que o uso de métodos eletroquímicos mostram-se promissores através dos métodos de eletrocoagulação e eletro-oxidação. Portanto:

Os experimentos realizados com os eletrodos de Ferro e Alumínio utilizando o processo de eletrocoagulação, que apresenta como princípio a geração de agentes coagulantes como responsáveis pela remoção de poluentes, mostraram-se eficazes para a remoção da turbidez, do carbono orgânico solúvel, do fósforo total, zinco, cobre, ferro e manganês para os reatores descontínuo e contínuo. Esse sistema apresenta um consumo de energia que pode ser compensado pela produção de hidrogênio durante o processo de hidrólise da água.

O efluente líquido gerado pelo processo de eletrocoagulação tanto para o eletrodo de alumínio quanto para o eletrodo de ferro alcança dos padrões de lançamento estabelecidos na resolução CONAMA 430/2011, para os seguintes parâmetros: turbidez, pH final, cobre, zinco, manganês e alumínio.

Em relação a remoção da *E. coli* a mesma apresentou reduções de até 4 log₁₀, em pH 3,0. No entanto, o pH 3,0 não é o ideal para o processo de eletrocoagulação, desta forma somente os resultados com pH 6,0 são representativos para determinarmos se a eletrocoagulação é responsável pela remoção da *E. coli*. Assim, os eletrodos de alumínio e ferro apresentaram reduções próximas a 2,5 log. Esse resultado mostra que a eletrocoagulação além de ser uma alternativa de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos é um potencial sistema de remoção de microrganismos.

O processo de eletro-oxidação mostrou-se uma alternativa promissora de oxidação de amônia, provando-se eficiente, pois apresentou 76 % de remoção utilizando o eletrodo de Ti/Ru₂ DSA[®]. Para alcançar uma alta eficiência de remoção, foi necessário favorecer o processo de oxidação indireta, onde a dosagem de NaCl desempenhou um papel importante na definição dessas reações.

7.1 TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões de trabalhos futuros relacionadas a área de tratamento eletroquímico como ponto central a aplicação em águas residuais de suínos.

1. Desenvolvimento de um reator contínuo para a recuperação dos gases gerados durante a Eletrocoagulação e/ou eletro-oxidação, para posterior caracterização e avaliação do grau de pureza dos compostos presentes no gás.
2. Avaliação de remoção de *Salmonella* utilizando alumínio e ferro como material de eletrodo e também avaliar a remoção da *Escherichia coli* e *Salmonella* com o eletrodo Ti/Ru2 DSA® ou outro material de eletrodo inerte (Pt).
3. Avaliação de um sistema híbrido de eletrocoagulação e eletro-oxidação em reator contínuo.
4. Desenvolver um sistema de recuperação da amônia que permanece no efluente após o tratamento por eletrocoagulação, por técnicas de absorção em zeólita natural, visando uma aplicação industrial e/ou agroindustrial.
5. Estudo da viabilidade econômica.



CAPÍTULO VIII

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Os resultados das pesquisas realizadas, até o presente momento, geraram trabalhos na forma de artigo e publicações em congressos nacionais e internacionais. Além disso, algumas contribuições foram feitas gerando artigos com co-autoria. A seguir estão discriminados os respectivos trabalhos.

MORES, R.; TREICHEL, H.; ZAKRZEWSKI, C. A.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M. Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation and Purification Technology*, v. 171, p. 112-117, 2016.

MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M. ; BENAZZI, T. L.; AMARAL, A.C. Swine manure digestate treatment using electrocoagulation. *Scientia Agricola*, v. 73, p. 439-443, 2016.

BILOTTA, P.; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A.; **MORES, R.** Swine effluent post-treatment by alkaline control and UV radiation combined for water reuse. *Journal of Cleaner Production*, v. 140, p. 1247-1254, 2017.

BENAZZI, T. L.; DI LUCCIO, M.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; MORES, R.; DO NASCIMENTO, M. S.; KREBS, J.; CENI, G. . Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy industries. *Water Science and Technology*, v. 73, p. 1418-1425, 2015.

BENAZZI, T. L. ; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J. ; MORES, R. ; PRECZEWSKI, I. J. ; BOPSIN, M. H. . Effect of pH and Conductivity in the Electrocoagulation Treatment of Synthetic Dairy Effluent. *Revista Ciências Exatas e Naturais (Impresso)*, v. 17, p. 105-118, 2015.

MORES, R.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; KUNZ, A.; ANTUNES, A.; ADAM, V. . Eletrocoagulação em Sistema Contínuo para o Tratamento de Águas Residuais da Suinocultura Submetidas Á Pré-digestão Anaeróbia. In: Congresso Brasileiro de

Engenharia Química em Iniciação Científica - COBEQIC, 2015, Campinas. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo: Editora Blucher, 2015. v. 1. p. 320-325.

CENI, G.; MORES, R.; PRECZEWSKI, I. J.; ADAM, V.; BOPSIN, M. H.; BENAZZI, T. L.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J. Eletrofloculação, Empregando Eletrodos de Ferro, para o Tratamento de Efluentes Líquidos de Laticínios. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2015, Campinas. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo: Editora Blucher, 2015. v. 1. p. 1842-1847.

MORES, R.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; KUNZ, A.; AMARAL, A. C. Efeitos dos parâmetros operacionais do tratamento por eletrofloculação de águas residuais da suinocultura. In: IV Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, 2015, Rio de Janeiro. Anais do IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. Brasília: Embrapa, 2015.

MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M.; ZAKRZEWSKI, C. A. Remoção de Fósforo de Efluentes da Suinocultura Utilizando o Sistema de Eletrocoagulação em Fluxo Contínuo com Eletrodos de Alumínio. In: IX Simpósio De Alimentos - SIAL 2015, 2015, Passo Fundo. IX SIMPÓSIO DE ALIMENTOS - SIAL 2015, 2015. v. 9. p. 1-6.

MORES, R.; KUNZ, A.; STEFFENS, J.; DALLAGO, R. M.; ZAKRZEWSKI, C. A. Eletrocoagulação em Fluxo Contínuo para a Remoção de Turbidez de Águas Residuais da Suinocultura. In: Congresso Internacional de Gestão, Tecnologia e Inovação - CONIGTI, 2015. Congresso Internacional de Gestão, Tecnologia e Inovação - CONIGTI, 2015.

MORES, R.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; KUNZ, A.; SUZIN, L. Eletrocoagulação Utilizando Eletrodos de Al e Fe como Tratamento de Águas Residuárias na Suinocultura Pré-tratadas por UASB. In: XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA, 2015, São Pedro - SP. XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA.

PRECZEWSKI, I. J.; BOPSIN, M. H.; MORES, R.; DALLAGO, R. M.; CENI, G.; BENAZZI, T. L. Eletrocoagulação como Tratamento de Efluentes de Laticínios Empregando Eletrodos de Ferro. In: 19° Semana Acadêmica de Engenharia de Alimentos e 15° Encontro de Iniciação Científica, 2014, Erechim. 19° Semana Acadêmica de Engenharia de Alimentos e 15° Encontro de Iniciação Científica, 2014.