



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

Gustavo Ceni

**ESTUDO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA ASSOCIATIVAMENTE COM
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS
DE LATICÍNIOS**

ERECHIM, RS - BRASIL
MARÇO DE 2017

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

**ESTUDO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA ASSOCIATIVAMENTE COM
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS
DE LATICÍNIOS**

Gustavo Ceni

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim, como pré-requisito ao Título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadores: Profa. Dra. Juliana Steffens

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

ERECHIM, RS - BRASIL

MARÇO DE 2017

GUSTAVO CENI

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Rogério Marcos Dallago, D. Sc
Orientador

Prof. Juliana Steffens, D. Sc
Orientadora

Prof. Toni Benazzi
Instituto Federal do Rio Grande Do Sul- IFRGS

Prof. Wagner Priamo
Instituto Federal do Rio Grande Do Sul- IFRGS

Prof. Clarice Steffens
URI- Erechim

Thiago André Weschenfelder
URI- Erechim

Erechim, março de 2017.

AGRADECIMENTOS

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

A minha família, em especial para minha esposa Walkiria, pela compreensão, incentivo e paciência. Vocês são muito importantes para a minha vida. Sou muito feliz ao lado de vocês.

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

Em especial a todos os amigos do laboratório de tratamento de resíduos, pela amizade, e respeito, nos momentos bons e ruins. Rubia Mores, Toni Benazzi, Vini, Jasan, Ariana, Airton e também os colegas da central de materiais pelo apoio.

Aqui não podia deixar de falar de um grande amigo que nos deixou um pouco antes do tempo, não somente um amigo e sim um colega um irmão, que sempre nos dava muito alegria. Por isso deixo esta mensagem em agradecimento e relato que bons amigos são como estrelas, nem sempre podemos ver, mas temos certeza que estão sempre lá e é com essas palavras que divido a minha tese como se fosse sua também.

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

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

RESUMO

Visando a diminuição dos impactos ambientais e atender a legislação vigente, as indústrias estão buscando novas alternativas para o tratamento de seus resíduos. As indústrias de laticínios apresentam um alto consumo de água gerando grande quantidade de efluentes que têm em sua composição uma elevada concentração de matéria orgânica que podem provocar danos ao meio ambiente. Portanto tornam-se interessantes novas tecnologias para o tratamento destes efluentes, sendo que pelos tratamentos convencionais existem diversas dificuldades. Dentre estas novas tecnologias está a técnica de Eletrocoagulação que tem se mostrado eficiente na redução de substâncias em efluentes industriais. Neste contexto o presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicação do processo de eletrocoagulação e (EC) e eletrocoagulação aplicada associativamente com peróxido de hidrogênio, no tratamento de efluentes de laticínio utilizando eletrodos de ferro. Para tanto foi realizado inicialmente um estudo comparativo em sistema de batelada no tratamento de efluentes de laticínio para verificar a potencialidade e eficiência do processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro na remoção da matéria orgânica quando comparado às eficiências obtidas pelos tratamentos convencionais, utilizando cloreto férrico 10%. Posteriormente foram realizados ensaios de tratamento de efluente com o processo de eletrocoagulação em um reator de fluxo contínuo, utilizando eletrodos de ferro avaliando a influência das variáveis operacionais: distância entre eletrodos, amperagem (potencial elétrico aplicado) e tempo de residência hidráulica, além do acompanhamento da evolução do pH, condutividade e densidade de corrente, concentração de ferro e cálculo do desgaste dos eletrodos durante o processo. Para o método convencional, as eficiências de remoção para cor, turbidez, COT, DQO, e nitrogênio foram de 99,8%; 98,2%; 72,8%; 80,3%; 86,5%, respectivamente e para o método utilizando a eletrocoagulação as eficiências de remoção em relação à cor, turbidez, COT, DQO, e nitrogênio foram de 97,2%; 97,0%; 77,5%; 63,3%; e 92,2% respectivamente. A adição de peróxido de hidrogênio ao início processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de laticínios não contribuiu para um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica. Já quando aplicado após uma etapa de eletrocoagulação o mesmo mostrou-se eficiente chegando a remoções de DQO de 97,7%. Portanto, o processo apresenta-se como uma alternativa tecnicamente viável para o tratamento de efluente de laticínios.

Palavras-Chave: Eletrocoagulação, peróxido de hidrogênio, fluxo contínuo, tratamento de efluentes laticínios.

ABSTRACT

Aiming at reducing environmental impacts and complying with current legislation, industries are seeking new alternatives for the treatment of their waste. The dairy industries present a high consumption of water generating large amount of effluents that have in their composition a high concentration of organic matter that can cause damage to the environment. Therefore, new technologies for the treatment of these effluents become interesting, and through conventional treatments there are several difficulties. Among these new technologies is the electrocoagulation technique that has been shown to be efficient in the reduction of substances in industrial effluents. In this sense, the present work aims to study the application of the electrocoagulation process and (EC) and electrocoagulation associatively applied with hydrogen peroxide, in the treatment of dairy effluents using iron electrodes. For this, a comparative study was carried out in a batch system in the treatment of dairy effluents to verify the potential and efficiency of the electrocoagulation process using iron electrodes in the removal of organic matter when compared to the efficiencies obtained by conventional treatments using ferric chloride 10 %. Subsequently, effluent treatment tests were carried out with the electrocoagulation process in a continuous flow reactor, using iron electrodes evaluating the influence of the operational variables: electrode distance, amperage (electric potential applied) and hydraulic residence time, besides the monitoring PH evolution, conductivity and current density, iron concentration and calculation of electrode wear during the process. For the conventional method, the removal efficiencies for color, turbidity, TOC, COD, and nitrogen were 99.8%; 98.2%; 72.8%; 80.3%; 86.5%, respectively, and for the method using electrocoagulation the removal efficiencies in relation to color, turbidity, TOC, COD, and nitrogen were 97.2%; 97.0%; 77.5%; 63.3%; And 92.2% respectively. The addition of hydrogen peroxide to the early electrocoagulation process in the treatment of dairy effluents did not contribute to an increase in the organic matter removal efficiency. When applied after an electrocoagulation step, it was efficient to reach COD removals of 97.7%. Therefore, the process presents itself as a technically feasible alternative for the treatment of dairy effluent.

Keywords: Electrocoagulation, hydrogen peroxide, continuous flow, treatment of dairy effluents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO GERAL	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Produção brasileira e mundial de leite	16
3.2. Efluentes nas indústrias de laticínios	17
3.3. Processos eletroquímicos	19
3.4. Mecanismos de coagulação química e eletrocoagulação (EC)	20
Mecanismo I	22
Mecanismo II	22
3.5. Fatores que afetam a eletrocoagulação	22
3.5.1 Densidade da corrente	23
3.5.2 Espaçamento entre os eletrodos	23
3.5.3 Eletrólitos	24
3.5.4 Efeito do pH	24
3.5.5 Efeito da Temperatura	25
3.5.6 Material dos eletrodos	25
3.5.7 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação	25
3.5.8 Disposição final do lodo	27
3.6. Processos Avançados De Tratamento De Efluentes	28
4. PROCESSO ELETRO-FENTON – EF	29
5. MATERIAL E MÉTODOS	33
5.1. Coagulação química tradicional	33
5.2. Eletrocoagulação	34
5.3. Tratamento de eletrocoagulação assistido por peróxido de hidrogênio	36
5.4 Determinações analíticas	38
5.4.1 Cor aparente	38
5.4.2 Turbidez	38
5.4.3 Carbono Orgânico Total (COT)	38
5.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	38
5.3.5 Nitrogênio Total (Ntotal)	39
5.3.6 Sólidos Totais (ST)	39
5.3.7 pH	40
5.3.8 Condutividade	40

5.3.9 Concentração de ferro	40
5.3.10- Teste de Determinação de Carbonila	40
5.3.11- Teste de Determinação de aldeídos (Reação com base de SCHIFF)	40
5.4 Custos operacionais	41
5.4.1 Cálculo do desgaste do eletrodo	41
5.4.2 Tempo de desgaste do eletrodo	41
5.4.3 Consumo de energia elétrica	42
5.4.5 Cálculo do custo de operação do sistema	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Caracterização do efluente sintético	44
6.2 Tratamento Convencional versus eletrocoagulação	44
6.3. Tratamento Convencional	44
6.4. Modo Batelada	46
6.5 Tratamento do efluente sintético de laticínio por eletrocoagulação em modo contínuo	52
7. AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA ASSOCIATIVAMENTE COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE LATICÍNIOS	57
7.1. Peróxido de hidrogênio adicionado ao efluente bruto sintético	57
7.2. Peróxido adicionado ao efluente previamente tratado por eletrocoagulação	60
8. APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-OXIDATIVO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL	65
9. CUSTOS RELACIONADOS AO SISTEMA DE ELETROCOAGULAÇÃO	66
9.1. Cálculo do desgaste do eletrodo	67
9.2. Tempo de desgaste do eletrodo (operacional)	67
9.3. Cálculo do consumo de energia	67
9.4. Cálculo do custo de operação do sistema	68
10. CONCLUSÕES	70
11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um reator EC.....	21
Figura 2. Diagrama esquemático da célula de eletrocoagulação.....	34
Figura 3. Diagrama esquemático do reator de eletrocoagulação.....	35
Figura 4. Tratamento com eletrocoagulação em fluxo contínuo com efluente sintético bruto contaminado com peróxido	37
Figura 5. Tratamento eletroquímico em fluxo contínuo com adição do Peroxido de hidrogênio após uma etapa de eletrocoagulação.....	37
Figura 6. Análise visual do tratamento de efluente sintético utilizando FeCl_3 após 1 h de reação	45
Figura 7. Análise visual do tratamento de efluente sintético com o processo de eletrocoagulação em reator batelada.....	48
Figura 8. Análise visual do tratamento de efluente sintético com eletrocoagulação nas condições de 2A, distância entre os eletrodos de 2 cm, condutividade de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$, 10 min reacionais e após uma hora em cone Imhoff.	49
Figura 9. Aparato experimental do reator em fluxo contínuo de eletrocoagulação.....	52
Figura 10. Evolução da remoção de Cor (A), COT (B), N_{total} (C) e DQO (D) com os tempos operacionais para os 3 tempos de residência hidráulica.....	53
Figura 11. Evolução da remoção da DQO, N_{total} e Cor do efluente sintético bruto, na ausência e na presença de H_2O_2 (33 ml.L^{-1}), submetido ao tratamento eletroquímico (10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de $2.000 \mu\text{s}$).	57
Figura 12. Teste para identificação de (a) grupos carbonila e (b) grupos aldeído. 1) Efluente Bruto e 2) Efluente tratado eletroquimicamente na presença de peróxido de hidrogênio.....	59
Figura 13. Evolução da remoção da DQO do efluente sintético tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H_2O_2 (33 ml.L^{-1}). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de $2.000 \mu\text{s}$	62
Figura 14. Teste para identificação de (a) grupos carbonila e (b) grupos aldeído. 1) Efluente submetido a eletrocoagulação e 2) Efluente submetido a eletr-oxidação.....	63
Figura 15. Evolução da remoção da DQO do efluente bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H_2O_2 (33 ml.L^{-1}). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de $2.000 \mu\text{s}$	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poder oxidativo de algumas espécies oxidantes.....	29
Tabela 2. Informações nutricionais do leite em pó utilizado para a elaboração do efluente sintético utilizado para a realização dos experimentos.....	33
Tabela 3. Caracterização do efluente sintético utilizado para o desenvolvimento dos testes.....	44
Tabela 4. Resultados dos parâmetros analisados com a adição do agente coagulante.....	45
Tabela 5. Resultados para os diferentes tempos e amperagem avaliados.....	47
Tabela 6. Eficiências de remoção para os tratamentos convencionais utilizando cloreto férrico (10%) e por eletrocoagulação.....	49
Tabela 7. Valores de sólidos sedimentáveis, massa desidratada e pH do lodo gerado pelos processos convencionais utilizando cloreto férrico e a eletrocoagulação.....	51
Tabela 8. Remoção de Cor, DQO, COT e Ntotal para 3 TRH em 5 min reacionais.....	54
Tabela 9. Resultados da remoção da cor, turbidez, DQO, COT, Ntotal para o efluente sintético bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H ₂ O ₂ (33 mL.L ⁻¹). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de 2.000µs.....	61
Tabela 10. Resultados da remoção da Cor, turbidez e DQO para o efluente real bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulação/eletro-oxidação com adição de H ₂ O ₂ (33 mL.L ⁻¹). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de 2.000µs.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES DE MEDIDA.

μ S – micro Siemens
 μ m - micrômetro
% - Percentagem
AGE – Assessoria de Gestão Estratégica.
Al – Alumínio
Fe - Ferro
A – ampere
cm – Centímetro
COT – Carbono Orgânico Total
COT_D - Carbono Orgânico Total Dissolvido.
°C – Graus Celsius.
D - Coeficiente de Dispersão.
DBO₅ - demanda bioquímica de oxigênio
DE – Distância entre Eletrodos
DP – Desvio Padrão
DQO - demanda química de oxigênio
DTR – distribuição do tempo de residência
E⁰ – Potencial de Oxidação
EC – Eletrofloculação
EF – Eletrofloculação
g – grama
h - hora
L – Litro
m – metro
mg – miligrama
mL – mililitro
MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.
min – minuto.
mm – milímetro
N_{total} – Nitrogênio Total
NTU – Unidades Nefelométricas.
p - Probabilidade
P.A – Padrão Analítico.
POA – Processo Oxidativo Avançado.
pH - potencial hidrogeniônico.
RPM – Rotações por Minuto
R\$ - moeda brasileira: Real (2015)
s – segundo
(S) – Sólido
t - tempo de residência teórico
tm - tempo de residência médio.
TRH – Tempo de Residência Hidráulica
uH - unidade Hazen
V – voltagem

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos bens mais preciosos da natureza. Segundo Braga et al. (2004) a quantidade de água existente no planeta é de aproximadamente 265 trilhões de toneladas, deste apenas 1,8 % representa água doce potável sob o ponto de vista tecnológico e econômico, que pode ser extraída dos rios e aquíferos disponível nas bacias hídricas.

O uso dos recursos hídricos têm se intensificado com o desenvolvimento econômico, tanto no que se refere ao aumento da quantidade demandada para determinada utilização, quanto no que se refere à variedade dessas utilizações. Antes a água era usada para usos domésticos, criação de animais e para usos agrícolas a partir da chuva e, menos frequentemente, como suprimento irrigado (TUCCI, 2002). No entanto com o passar dos anos muitos ramos industriais foram criados, os quais também demandam grande quantidade de água. Além de destacar-se no cenário nacional e mundial como uma importante atividade econômica e social, as indústrias de produtos lácteos caracterizam-se por seu elevado potencial poluidor, em especial devido aos efluentes líquidos gerados, principalmente em operações de limpeza, descartes e envasamento de produtos lácteos (MACHADO, et al., 2002; BUNTNER; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; QASIM e MANE, 2013). As operações de lavagem e limpeza consistem no enxágue de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite e outras impurezas, e na lavagem de pisos, que podem gerar de 50 a 95% do volume total de efluentes (DAUFIN et al., 2001).

No Brasil existem algumas regulamentações referentes ao despejo dos efluentes das indústrias. Entre elas a Resolução Federal nº 357 de 17 de março de 2005, com alteração nº 430 de, 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes de águas residuárias. O Artigo 24 dispõe que: o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito direta ou indiretamente, nos corpos receptores de água, após o seu devido tratamento e desde que obedçam às condições, padrões e exigências dispostas na Resolução e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2005).

Para atender tais exigências, as indústrias normalmente fazem uso de sistemas de tratamento tradicionais, os quais frequentemente combinam processo físico ou físico-químico,

associado ao tratamento biológico. No entanto, tais processos, no que se refere ao tratamento de efluentes de laticínios apresentam algumas limitações, tais como: baixa eficiência na remoção de gordura e compostos orgânicos solúveis, custos com reagentes (corretores de pH, polieletrólitos e outros agentes flocculantes), questões estruturais, como amplos espaços físicos, etc. Além disto, os tratamentos químicos podem induzir a uma poluição secundária vinculada aos aditivos químicos adicionados, os quais podem contaminar a água tratada (DEMIREL et al., 2005)

Neste contexto, visando sanar tais limitações, a eletrocoagulação tem sido reavaliada como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes (ABUZOID, et al., 1999; AVSAR, et al., 2007, ILHAN, et al., 2008., BORBA, et al., 2010). O processo eletroquímico proporciona um ambiente físico/químico permitindo a desestabilização do poluente pela oxidação eletrolítica e sua coagulação, adsorção, precipitação e flutuação subsequentes, evitando a introdução de outro agente coagulante (MOLLAH et al., 2004; ADHOUM N., 2004).

A eletrocoagulação (EC) já foi estudada como etapa para o tratamento primário de efluentes de diferentes segmentos industriais, tais como: indústrias de couro (MURUGANANTHAN et al., 2004), produção de azeite (UN et al., 2006), solução de metais sintéticos (CASQUEIRA et al., 2006), indústrias têxteis (BHASKAR, 2008) e agroindústrias (carnes, frutas e cereais) (DROGUI et al., 2008., *apud* BENAZZI, 2013). Nestes estudos foram avaliados diferentes tipos de eletrodos, configurações de reator, voltagens, amperagens, adição ou não de eletrólitos, entre outros, sendo os experimentos conduzidos em modo batelada, o que inviabiliza uma futura aplicação em escala real, em função de aspectos como espaço físico (reator e estoque do efluente) e investimentos.

No que tange ao tratamento de efluentes de laticínios diferentes sistemas eletroquímicos foram avaliados, tanto em modo batelada (SENGIL E OZACAR, 2006, TCHAMANGO et al., 2010 e KUSHWAHA et al., 2010) quanto em fluxo contínuo (BENAZZI, 2013), ambos empregando eletrodos de alumínio.

Em relação ao alumínio, alguns destes estudos, principalmente o de Benazzi (2013), relataram a dificuldade em obter após o processo eletroquímico um efluente que atende-se a legislação 357 vigente, DE 17 DE MARÇO DE 2005, que é de 0,1mg/L, impossibilitando assim seu descarte direto após o processo eletroquímico. Outra peculiaridade em relação ao alumínio esta relacionado ao descarte do lodo gerado empregando este elemento como flocculante, o qual normalmente apresenta em sua composição um elevado teor de alumínio. Este elevado teor de

alumínio limita seu descarte, principalmente quando o objetivo seria como recondicinador de solo agrícola.

Visando contornar estes problemas foi desenvolvido este estudo, o qual é uma continuação do desenvolvido por Benazzi (2013), e teve como objetivo avaliar o processo de eletrocoagulação, de forma independente e associativamente com H_2O_2 , em modo de fluxo contínuo, no tratamento de efluentes de laticínio empregando eletrodos de ferro.

A escolha por este eletrodo baseia-se no fato de que o ferro é o elemento com maior tolerância (15 mg/L, RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011) dentre os elementos avaliados como cor, turbidez, pH, COT, Ntotal, DQO que fazem parte dos padrões de lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores exigidos pela legislação. Além disto, o lodo gerado quando do emprego do ferro como coagulante não apresenta nenhuma restrição, em relação ao teor de ferro presente, para seu descarte em solo agrícola, uma vez que o próprio solo é um óxido de ferro (HANSEL et al., 2016). No solo os óxidos ferro estão relacionadas à adsorção metais pesados no solo, muitos destes empregados como micronutrientes em adubos foliares, bem como na fixação do fósforo nos solos, evitando assim uma rápida lixiviação dos mesmos (EMBRAPA, 2016).

Além disto, o ferro serve de catalisador para a degradação oxidativa do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas em casos do emprego combinado de agentes oxidantes.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a aplicação do processo de eletrocoagulação, de forma independente e associativamente com o peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes da indústria de laticínio.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência do sistema convencional, empregando como coagulante o cloreto férrico, no tratamento de um efluente sintético, similar ao de laticínio;

Determinar as condições ótimas de operação em batelada (distância entre os eletrodos, voltagem, tempo de retenção hidráulica), monitorando a remoção de cor, turbidez, COT e DQO;

- Avaliar os efeitos do pH e da condutividade do efluentes sobre o desempenho do processo em batelada;

- Determinar as condições ótimas de operação em modo contínuo (amperagem e tempo de retenção hidráulica), monitorando a remoção de cor, turbidez, COT e DQO;

- Avaliar o custo de operação do sistema em fluxo contínuo;

- Estudar a associação entre o tratamento de oxidação com peróxido de hidrogênio e o processo de eletrocoagulação em modo contínuo, para aumentar a remoção da fração solúvel de matéria orgânica.

- Avaliar a aplicação associada da eletrocoagulação com um tratamento oxidativo, empregando peróxido de hidrogênio, em modo contínuo, monitorando a remoção de cor, turbidez, COT e DQO;

- Aplicar a condição otimizada no tratamento de um efluente real de uma indústria de laticínio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão serão abordados aspectos gerais sobre a produção mundial de leite, a geração de efluentes na indústria de laticínio, processos eletroquímicos, mecanismos da eletrocoagulação (EC), fatores que afetam a eletrocoagulação, bem como suas vantagens e desvantagens.

3.1. Produção brasileira e mundial de leite

Segundo Guimarães e Langoni (2010), o agronegócio do leite ocupa um espaço em destaque na economia mundial. Este sistema agroindustrial é um dos mais expressivos do Brasil, principalmente pela sua importância social, uma vez que a atividade leiteira é praticada em todo País, em milhares de propriedades rurais. Em termos sociais, o Censo Agropecuário do IBGE de 2006 apresenta que, no Brasil, cerca de 58% da produção leiteira tem origem na pecuária familiar, enquanto que no Sul do país esse percentual se aproxima de 80% (SIDRA, 2014).

Em 2010 a produção mundial de leite foi de 695,7 bilhões de litros, dos quais o Brasil contribuiu com 4,42% ou 30,7 bilhões de litros. Entre 2000 e 2010 a produção cresceu em média 4,4% ao ano, a segunda maior taxa anual de crescimento do mundo. O primeiro lugar foi da China, com 17,61% (IBGE, 2014).

No 2º trimestre de 2014, no Brasil foram adquiridos, pelas indústrias processadoras de leite, 5,785 bilhões de litros do produto, indicativo de aumento de 8,4% sobre o 2º trimestre de 2013. Deste montante, a região Sudeste foi responsável pela aquisição de 41,0% da produção, o Sul por 33,8% e o Centro-Oeste por 14,4% (IBGE, 2014). Segundo estimativas da AGE/MAPA (Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura), denominado de Projeções do Agronegócio no Brasil 2012/2013 a 2022/2023, o leite foi considerado como um dos produtos que apresentam uma elevada possibilidade de crescimento na próxima década. De acordo com o estudo, sua produção deverá crescer a uma taxa anual de 1,9%, o que corresponde a uma produção de 41,3 bilhões de litros de leite cru no final do período de 2023. Para o consumo a previsão também é de um crescimento de 1,9%/ano, acompanhando, portanto, a produção do país (AGE/MAPA, 2013).

3.2. Efluentes nas indústrias de laticínios

Devido ao grande volume de processamento deste leite, nas indústrias de laticínios também são produzidas grandes quantidades de efluentes.

Segundo Machado (2002), os efluentes líquidos gerados nos laticínios nada mais são do que a liberação de líquidos oriundos de varias atividades desenvolvidas dentro da indústria, tais com as águas de lavagem de equipamentos, tubulações, pisos e demais instalações da indústria, gerando grandes volumes de efluentes (BASKARAN et al., 2003). De acordo com Balannec et al., (2002) são gerados aproximadamente 10 L de resíduos por litro de leite processado.

Mendes e Castro (2004) relatam que dentre os setores de alimentos, o setor de laticínios contribui expressivamente com a poluição hídrica ao lançarem seus efluentes nos cursos de água, na maioria das vezes, sem tratamento nenhum.

Os efluentes de laticínios destacam-se, pelos seus elevados teores de sais e nutrientes dissolvidos, como nitrogênio, fósforo e potássio, e matéria orgânica, tais como óleos e gorduras, proteínas, lactose, ácido láctico e outros, o que contribui muito para uma grande demanda química e bioquímica de oxigênio (PERLE et al., 1995, BASKARAN et al., 2000). Geralmente, esses efluentes são associados a uma elevada carga orgânica e a uma alta concentração de substratos fermentáveis com a presença de vários odores indesejáveis e muito desagradáveis para o meio ambiente e seres humanos (POOMPAVAI, THESIS, 2002).

O uso de grandes quantidades de sanitizantes, soluções ácidas e alcalinas no processo de higienização, também influencia nas características das águas residuais, principalmente em relação ao pH, o qual é amplamente variável (BASKARAN et al., 2000).

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

No tratamento de efluentes de laticínios são aplicados diferentes métodos físico-químicos e biológicos.

Nas indústrias de laticínios os efluentes líquidos na maioria das vezes são tratados utilizando métodos biológicos, como o uso do tratamento através de lodos ativados (aeróbios ou anaeróbios), lagoas aeradas ou facultativas, filtros biológicos aeróbios, entre outros tantos.

Dentre os métodos biológicos, os sistemas anaeróbios são os mais favoráveis, se comparados aos tratamentos aeróbios, devido aos seus benefícios já bem conhecidos, como a menor produção de lodo, grades remoções de DQO e produção de gás, a qual pode ser utilizada como fonte energética, para o tratamento de efluentes industriais e particularmente nas indústrias agrícolas com alto teor de matéria orgânica (OMIL et al., 2003; WILKIE et al., 2004; RAMASAMY et al., 2004; SOOKNAH e WILKIE, 2004; HARIDAS et al., 2005). No entanto os sistemas de tratamento que apresentam uma etapa anaeróbia associada sequencialmente a uma etapa aeróbia são os que apresentam os melhores resultados de remoção de nutrientes e matéria orgânica. Cabe destacar que o excesso de gordura, normalmente presente em efluentes de laticínio, tende a interferir na eficiência dos tratamentos secundário (biológico). Sendo necessária a utilização de uma etapa preliminar (tratamento físico-químico) para a remoção do excesso desta gordura (SILES et al., 2011).

Tratamentos através dos métodos físico-químicos, como o tratamento por coagulação-floculação utilizando agente coagulante inorgânico e orgânico, e processos utilizando membranas, como a nanofiltração, ou, a osmose reversa, também são muito utilizados. Outros estudos utilizam processos adsortivos, bem como métodos de sistemas alagados (DEMIREL et al., 2005; MATOS et al., 2010; KUSHWAHA et al., 2010).

Nos métodos físico-químicos, o tratamento por coagulação-floculação é principalmente utilizado na remoção de substâncias coloidais, ou seja, coaguláveis (KUSHWAHA et al., 2010).

O emprego de membranas, de forma independente ou associada a outros processos, por possibilitar o reuso da água apresentam-se com a melhor opção para o futuro, desde que seu custo seja adequado (KUSHWAHA et al., 2010).

Apesar disto, nas 2 últimas décadas tem-se observado um crescente interesse nos estudos e aplicações das técnicas eletroquímicas, tais como, eletrocoagulação, eletrofloculação, como um tratamento alternativo para águas residuais contaminadas com os mais diversos poluentes orgânicos (ADHOUM et al., 2004; CHEN, 2004), inclusive de efluentes de laticínios.

Técnicas baseadas na tecnologia eletroquímica estão sendo estudadas e/ou melhoradas. Exemplos delas são: eletrocoagulação (HU et al., 2016; Souza 2016), eletro-oxidação (NETO et al., 2006; ÇELEBI et al., 2015), eletro-Fenton (XIA et al., 2015; BOUNAB et al., 2016), foto eletro-Fenton (DIEZ et al., 2015).

3.3. Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos apresentam-se como um tratamento primário eficiente para o tratamento de águas residuais, sendo utilizados para desestabilizar e remover dispersões de naturezas diversas (MAMERI et al., 2001; JIANG et al., 2002).

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

Segundo Bensadok et al. (2007) a eletrocoagulação é gerada quando o ânodo de sacrifício sofre a oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre a redução. Os íons metálicos proporcionam a hidrólise da água, combinando-se com seu grupo hidroxila, gerando hidróxidos metálicos, que proporcionam a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas, permitindo assim a separação dos poluentes da fase líquida por sedimentação ou flotação, a qual vai variar de acordo com a densidade do floco também auxilia na flotação o gás hidrogênio (H_2), o qual é gerado no cátodo mediante redução dos íons H^+ (prótons) produzidos na etapa de hidrólise da água pelos íons metálicos.

Para Koparal et al. (2002), a eletrocoagulação é um processo que consiste em formar hidróxidos metálicos dentro d'águas residuárias por eletro dissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio. A técnica da eletrocoagulação consiste em utilizar uma corrente elétrica contínua para dar a condição necessária, para que ocorra uma reação de oxidação e redução através de eletrodos metálicos de ferro ou alumínio, gerando a formação de hidróxidos metálicos, que ao precipitarem proporcionam a agregação e remoção dos poluentes (MOLLAH et al., 2001; RAJESHWAR et al., 1994).

Toda a teoria aplicada à coagulação convencional (neutralização das cargas superficiais, desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação), aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos metálicos, crescimento dos flocos), aplica-se também ao processo de eletrocoagulação. As principais diferenças deve-se ao fato de o agente coagulante provir dos eletrodos utilizados e, por fim, a geração de pequenas bolhas de O_2 , no ânodo, e de H_2 , no cátodo, formados pela hidrólise da água, ao subirem à superfície carregam por arraste os flocos formados, promovendo uma clarificação mais eficiente do efluente.

3.4. Mecanismos de coagulação química e eletrocoagulação (EC)

Os dispositivos de eletrocoagulação são compostos por dois eletrodos com polaridades diferentes, ânodos e cátodos. Quando uma voltagem é aplicada, o ânodo se oxida e o cátodo se reduz, gerando eletroquimicamente o agente coagulante. O material de carga positiva pode reagir com as cargas negativas da solução, ocorrendo hidrólise da água que libera hidróxido, que é o responsável pelo tratamento do efluente (BRITO; SILVA, 2012, *apud* PORTA, 2016).

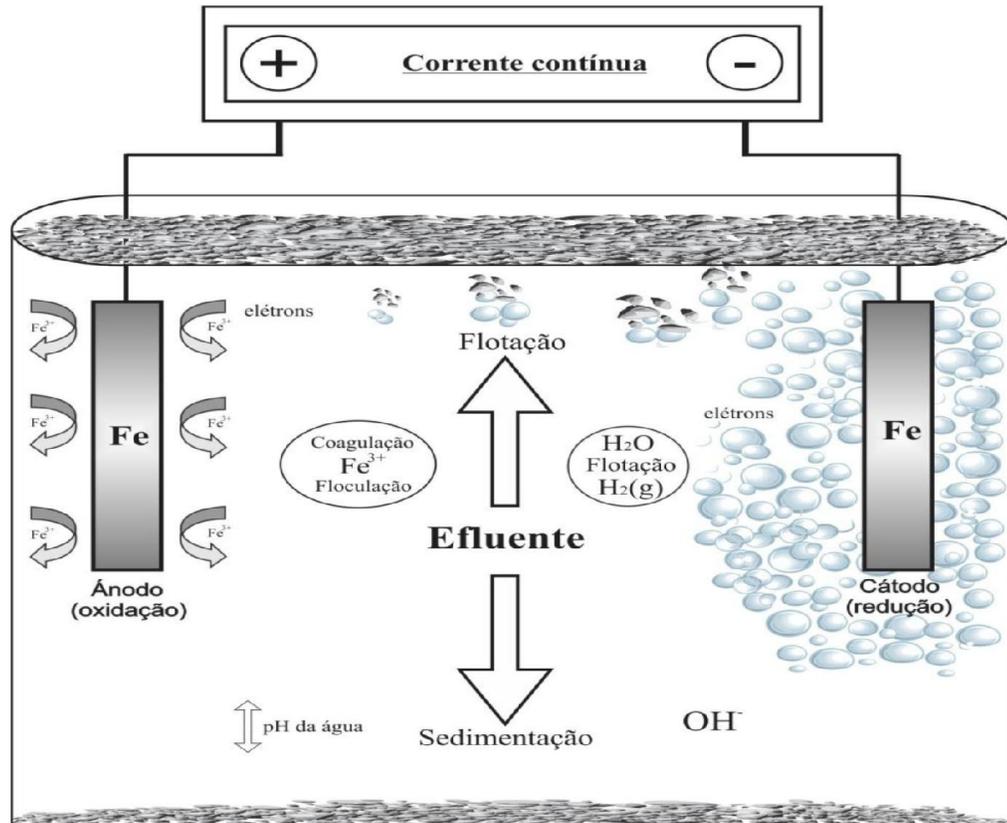
Essa técnica combina três processos (eletroquímico, coagulação e hidrodinâmico) de forma interdependentes, operando de forma sinérgica para remover poluentes (BAZRAFSHAN et al., 2013).

De acordo com Boroski (2007), a tecnologia de eletrocoagulação atua em sólidos suspensos, como algas e bactérias, e substâncias dissolvidas no meio como detergentes, corantes, gorduras, promovendo o aumento do tamanho das partículas juntamente com a geração do processo de flotação/decantação, além da remoção de metais pesados (na forma de precipitados) pelo aumento do pH do meio.

A tecnologia de eletrocoagulação demonstra-se uma alternativa ao uso de sais de metais ou polímeros e adição de polieletrólitos para quebrar as emulsões estáveis e suspensões. Esta tecnologia remove os metais, os sólidos coloidais, as partículas e os poluentes inorgânicos solúveis em meios aquosos através da introdução de algumas espécies altamente carregadas de hidróxidos metálicos e seus polímeros. Estas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas dos sólidos em suspensão e gotículas de óleo facilitando a aglomeração ou coagulação, resultando na separação da fase aquosa (COCKE et al., 2001 *apud* BENAZZI, 2013).

Os mecanismos de tratamento formados na etapa de eletrofloculação (Figura1) são muito complexos. Pode-se observar a formação dos íons metálicos no eletrodo de carga positiva (ânodo), gerando o agente coagulante (Fe^{3+}), que formará os flocos. Ainda a formação de microbolhas de hidrogênio molecular (H_2) no eletrodo de carga negativa (cátodo), geradas por meio do fenômeno da redução dos íons H^+ , as quais auxiliam no processo de flotação das partículas.

Figura 1. Esquema de um reator EC

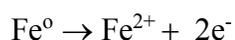


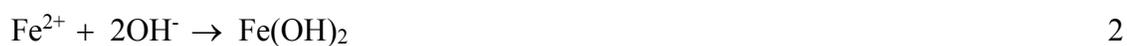
Fonte: modificado de HOLT et al. (2002)

Nota-se no fundo do tanque de tratamento o acúmulo de lodo, o qual está em processo de sedimentação, o qual é favorecido quando se aplica corrente mais baixas, devido as mesmas gerarem uma densidade baixa de microbolhas, afetando assim o fluxo ascendente dos particulados e favorecendo o processo de decantação (HOLT et al., 2002 *apud* GERALDINO, 2014).

Na eletrocoagulação, como poderá ser evidenciado nas equações a seguir, mediante uma ação eletroquímica os íons de ferro são liberados para o meio reacional, desestabilizando os poluentes coloidais, conduzindo a coagulação dos poluentes. A turbulência gerada pelo oxigênio e hidrogênio molecular proporciona uma mistura, que além de auxiliar na formação de partículas maiores, favorece a flotação.

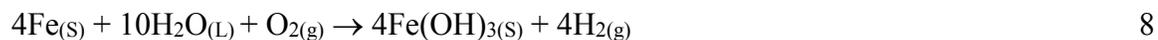
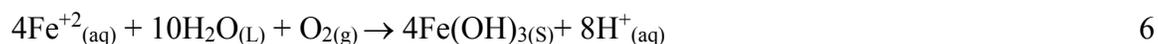
Golder et al. (2007), em seus estudos utilizando eletrodos Fe, descreve de forma simplificada e clara nas equações 1 a 4, os mecanismos reacionais do processo de eletrocoagulação evidenciado na Figura 1 para este eletrodo.





De acordo com Alinsafi et al. (2005), há três processos principais que ocorrem durante a eletrocoagulação: *(I)* reações eletrolíticas na superfície do eletrodo, *(II)* adsorção de poluentes solúveis ou dos coloides nos coagulantes e *(III)* a remoção dos flocos por sedimentação e flotação. Estes três processos/etapas podem se manifestar de formas distintas, como as apresentadas nos mecanismos I e II.

Mecanismo I



Mecanismo II



3.5. Fatores que afetam a eletrocoagulação

A eficiência do processo de eletrocoagulação está relacionada ao controle de vários parâmetros, como por exemplo: a densidade da corrente, espaçamentos entre eletrodos, eletrolitos, efeito do pH, efeito da temperatura, material dos eletrodos, passivação do eletrodos, tempo de permanência na célula, tamanho das partículas e concentração dos poluentes (BES-PIÁ et al., 2002, BENSADOK et al., 2008 e JIMENEZ IZQUIERDO et al., 2010).

3.5.1 Densidade da corrente

Segundo Tezcan et al. (2006), a densidade de corrente é um dos principais fatores de operação da eletrocoagulação, e esta diretamente ligada ao processo eletroquímico, controlando a dosagem do coagulante a ser adicionado no tratamento. Portanto deve-se tomar alguns cuidado com a escolha da densidade, levando em consideração alguns parametros, tais como: pH, temperatura do efluente e vasão a ser utilizada no sistema, para que ocorra uma eficiente remoção das impurezas superficiais, através da máxima remoção de poluentes orgânicos presentes no efluente. O fornecimento de corrente elétrica para o sistema determina a quantidade de íons de Al^{3+} ou Fe^{2+} liberados de seus respectivos eletrodos. Portanto, quando uma alta corrente elétrica é utilizada, aumenta a chance de ocorrerem desperdícios de energia elétrica, a qual pode ser observada pelo aquecimento do efluente no reator.

De acordo com Chen (2004), a corrente que vai ser utilizada vai determinar a quantidade de ferro que vai oxidar no anodo. Normalmente o aumento da corrente proporciona uma maior lixiviação dos íons da superfície do eletrodo, ou seja, aumenta a geração de agente coagulante lixiviado para a solução.

Portanto para que o processo de eletrocoagulação trabalhe por um longo período sem que ocorra uma manutenção, sugere-se uma densidade de corrente entre 20-25 A/m^2 , a menos que se tenham algumas medidas para uma limpeza periódica da superfície dos eletrodos (KOVATCHVA e PARLAPANSKI, 1999).

3.5.2 Espaçamento entre os eletrodos

Segundo Crespilho e Rezende (2004), quanto maior for o espaçamento entre os eletrodos, maior deverá ser a carga elétrica aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. De acordo com as características do efluente, a eficiência do processo pode ser melhorada variando-se a distância dos eletrodos.

Algumas literaturas sugerem a diminuição do espaçamento entre as placas como forma de melhorar a eficiência do processo, além de proporcionar uma redução do potencial elétrico aplicado, diminuindo o consumo de energia elétrica. No entanto, a aproximação das placas pode dificultar a homogeneização do efluente durante o tratamento (CRESPILHO e REZENDE 2004).

3.5.3 Eletrólitos

Segundo Bastos et al. (2011), nas soluções eletrolíticas os íons portadores de carga tem liberdade de movimento, oposto a carga do eletrodo, permitindo um eficiente fluxo de elétrons, essencial para a dissociação do metal coagulante de seu eletrodo. Esses íons são provenientes da dissociação iônica ou ionização de compostos ácidos, básicos ou salinos em água.

A condução eletrolítica proporciona reações químicas de oxi-redução na superfície dos eletrodos, gerando além dos íons coagulantes (Al^{3+} ou Fe^{3+}), gases (H_2 e O_2) provenientes da dissociação eletrolítica da água. Quando do emprego de cloreto de sódio como eletrólito devemos considerar a presença de cloro gerado eletroquimicamente (a partir dos íons cloreto), o qual atua na desinfecção das águas residuais (WONG et al., 2002).

3.5.4 Efeito do pH

O pH é outro fator que influencia no desempenho do processo eletroquímico, sendo aplicado como um parâmetro de avaliação em todo o processo de tratamento de águas residuais (APHA, 1998).

Dependendo do pH do meio reacional, podem estar presentes diferentes espécies iônicas do agente coagulante. No caso do ferro, dependendo do pH do meio aquoso, além da molécula de hidróxido de ferro (III), a qual apresenta como característica uma baixa solubilidade, podem encontrar-se presentes complexos hidroxipoliméricos, como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$. Estes compostos de hidróxidos/polihidróxidos/polihidroximetálicos apresentam elevada afinidade por partículas dispersas, assim como íons de carga oposta para formar a coagulação (MOLLAH, 2004).

A eletrocoagulação apresenta como uma de suas principais vantagens a capacidade de correção do pH do efluente no meio reacional, independente deste encontrar-se ácido ou básico. Em sistemas ácidos ($\text{pH} < 7,0$), o pH tende a aumentar em decorrência da redução dos íons H^+ a hidrogênio (H_2) no cátodo. Outras reações também participam deste equilíbrio, como a hidrólise da água proporcionada pelos íons ferro (Fe^{3+}) ou alumínio (Al^{3+}) lixiviados dos eletrodos, formação de oxigênio no ânodo e de outros hidróxidos insolúveis ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) em solução (CHEN, 2004).

3.5.5 Efeito da Temperatura

A temperatura apresenta efeitos distintos em relação à eletrocoagulação. Para Chen, (2004), a temperatura atua positivamente em relação ao processo eletrolítico. A elevação da temperatura proporciona um aumento da energia cinética média dos íons e uma diminuição da viscosidade do solvente, permitindo aos íons mover-se com maior velocidade, melhorando a condutividade elétrica do meio e, conseqüentemente, diminuindo o consumo de energia (CHEN, 2004).

No entanto, de acordo com Daneshvar et al., (2004) *apud* Geraldino, (2014), a eficiência da remoção poderá diminuir para temperaturas acima de 27°C, devido à formação de flocos indesejados e aumento da solubilidade dos precipitados.

3.5.6 Material dos eletrodos

Segundo Kumar et al. (2004) no tratamento eletroquímico, o material dos eletrodos é um dos parâmetros que devem ser considerados, pois influenciam diretamente na eficiência do processo. Atualmente o ferro e o alumínio são os mais utilizados em função de apresentarem um baixo custo e serem facilmente acessíveis em forma de placas.

O ferro em função de ser um material mais barato e por apresentar uma cor residual (verde: vinculada aos íons Fe^{2+} ou amarela: vinculada aos íons Fe^{3+}) no efluente tratado é mais indicado para o tratamento de águas residuais, já o alumínio, por não gerar cor residual é mais indicado para o tratamento de água potável (SHEN et al., 2003; FERREIRA, 2006).

3.5.7 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação

As principais vantagens da eletrocoagulação de acordo com Crespilho e Rezende (2004) e Mollah et al., (2004), são:

- Os sistemas não necessitam do uso de agentes coagulantes químicos externos e micro-organismos para o tratamento de efluentes;
- Utiliza equipamentos simples e de fácil operação, onde a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- A escolha ideal do material do eletrodo e das condições da solução permite obter ótimos resultados para tratamentos de separação;

- Possui um controle maior na liberação do agente coagulante, quando comparado com os métodos físico-químicos convencionais;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- A formação de bolhas de gás geradas durante a eletrólise proporciona uma remoção mais eficiente por flotação;
- O lodo formado no processo tem uma textura espumosa e concentra baixa umidade, o que reduz o tempo de desidratação em processo de secagem;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não requer dispositivos adicionais, o que gera uma menor manutenção;
- O cloreto de sódio (NaCl) pode ser utilizado para aumentar a condutividade do efluente e diminuir a carga elétrica aplicada, além disto, proporciona a desinfecção do resíduo pela formação de cloro;
- Alterando a densidade de corrente dá-se a possibilidade de alterar a concentração do gás no meio, favorecendo a flotação.

De acordo com Mollah et al. (2001) e Avsar et al. (2007), as técnicas eletrolíticas também apresentam desvantagens no seu processo, tais como:

- O consumo da eletricidade pode ser elevado em alguns lugares ficando inviável o processo;
- No catodo pode ser gerada uma película de óxido impermeável proporcionando à passivação do eletrodo e a perda de eficiência da unidade de EC;
- Os eletrodos de sacrifício (cátodo) são dissolvidos nas águas residuárias devido à oxidação das placas, gerando corrosão das mesmas, sendo necessário substituí-las regularmente;

Cabe salientar os inúmeros trabalhos observados na literatura científica, empregando o tratamento em fluxo contínuo, o qual se apresenta na maioria das vezes como a forma mais apropriada de tratamento primário, principalmente para as indústrias de alimentos com geração de elevados volumes de efluentes.

Rangel et al. (2013 e 2014), realizaram estudos de remoção de matéria orgânica de emulsões óleo-água por eletrocoagulação, com o objetivo de determinar as espécies iônicas mais estáveis, em diferentes condições de pH e concentração de alumínio, de modo a identificar os possíveis mecanismos de remoção, bem como a redução da DQO.

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

Bensadok et al., (2011) aplicaram a eletrocoagulação, em um reator batelada, para o tratamento de efluentes sintéticos de leite (4 g/L de leite em pó e pH inicial entre 4 a 11) com eletrodos de alumínio e titânio (dimensões = $30 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) e distância entre eletrodos de 2 cm. Os autores obtiveram eficiências de remoções de 80,3% e 96,4% de DQO e turbidez, respectivamente, para o pH inicial do efluente igual a 6,6 com um tempo operacional de 2 min utilizando eletrodos de alumínio no ânodo e no cátodo.

3.5.8 Disposição final do lodo

No tratamento e a disposição final do lodo podem representar até 60% do custo operacional de uma ETE (VON SPERLING, 1986). Geralmente para o destino final do lodo são utilizados os aterros sanitários, no entanto, alguns estudos relatam sua aplicação como insumo agrícola. Embora esse resíduo represente em média 1% a 2% do volume total do efluente tratado, seu gerenciamento é bastante complexo e tem custos bastantes elevados (ANDREOLI *apud* MAZIVIERO, 2011).

De acordo com os critérios de classificação de resíduos sólidos da NBR 10004/ 2004, o lodo desidratado é um resíduo não perigoso, mas não é possível definir se esse material é inerte ou não, devido à falta de avaliação de seus constituintes que podem ser solubilizados no que se refere às concentrações do material dos eletrodos utilizados no processo, como o alumínio e o ferro. De acordo com a resolução CONAMA nº375/2006, uma avaliação mais adequada do lodo é necessária, pois há a possibilidade de uso do lodo desidratado na agricultura com fertilizante (BRASIL, 2006).

Drogui et al. (2008), relata que o lodo desidratado de várias agroindústrias (bebidas, abatedouros, processamento de cereais) mostrou-se com elevadas concentrações de ferro, com média de 270 g/kg ; fósforo (6.920 mg/kg) e de carbono (39 %), além de baixas concentrações de nitrogênio (3,27 %) e enxofre (0,37 %). A grande quantidade de ferro é devido ao material utilizado na confecção dos eletrodos.

Outra aplicação possível seria com fonte de energia para fornalhas de caldeiras devido ao seu elevado poder calorífico. Kushwaha (2010) constatou para o lodo e do material flotado gerados durante a aplicação da EC em um efluente artificial de laticínio valores de poder calorífico de 17,72 MJ/kg e 18,73 MJ/kg, respectivamente, valores estes atrativos no que se refere a este tipo de aplicação.

3.6. Processos Avançados De Tratamento De Efluentes

Os processos oxidativos avançados (POA's) são técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas que são capazes de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica e que têm atraído enormes interesses tanto para as áreas científicas como para as áreas industriais, principalmente para efluentes onde os processos convencionais de tratamento não apresentam elevada eficiência.

Os POA são muito eficientes e baseiam-se na formação de radical hidroxila, o qual possui um enorme poder oxidativo e consegue obter taxas satisfatórias de mineralização da matéria orgânica, desde que sejam utilizadas condições ótimas de reação (KUSIC, KOPRIVANAC, 2011). A remoção dos contaminantes nesse processo se dá através de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes e envolvem a geração de radicais hidroxila (HO^{\bullet}) (TARR, 2003). Nesses processos, os radicais hidroxila, cujo potencial de redução é muito elevado, ficando atrás somente do flúor (Tabela 1) atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação oxidativa de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos (BOTTREL, 2012, RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). Na etapa de oxidação os compostos orgânicos são mineralizados a dióxido de carbono (CO_2), água e ânions inorgânico.

Tabela 1. Poder oxidativo de algumas espécies oxidantes

Agente oxidante	Reação de oxidação	E ₀ (V)
Oxigênio	$O_2 + 4 H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	1,229
Hipoclorito	$HOCl + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1,495
Permanganato	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	1,776
Ozônio	$O_3 + 2 H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2,07
Radical hidroxila	$HO^\cdot + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2,8
Flúor	$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	2,866

Fonte: Trends in Hazardous Materials Research. Edward c. Booking (2006).

Segundo Queiroz et al., 2011 *apud* Adário (2014) e Sottoriva, (2002) o uso de POAs é conveniente pois promove a destruição dos agentes contaminante em fase aquosa e não apenas o deslocamento de seus poluentes para um outro meio, como ocorre nos processos de adsorção, coagulação e floculação. Os produtos finais desejáveis ao final do processo são o gás carbônico, água, íons inorgânicos e, na maioria das vezes, subprodutos com menor toxicidade.

Neste contexto, esses processos são limpos e não seletivos, e degradam compostos orgânicos na fase aquosa, em fase gasosa ou em uma matriz sólida (SOUSA, 2010 *apud* RODRIGUES 2014).

De acordo com Sarria et al., (2002) e Benazzi, (2013), os processos oxidativos avançados (POA) podem ser utilizados como um pré-tratamento de resíduos industriais, aumentando assim a biodegradabilidade dos efluentes que contêm compostos recalcitrantes ou inibidores. Este tratamento pode ser justificado se os compostos intermediários forem facilmente degradados em um tratamento biológico.

4. PROCESSO ELETRO-FENTON – EF

O processo Eletro-Fenton, consiste em um Processo Oxidativo Avançado, onde a geração do agente oxidante, o radical hidroxila ($^{\cdot}OH$), se manifesta em um ambiente eletroquímico, utilizando eletrodos metálicos e tensão elevada (BRILLAS et al., 2009; PANIZZA, e CERISOLA, 2009; PANIZZA e OTURAN, 2011, SOUZA., 2015).

No sistema eletro-Fenton, a geração do radical hidroxila pode ser induzida de 4 formas distintas (TING et al., 2008; SALVADOR 2011):

- (i) O H_2O_2 pode ser aplicado externamente, enquanto um ânodo de sacrifício ferro é utilizado como fonte de Fe^{2+} ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$);
- (ii) O Fe^{2+} e o H_2O_2 são gerados eletroquimicamente usando um ânodo de sacrifício de ferro ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) e um cátodo na presença de oxigênio para gerar o H_2O_2 ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$);
- (iii) O Fe^{2+} é aplicado externamente, enquanto o H_2O_2 é gerado por um cátodo na presença de oxigênio ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$);
- (iv) O reagente Fenton é utilizado para produzir radicais hidroxilas, enquanto o Fe^{2+} é recuperado através da redução do Fe^{3+} sobre o cátodo ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

As possíveis reações presentes em processo Eletro-Fenton com e sem a introdução de agentes externos são ilustradas a seguir (BRILLAS et al., 2015; JAAFARZADEH et al., 2016).



Considerando as reações ocorridas no cátodo (reações 2, 3 e 4), observa-se que a concentração de oxigênio dissolvido é um fator essencial na eficiência do processo eletro-Fenton.

Embora o processo de degradação se dê de forma mais lenta, em relação aos processos Fenton convencionais, o processo eletro-Fenton se sustenta por mais tempo, graças à contínua geração de peróxido (reação 4).

Em relação ao processo oxidativo no sistema eletro-fento, o mesmo pode se manifestar de forma direta ou indireta.

Na eletro-oxidação direta, quem atua como agente oxidante, promovendo a oxidação, é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que em função de seu elevado poder oxidante ($E^0=2,8 \text{ V}$, MORADI et

al.,2015; BABUPONNUSAMI et al.,2014) tende a proporcionar, de forma não seletiva, a completa mineralização dos poluentes orgânicas. Na eletro-oxidação indireta, quem atua como agente oxidante é o cloro (Cl_2) e o hipoclorito (ClO^-) produzidos no anodo, quando do emprego de soluções salinas, mediante oxidação dos íons cloreto (Cl^-). Mesmo apresentando menores potenciais de oxidação ($E^0_{\text{Cl}_2}=1,4\text{V}$, $E^0_{\text{ClO}^-}=1,5\text{V}$) em relação ao radical hidroxila, ambos os compostos contribuem de forma eficiente na destruição oxidativa dos poluentes orgânicos (SIMOND et al., 1997; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

Também pode contribuir para a geração dos radicais hidroxila as placas de ferro metálico empregadas como eletrodos no processo eletrolítico. Neste último caso gerando um sistema heterogêneo, uma vez que o precursor da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é um sólido. Considerando que o processo de decomposição do peróxido em radicais hidroxila se dá por uma reação redox, mais especificamente mediante o consumo de elétrons, a eletrocoagulação, sendo um processo eletroquímico, deve favorecer tal mecanismo.

Concomitantemente com a geração dos radicais hidroxilas, resultantes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, o ferro metálico (Fe^0) e os íons ferrosos ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$) são oxidados a íons ferro III, os quais ao hidrolisarem a água geram o hidróxido de ferro (III), que pela sua baixa solubilidade tende a precipitar, gerando os coágulos, que ao decantarem formarão o lodo, que necessita de um processo de separação adicional para sua remoção do meio (MORADI et al., 2015; M. AHMADI et al., 2016)

Neste contexto, o processo Eletro-Fenton caracteriza-se como uma combinação de dois mecanismos, um de coagulação e outro de oxidação que ocorrem simultaneamente na célula eletroquímica.

Neste contexto, o processo Eletro-Fenton tem se destacado nos últimos anos como uma alternativa de degradação de contaminantes em efluentes, com inúmeros trabalhos relatados na literatura, em diferentes áreas do saber, com os mais variados poluentes, tais como: corantes têxteis (BRILLAS, 2009), metais pesados (OMIDINASAB et al., 2016), remoção de ácidos orgânicos (PRASAD e SANDHWAR, 2017; BRILLAS et al., 2015), tratamento de águas residuais (ZHANG et al., 2016), incineração a frio de celulose (OTURAN et al., 2017), mineralização de antibiótico (OTURAN et al., 2016) e efluentes lácteos (NIKSERESHT e DAVARNEJAD, 2016).

Em relação ao processo Eletro-Fenton, algumas variáveis devem ser consideradas, uma vez que as mesmas interferem diretamente em sua eficiência.

- *pH*: A faixa de pH ótima para reação ocorre entre 3 e 6. Tanto o H_2O_2 quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido. Em pH alcalino, o H_2O_2 é instável podendo ser decomposto em oxigênio e água. O pH maior que 6 afeta a especiação do ferro ocorrendo a desativação do catalisador ferroso, com a formação de complexos de hidróxidos férricos, podendo levar a precipitação de espécies de Fe^{3+} reduzindo a quantidade de catalisador disponível.
- *Concentração de Fe^{2+}* : Na ausência de ferro não há evidência da formação de radicais hidroxila. Existe uma dosagem ótima característica do sistema Fenton que depende do tipo de efluente a ser tratado, esta dosagem deve ser determinada, pois estudos indicam que a concentração de Fe^{2+} apresenta um efeito no tempo de reação, afetando os custos do processo.
- *Temperatura de Reação*: O desempenho da reação de Fenton melhora com o aumento da temperatura. A maioria das aplicações comerciais do reagente Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40 °C.
- *Concentração de H_2O_2* : Devido a não seletividade dos radicais hidroxilas para oxidar a matéria orgânica, é importante avaliar a reação para cada efluente a ser tratado. Pode ocorrer a formação de intermediários resistentes à oxidações posteriores ou mesmo indesejáveis, necessitando de dosagens mais elevadas de peróxido de hidrogênio para completar a oxidação.
- *Tempo de Reação*: O tempo de reação dependerá de outras variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. O término da oxidação depende da relação entre H_2O_2 e substrato, a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura.
- *Relação H_2O_2/Fe^{2+}* : O reagente Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação H_2O_2/Fe^{2+} . Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação H_2O_2/Fe^{2+} contrária, o tratamento tem efeito de oxidação química. A definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente (ALVES, 2004; BIGDA, 1995; CARISSIMI, 2001; CAVALCANTE, 2005; LANGE et al. 2006; GUERRA et al., 2010; SIMANTIRAKI et al., 2013; ROCHA, 2104).

5. MATERIAL E MÉTODOS

Neste item serão apresentadas as metodologias referentes ao tratamento convencional e por eletrocoagulação (modo batelada e contínuo) do efluente sintético e real de laticínio, bem como das análises realizadas. Em relação ao tratamento de eletrocoagulação, serão apresentadas metodologias de cálculo de desgaste do eletrodo, tempo de desgaste do eletrodo, consumo de energia elétrica e cálculo do custo de operação do sistema.

5.1. Coagulação química tradicional

Os ensaios foram realizados empregando 2L de efluente sintético, contendo leite em pó integral na concentração de 2 g.L⁻¹, nas quais o leite em pó utilizado apresenta as seguintes características nutricionais, conforme a tabela 2.

Tabela 2. Informações nutricionais do leite em pó utilizado para a elaboração do efluente sintético utilizado para a realização dos experimentos.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL		
	Quantidade por porção	%VD(*)
Valor energético	129 kcal = 542kJ	6
Carboidratos	10g	3
Proteínas	6,6g	9
Gorduras totais	7,0g	13
Gorduras saturadas	3,7g	17
Gorduras trans	0	**
Fibra alimentar	0	0
Sódio	100mg	4
Cálcio	223mg	22

Fonte: Conforme descrito na embalagem do produto (2016)

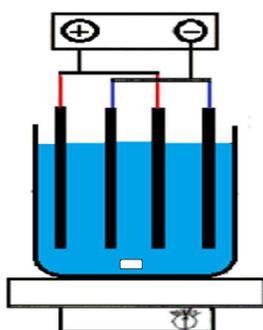
Foram realizados testes independentes, empregando entre 400 e 700 mg.L⁻¹ de cloreto férrico (10%) como agente coagulante.

Como critério de avaliação foi utilizado a análise visual, considerando a separação das fases por floculação e/ou flotação, além de avaliação da eficiência do tratamento por meio das análises de cor, turbidez, DQO, COT, sólidos totais (ST) e nitrogênio total (N_{total}) do efluente líquido. Como o coagulante apresenta um pH ótimo de floculação, os ensaios foram conduzidos empregando para o efluente sintético um pH inicial de 7.

5.2. Eletrocoagulação

Os testes de eletrocoagulação foram realizados em modos batelada e contínuo. Para o ensaio de eletrocoagulação, modo em batelada, foi utilizado um Becker de dois litros com suporte para dois pares de eletrodos de ferro, cada eletrodo de ferro contia uma dimensão de 12 x 0,2 x 5 cm nos quais eram ligado por fios de cobre envolvidos por uma película plástica, com ajuste de distância entre eletrodos, o ajuste da distancia das paredes laterais do Becker eram de um centímetro e distancia do fundo do Becker eram mantidos em torno de um centímetro, os mesmos eram colocados sobre um agitador magnético, para que o mesmo mantivesse o efluente sobre agitação, com o auxilio de uma barra magnética (peixinho) colocado no interior do Becker conforme a Figura 2.

Figura 2. Diagrama esquemático da célula de eletrocoagulação



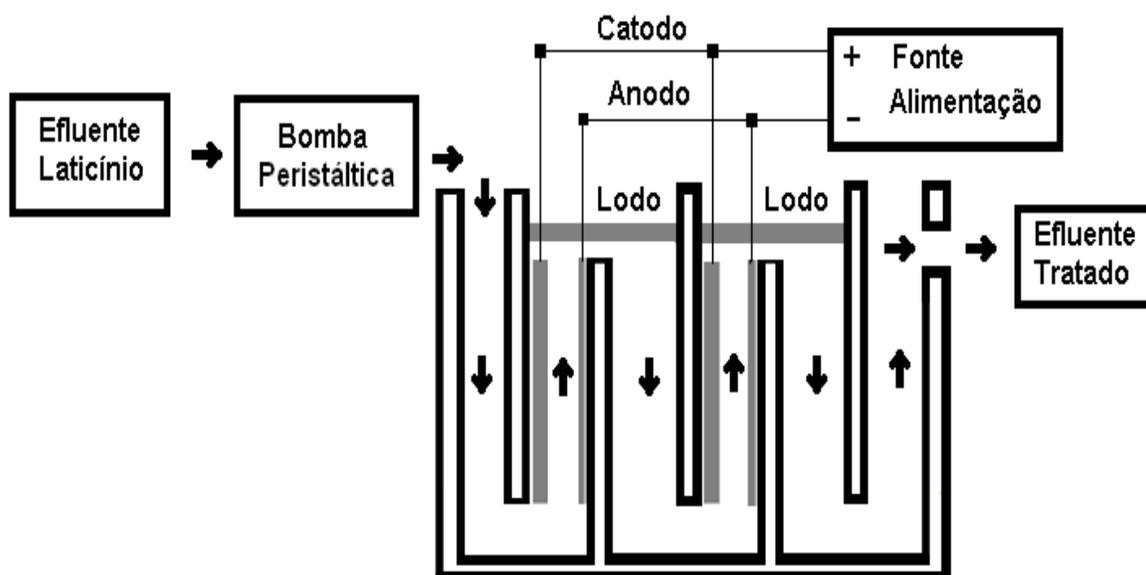
Fonte: o autor, 2017

O parâmetro reacional avaliados foi a amperagem (A) (1, 2 e 3 A), mantendo fixas a distância entre os eletrodos (2 cm), condutividade ($1500 \mu\text{Scm}^{-1}$) e o pH inicial de 7. A eficiência do processo de eletrocoagulação foi avaliada empregando como resposta a remoção de cor, turbidez, DQO, COT e nitrogênio, bem como as características do lodo gerado (volume e densidade) e os custos de cada processo.

Posteriormente foram realizados ensaios de eletrocoagulação em fluxo contínuo, os quais foram conduzidos em uma célula de eletrocoagulação de vidro. A célula possui capacidade de volume útil total de 2 litros, com suportes para dois pares de eletrodos de ferro (com ajuste da distância entre eletrodos), que foram acoplados em paralelo, utilizando fios de cobre, a uma fonte de corrente contínua com ajustes da amperagem (MIT DC POWER SUPPLY MS 3005). Para os

ajustes das vazões do efluente a ser tratado no reator foi utilizado uma bomba peristáltica (MASTER FLEX L/S, modelo 7518-10). A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático do reator de eletrocoagulação utilizado neste trabalho.

Figura 3. Diagrama esquemático do reator de eletrocoagulação



Fonte: Benazzi (2013)

Nesta etapa foram avaliados os efeitos da distância entre eletrodos (DE) (1, 2 e 3 cm), a amperagem (1, 2 e 3 A) e os tempos de residência hidráulica (TRH) (15, 30 e 45min). Para acompanhar a eficiência do processo foram retiradas de alíquotas de amostras do efluente a cada 5 min durante 1h. As respostas acompanhadas foram a remoção de cor, turbidez, DQO, COT, N_{total} e sólidos totais (ST). Acompanhou-se ainda a evolução do pH, condutividade, densidade de corrente, e concentração de ferro. Também foi realizado o cálculo do consumo e o custo de energia empregados no processo.

Para cada ensaio, preparou-se o efluente sintético com 2g de leite em pó em um litro de água antes do início de cada tratamento, ajustando-se a temperatura inicial em 20°C e o pH inicial em 7, ficando o mais próximo das características do efluente real da indústria de laticínio.

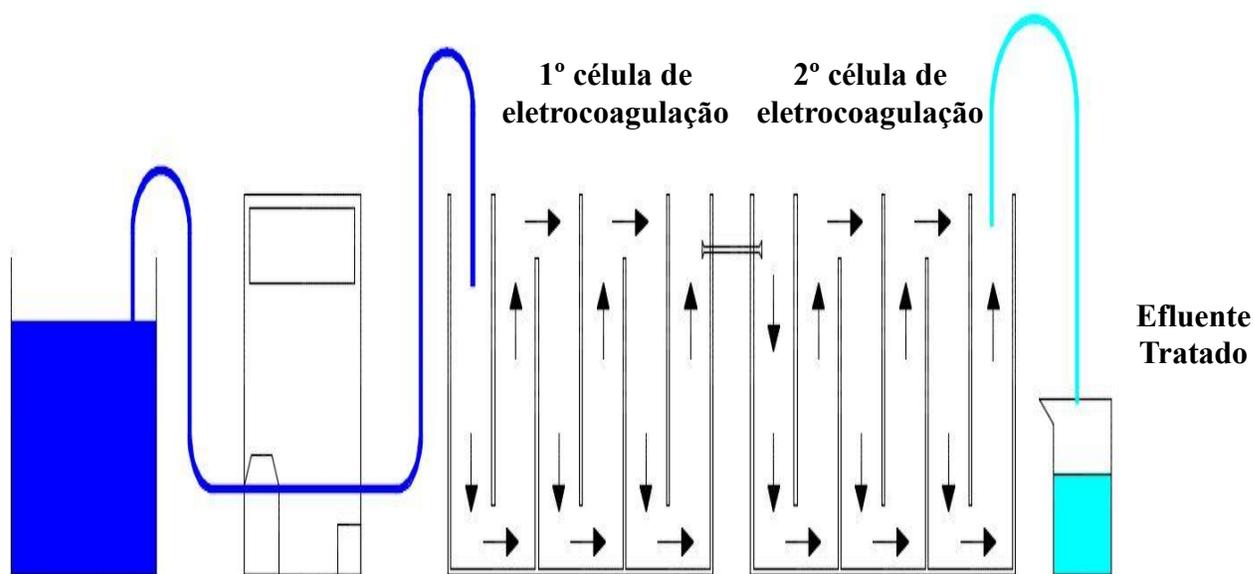
5.3. Tratamento de eletrocoagulação assistido por peróxido de hidrogênio

Nesta etapa avaliou-se a adição de peróxido de hidrogênio ao sistema operacional de eletrocoagulação em fluxo contínuo. O peróxido de hidrogênio foi adicionado a duas amostras distintas, uma correspondente ao efluente bruto e outra ao efluente já submetido a uma etapa de tratamento somente com a eletrocoagulação. A concentração de peróxido de hidrogênio avaliada neste estudo foi de até 33 mg.L^{-1} . Este valor teve como referência os estudos realizados por Benazzi, 2013 e Bortoluzzi 2016, onde os mesmos utilizaram peróxido de hidrogênio para aumentar a taxa de remoção de matéria orgânica solúvel dos seus efluentes analisados.

Para ambos os ensaios a vazão empregada foi de 230 mL/min , com uma concentração de peróxido de hidrogênio de 33 mL.L^{-1} . As condições operacionais utilizadas para ambos os tratamentos de eletrocoagulação foram de 2A , $DE = 2 \text{ cm}$ e $TRH = 30 \text{ min}$, $\text{pH } 7$ e condutividade de $2.000 \mu\text{s}$. A avaliação do processo foi acompanhada pelas análises de Cor, Turbidez, DQO, COT, e Nitrogênio Total.

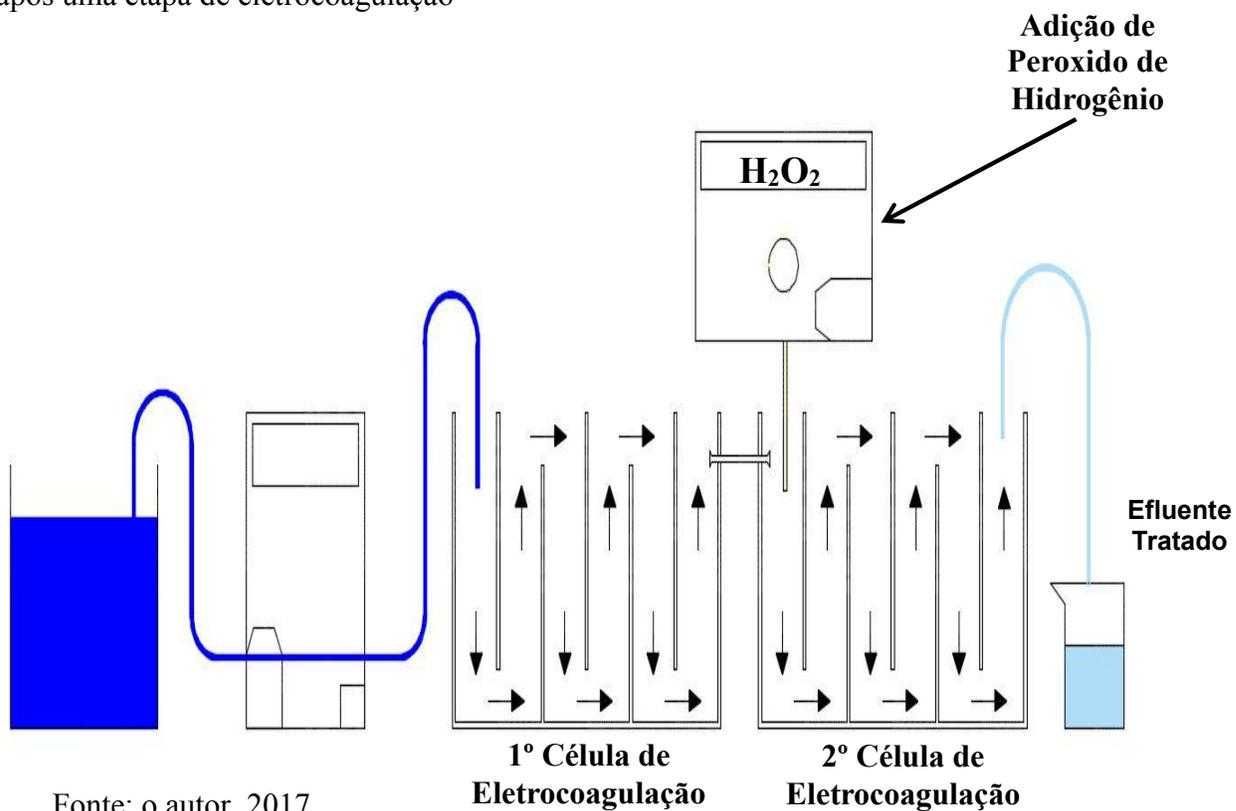
O peróxido de hidrogênio foi adicionado em 2 momentos distintos, um no efluente bruto sintético, o qual após uma etapa de homogeneização, foi submetido a uma etapa de eletrocoagulação/eletrooxidação (Figura 4). Para a outra condição, o peróxido foi adicionado no decorrer do ensaio, ou seja, após uma etapa de eletrocoagulação se fez a adição do peróxido de hidrogênio ao efluente previamente tratado, sendo este, após uma etapa de homogeneização, submetido a uma nova etapa de eletrocoagulação/eletrooxidação, como se fosse um processo em série, com um tratamento físico-químico no primeiro estágio (eletrocoagulação) e um oxidativo no segundo estágio (eletrooxidação) (Figura 5).

Figura 4. Tratamento com eletrocoagulação em fluxo contínuo com efluente sintético bruto contaminado com peróxido



Fonte: o autor, 2017

Figura 5. Tratamento eletroquímico em fluxo contínuo com adição do Peroxido de hidrogênio após uma etapa de eletrocoagulação



Fonte: o autor, 2017

5.4 Determinações analíticas

As análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005).

5.4.1 Cor aparente

A cor aparente é consequência de substâncias dissolvidas presentes na amostra. Para a determinação da cor aparente foi utilizado um colorímetro da marca HACH, (modelo DR870 programa 19) onde o resultado é dado em Pt mg.L⁻¹. Quando os valores ultrapassavam o limite de leitura do aparelho as amostras eram diluídas com água deionizada.

5.4.2 Turbidez

Na determinação da turbidez utilizou-se um colorímetro da marca HACH, (modelo DR 870 programa 95) onde resultado era expresso em UNT - Unidade de Turbidez Nefelométrica, também quando necessário foram realizadas diluições. O método baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra sob condições definidas e a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão, sob as mesmas condições.

5.4.3 Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT determinam o carbono organicamente ligado. A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (0,45 µm) e diluída a 25 mL com água destilada. Posteriormente, analisada por um equipamento analisador de COT (SHIMADZU, TOC- TOC-VCSH). As determinações foram realizadas por oxidação catalítica a alta temperatura (680°C). O teor de COT foi determinado pela diferença entre as concentrações de carbono total e carbono inorgânico. Os resultados foram expressos em mg.L⁻¹.

5.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio utilizado na oxidação química da matéria inorgânica e orgânica presentes nas águas residuais. O método utilizado o colorimétrico em microescala (5220D, APHA, 1992), que emprega como reagentes as soluções padrão de ftalato ácido de potássio, solução ácida (Ag₂SO₄ em H₂SO₄

concentrado) e solução digestora (composta de $K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ e H_2SO_4 diluídos em água). O método consiste na redução do cromo (Cr^{6+} a Cr^{3+}) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. A digestão das amostras foi conduzida em um termorreator (DRY BLOCK MA 4004, MARCONI) a $150\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. Após resfriamento das amostras, as leituras foram realizadas em colorímetro digital (HACH, DR870) previamente calibrado com soluções padrão de ftalato ácido de potássio. Os resultados foram expressos em $mg.L^{-1}$.

5.3.5 Nitrogênio Total (N_{total})

Para a análise de N_{total} as amostras foram preparadas a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) e diluída a 25 mL com água destilada. Posteriormente, analisada por um equipamento analisador de N_{total} (SHIMADZU, TOC- TOC-VCSH). As determinações foram realizadas por oxidação catalítica a alta temperatura (720°C). Os resultados foram expressos em $mg.L^{-1}$.

5.3.6 Sólidos Totais (ST)

As análises dos teores de sólidos foram realizadas através do método gravimétrico e os resultados expressos em $mg.L^{-1}$. Foram adicionados 100 mL da amostra em uma cápsula de porcelana e submetida evaporação do líquido em banho-maria (aproximadamente 6 horas). Após esta evaporação, foi colocada em estufa (MARCONI) à $105 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, até obter massa constante. Os sólidos totais foram obtidos por meio da Equação 14.

$$ST = \frac{(P_2 - P_1) \times 100}{V_a}$$

14

Onde:

P_2 = massa inicial da amostra

P_1 = massa final da amostra

V_a = volume da amostra

5.3.7 pH

O pH foi medido diretamente na amostra, em pHmetro digital de bancada (pH LAB 827, Metrohm), previamente calibrado com padrões adequados, em temperatura ambiente.

5.3.8 Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas diretamente nas amostras, em temperatura ambiente, utilizando um condutivímetro digital (WTW modelo LF 191). Os resultados foram expressos em μScm^{-1} .

5.3.9 Concentração de ferro

O teor de ferro nas amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica (LS AAS), modelo AA55, com lâmpadas de cátodo oco. Para isso, 150 mL de amostra foram adicionados em um Becker junto com 11,5 mL de ácido nítrico (HNO_3) P.A. A amostra foi aquecida em uma chapa de aquecimento por 1 hora. Após constatar-se a completa solubilização da amostra a solução obtida da digestão foi transferida para um balão de 50 mL e aferida até sua marca. A quantificação do teor de ferro foi conduzida empregando o método de calibração com padrões externos. Os resultados foram expressos em mg.L^{-1} .

5.3.10- Teste de Determinação de Carbonila

Em um tubo de ensaio, misturar 4 gotas da amostra com 1 ml do reagente 2,4 – dinitrofenilhidrazina. Agitar vigorosamente. A presença de grupos carbonila é indicada pelo aparecimento de um precipitado, **2,4- DINITROFENILHIDRAZONA**.

5.3.11- Teste de Determinação de aldeídos (Reação com base de SCHIFF)

Em um tubo de ensaio, colocar 5 gotas de amostra e adicionar 3 gotas do reagente de Schiff. Agitar suavemente. A presença de grupos aldeídos é indicada pelo aparecimento de uma coloração que varia do púrpura ao violáceo. Uma coloração rósea indica teste negativo.

5.4 Custos operacionais

5.4.1 Cálculo do desgaste do eletrodo

O desgaste do eletrodo no processo de formação eletroquímica do agente coagulante (CERQUEIRA, 2006) está diretamente relacionado com o consumo de elétrons, cuja geração está diretamente relacionada com as leis de Faraday, permitindo por meio da Equação 15 calcular a quantidade de eletrodo consumida.

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z}$$

15

Sendo:

m_{el} = quantidade máxima do eletrodo consumida (g).

i = corrente aplicada (A).

t = tempo de aplicação da corrente (s).

M = massa molar do elemento predominante no eletrodo (g.mol^{-1}).

z = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo.

F = constante de Faraday, 96.500 (C.mol^{-1}).

5.4.2 Tempo de desgaste do eletrodo

Para obter o peso real dos eletrodos, sem a presença de resíduos provenientes do processo de eletrólise, realizou-se uma limpeza usando ácido fosfórico 1 molar. Após a lavagem os eletrodos foram secos com ar comprimido e posteriormente pesados em uma balança de precisão.

Segundo Wiendl (1998), o tempo de desgaste do eletrodo pode ser calculado pela Equação 16:

$$t = \frac{M_0}{\alpha.i}$$

16

Sendo:

t = tempo de desgaste do eletrodo (h).

M_0 = massa inicial da colmeia, em (g).

α = equivalente eletroquímico do material do eletrodo (1.040), em (g/A.h).

i = corrente aplicada, em (A).

A massa molar do ferro é 56 g/mol e o número de oxidação 2.

5.4.3 Consumo de energia elétrica

Para determinar o consumo de energia elétrica em W.h/m³, utilizou-se os valores de corrente elétrica que apresentaram a melhor eficiência na redução dos parâmetros analisados. Portanto, para este cálculo adotou-se o valor para a amperagem de 2A e para a voltagem de 6,7V, sendo a média observada durante o processo.

Segundo Kobya et al. (2006), o consumo de energia elétrica em um sistema de eletrocoagulação pode ser expresso com a seguinte Equação 17:

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V}$$

17

Sendo:

C_{energia} = consumo de energia, em (W.h/m³).

U = tensão elétrica aplicada no sistema, em (V).

i = corrente elétrica aplicada, em (A).

t = tempo de aplicação da corrente, em (h).

V = volume de efluente tratado, em (m³).

5.4.5 Cálculo do custo de operação do sistema

Segundo Donini et al. (1994) e Kobya et al. (2006), os custos do material do eletrodo e da energia elétrica correspondem a maior parte do custo operacional de um sistema de eletrocoagulação, e pode ser calculado empregando a Equação 18:

$$C_{\text{operação}} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{energia}}$$

18

Sendo:

$C_{\text{operação}}$ = Custo de operação, R\$/m³ efluente

a = Custo de energia, R\$/kWh

C energia = Consumo de energia, kW.h/m³ efluente

b = custo mássico da placa, R\$/kg eletrodo

C eletrodo = consumo do eletrodo, kg/m³ efluente

O custo da energia elétrica adotado, de acordo com a Companhia do Rio Grande do Sul de Energia (RGE), foi de R\$ 0,511620 (valor do kWh + impostos) para classe industrial convencional, seguindo a Resolução ANEEL n° 1.565 de 9 de julho de 2013. O custo mássico do eletrodo foi determinado com base no peso estimado da placa (108,8g), e considerando o kg do aço direto da fundição (R\$ 3,30) e do retalho do aço obtidos em metalúrgica (R\$ 0,25).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas do presente trabalho, tais como: caracterização do efluente sintético, tratamento físico-químico convencional versus eletrocoagulação, sólidos sedimentáveis e desidratados, variação do pH, tratamento do efluente sintético de laticínio por eletrocoagulação o em modo contínuo;

6.1 Caracterização do efluente sintético

Para a obtenção do efluente sintético, foi utilizado uma solução aquosa diluída de leite em pó integral comercial (marca Elegê) na concentração de 2g.L^{-1} (LEAL et al., 2006), e para ajustar a condutividade foi empregado é o cloreto de sódio (NaCl), que eleva a condutividade do meio e não apresenta os efeitos adversos de passivação. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização do efluente sintético, os quais serão empregados como referência para avaliar a eficiência do processo.

Tabela 3. Caracterização do efluente sintético utilizado para o desenvolvimento dos testes

Efluente Sintético	Parâmetros						
	Cor (PtmgL ⁻¹)	Turbidez (NTU)	COT (mgL ⁻¹)	DQO (O ₂ mgL ⁻¹)	N _{total} (mgL ⁻¹)	pH	Condutividade (μS.cm ⁻¹)
	12.700	1.700	1.281	544,7	109,7	7,0	1.500

Fonte: O Autor, 2017

6.2 Tratamento Convencional versus eletrocoagulação

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

6.3. Tratamento Convencional

Para a coagulação convencional utilizou-se 2L de efluente sintético. O coagulante estudado foi o cloreto férrico em solução a 10% (m/v). A otimização desta etapa foi acompanhada utilizando diferentes concentrações do coagulante em função da remoção de DQO, turbidez, Cor, COT e Ntotal, apresentados na Tabela 4.

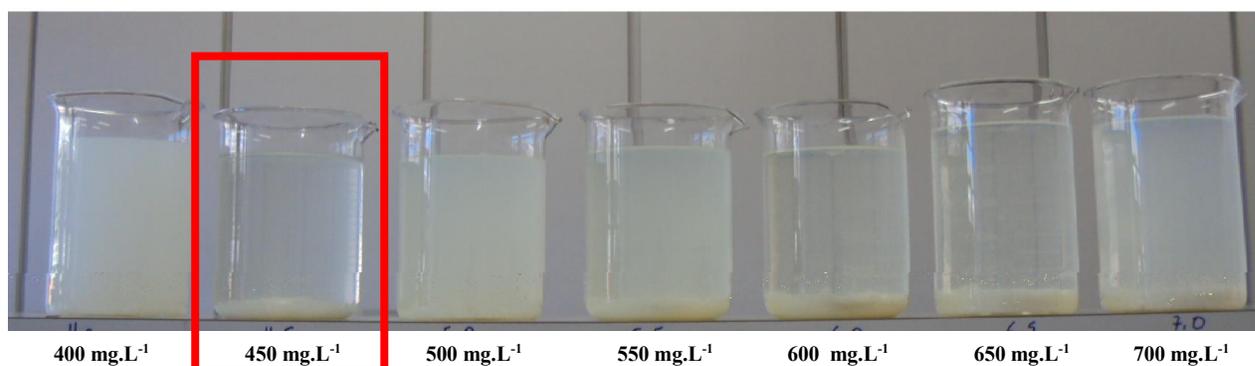
Tabela 4. Resultados dos parâmetros analisados com a adição do agente coagulante

Dosagem de Coagulante (mg.L ⁻¹)	Parâmetros Analisados											
	DQO		Turbidez		Cor		COT		Ntotal		pH	
	(O ₂ mg.L ⁻¹)	%	(NTU) **	%	(Ptmg.L ⁻¹)	%	(mg.L ⁻¹)	%	(mg.L ⁻¹)	%	Inicial	Final
EB*	544,7	-	1.700	-	12.700	-	1.281	-	109,7	-	-	-
400	107,3	80,3	446	73,8	280	97,8	362,4	71,7	16,4	85,1	6,0	6,0
450	106,8	80,4	29	98,3	18	99,9	346,3	73,0	14,7	86,6	6,0	6,0
500	116,8	78,6	55	96,8	33	99,7	354,3	72,3	18,6	83,0	6,0	6,0
550	107,1	80,3	41	97,6	20	99,8	351,5	72,6	14,3	87,0	6,0	5,9
600	109,1	80,0	29	98,3	35	99,7	378,5	70,5	16,3	85,1	6,0	6,0
650	111,9	79,5	32	98,1	35	99,7	390,3	69,5	15,7	85,7	6,0	5,9
700	107,8	80,2	33	98,1	50	99,6	347,4	72,9	17,9	83,7	6,0	5,9

Fonte: O Autor, 2017 *EB = Efluente Bruto **NTU – Unidades Nefelométricas.

Na faixa de concentração estudada, com exceção do ensaio com 400 mg.L⁻¹, para a cor, todas as demais condições avaliadas apresentaram uma boa eficiência de remoção para os parâmetros acompanhados, com remoções superiores a 97% para cor e turbidez, 83% para Ntotal, 70% para COT e 78% para DQO. Além disto, constatou-se similaridade entre as respostas para o mesmo parâmetro, independente da dosagem de coagulante avaliada.

Cabe destacar que todas as condições avaliadas apresentaram visualmente uma boa coagulação (Figura 6), com formação de flocos homogêneos e uma rápida decantação (em torno de 10 a 12 min).

Figura 6. Análise visual do tratamento de efluente sintético utilizando FeCl₃ após 1 h de reação

Fonte: O Autor, 2017

No entanto, a condição que apresentou visualmente a melhor separação, associada a uma maior limpidez do efluente tratado, foi a conduzida empregando uma concentração de cloreto férrico de 450 mg.L^{-1} (Figura 6). Esta tendência pode estar vinculada a formação de flocos mais densos, facilitando a separação dos mesmos da fase líquida.

Benazzi (2013) no seu estudo com tratamento de efluente sintético de laticínio utilizando sulfato de alumínio a uma concentração 10% e poli-cloreto de alumínio a uma concentração de 18%, obteve resultados de remoções de cor que chegaram a 98,8% de remoção e de turbidez de 99,4% quando utilizado o sulfato de alumínio, já quando utilizado o poli-cloreto de alumínio o autor chegou a níveis de remoção de cor de 93,4 e turbidez de 94,4%.

6.4. Modo Batelada

Na eletrocoagulação, a amperagem (A) é uma das principais variáveis que afeta o processo (SENGIL e OZACAR 2006; TCHAMANGO et al., 2010; KUSHWAHA et al., 2010 e BENSADOK et al., 2011). Neste contexto como etapa inicial foram avaliadas três condições de amperagem (1, 2 e 3A), fixando-se a distância entre os eletrodos (2 cm) e a condutividade ($1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$). A eficiência do processo, para remoção de DQO, Turbidez, Cor, COT e Nitrogênio foi acompanhada em função do tempo (5, 10, 15, 20, 25 e 30 min), com os resultados apresentados na Tabela 5.

Pode-se observar que as três condições empregadas (1, 2 e 3A) apresentaram remoções similares, em tempos reacionais diferentes, para as respostas acompanhadas (DQO, Turbidez, Cor, COT e Nitrogênio). Para o ensaio conduzido com a menor amperagem (1A) observa-se um aumento contínuo da remoção com o tempo, apresentando as maiores remoções com 25 e 30 min reacionais. Com o aumento da amperagem observa-se uma melhora na eficiência do processo em relação ao tempo, apresentando, com 10 min reacionais, a mesma eficiência observada em 25 min reacionais para 1A. Um efeito positivo da amperagem também foi observado por Borba et.al. (2010) no tratamento eletroquímico de efluentes avícolas.

O aumento da amperagem, o qual pode ser obtido mediante o aumento da condutividade do meio, da voltagem ou diminuição da distância entre os eletrodos, aumenta o fluxo de elétrons e com isso as reações redox que ocorrem nos eletrodos (redução no catodo e oxidação no anodo), favorecendo/aumentando a lixiviação de íons Fe^{3+} do ânodo (quando este é uma placa de ferro metálico), o qual é o agente ativo responsável pela coagulação.

Tabela 5. Resultados para os diferentes tempos e amperagem avaliados

Tempo (min)	Parâmetros Analisados														
	1A					2A					3A				
	DQO (O ₂ mg/L ⁻¹)	TUR (NTU)*	COR (Ptmg/L ⁻¹)	COT (mg/L ⁻¹)	N _{TOTAL} (mg/L ⁻¹)	DQO (O ₂ mg/L ⁻¹)	TUR (NTU)*	COR (Ptmg/L ⁻¹)	COT (mg/L ⁻¹)	N _{TOTAL} (mg/L ⁻¹)	DQO (O ₂ mg/L ⁻¹)	TUR (NTU)*	COR (Ptmg/L ⁻¹)	COT (mg/L ⁻¹)	N _{TOTAL} (mg/L ⁻¹)
0	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7
5	501,3	1.650	12.653	1.227	106,8	154,7	17	405	393,5	17,5	278	34	97	426,7	11,8
	*90,8	*2,9	*0,4	*4,2	*2,6	*97,2	*99,0	*96,8	*69,3	*84,0	*94,9	*98,0	*99,2	*66,7	*89,2
10	311,3	196	1.599	548,3	42,2	121,3	5	39	345,4	8,0	229,7	7	60	389,5	8,4
	*94,3	*88,5	*87,4	*57,2	*61,5	*97,8	*99,6	*99,7	*73,0	*92,3	*95,8	*99,6	*99,5	*69,6	*92,3
15	321,2	56	433,1	440,3	15,4	131,3	6	56	337	7,3	224,7	149	96	391,1	10,3
	*94,1	*96,7	*96,6	*65,6	*86,0	*97,6	*99,6	*99,6	*73,7	*93,3	*95,9	*91,2	*99,2	*69,5	*90,6
20	278,0	79	99,9	409,9	13,1	141,3	4	55	337,9	7,7	218	257	91	371,6	7,7
	*94,9	*95,4	*99,2	*68,0	*88,1	*97,8	*99,8	*99,6	*73,6	*93,0	*96,0	*84,9	*99,3	*71,0	*93,0
25	271,3	20	33,3	442,9	9,4	179,7	16	140	335,5	7,9	231,3	334	72	376,2	8,3
	*95,0	*98,8	*99,7	*65,4	*91,4	*96,7	*99,1	*98,9	*73,8	*92,8	*95,8	*80,4	*99,4	*70,6	*92,4
30	256,5	22	41,1	378,9	9,5	163	11	148	330,7	8,4	229,7	424	47	371,9	8,9
	*95,3	*98,7	*99,7	*70,4	*91,3	*97	*99,4	*98,8	*74,2	*92,3	*95,8	*75,1	*99,6	*71,0	*91,9

Fonte: O Autor, 2017 * Corresponde o percentual (%) de remoção

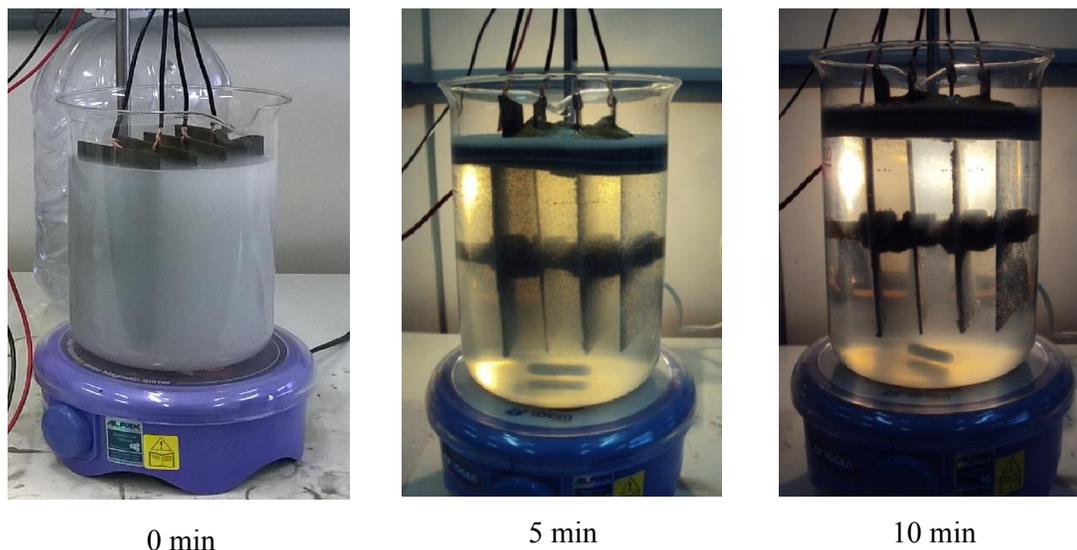
Ferreira (2006) relata que o emprego de eletrodos de ferro proporciona ao efluente, durante e após o processo, coloração residual amarelada bastante intensa devido à produção dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução, gerados no tratamento eletrolítico e, que esta geração de ferro está relacionada à carga, que por sua vez, pode ser controlada através da amperagem empregada.

Este fenômeno justifica as tendências observadas para as respostas cor e turbidez, em função do tempo para os ensaios conduzidos com as maiores amperagens, principalmente com 3 A, a qual após os 10 min operacionais apresenta uma diminuição na eficiência de remoção para estas duas respostas.

Considerando os resultados apresentados (Tabela 5), a melhor relação remoção x tempo foi observada para o ensaio conduzido com 2A e 10 min reacionais, condição esta reproduzida para fins comparativos com o ensaio convencional, onde foram avaliadas, além da DQO, COT, cor, turbidez e N_{total} , outras respostas, como volume e massa de lodo desidratado e teor de ferro solúvel.

A Figura 7 apresenta visualmente o comportamento do sistema reacional em funcionamento para três períodos distintos do tratamento eletroquímico, no início, com 5 e com 10 min. de operação, empregando amperagem de 2A e uma distância entre os eletrodos de 2 cm.

Figura 7. Análise visual do tratamento de efluente sintético com o processo de eletrocoagulação em reator batelada

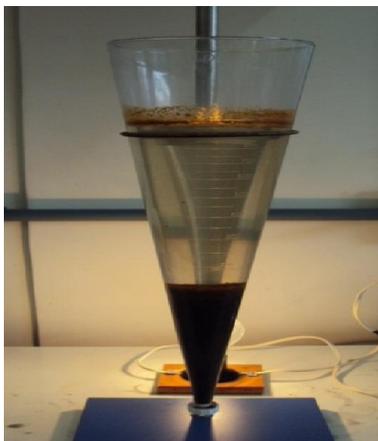


Fonte: O Autor, 2017

Observa-se visualmente uma remoção progressiva da cor e da turbidez com o tempo operacional, apresentando em 10 min. reacionais um efluente com maior limpidez. Após 10 min,

o efluente tratado foi transferido para um cone Imhoff, onde permaneceu em repouso por 1 h para separação das fases (Figura 8), permitindo a caracterização do efluente tratado (Tabela 4) e do lodo gerado (Tabela 5). Para fins comparativos, procedimento similar, empregando 1 litro de efluente, foi conduzido empregando o tratamento convencional.

Figura 8. Análise visual do tratamento de efluente sintético com eletrocoagulação nas condições de 2A, distância entre os eletrodos de 2 cm, condutividade de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$, 10 min reacionais após uma hora em cone Imhoff.



Fonte: O Autor, 2017

Pode-se observar que o lodo gerado apresenta coloração escura, característica de lodos provenientes de tratamentos físico-químicos empregando como coagulante íons Fe (III).

Para fins comparativos, a Tabela 6 apresenta os resultados referentes aos parâmetros Cor, Turbidez, COT, DQO, e N_{total} , obtidos para o efluente tratado pelos métodos convencional com 2L de efluente pH 7 e 450 mg.L^{-1} de FeCl_3 a 10%, e eletrocoagulação com 2ª distância entre os eletrodos de 2cm e um tempo de tratamento de 10min.

Tabela 6. Eficiências de remoção para os tratamentos convencional utilizando cloreto férrico (10%) e por eletrocoagulação

Tratamento	Parâmetros Analisados										
	COR		Turbidez		COT		DQO		Nitrogênio		Fe
	Pt mg.L^{-1}	(%)	NTU*	(%)	mg.L^{-1}	(%)	$\text{O}_2 \text{ mg.L}^{-1}$	(%)	mg.L^{-1}	(%)	mg.L^{-1}
EB	12.700	0,0	1.700	0,0	1.281	0,0	5.447	0,0	109,7	0,0	0
(FeCl_3)	18	99,8	29	98,2	346,6	72,8	1.068	80,3	14,7	86,5	7,7
EC	53	99,7	8	99,2	325	74,8	134,3	97,9	7,8	93,6	6,3

Fonte: o Autor, 2017 *EB = Efluente Bruto **NTU – Unidades Nefelométricas.

Pode-se observar que os dois tratamentos (convencional e eletrocoagulação) apresentaram uma boa eficiência, com remoções similares para a maioria das respostas acompanhadas (cor e turbidez > 98% e COT > 72%). As principais diferenças em termos de eficiência (remoção)

foram observadas para as variáveis DQO e Ntotal, sendo que para ambas as variáveis, o tratamento de eletrocoagulação, apresentou remoções superiores a 97% para a DQO e > 93% para Ntotal.

Para a concentração de ferro residual no efluente tratado, a eletrocoagulação apresentou teores menores (6,3 ml.L⁻¹), quando comparado com o tratamento convencional utilizando cloreto férrico (7,7 ml.L⁻¹), estando ambos dentro dos padrões exigidos pelo Conama n° 430 de 13 de Maio de 2011 (BRASIL, 2011), que estabelece limites de 15,0 ml.L⁻¹ para padrões de lançamento em corpos receptores.

Portanto, observa-se que o processo de eletrocoagulação apresenta-se como um processo de grande potencial no tratamento de efluentes de laticínio. Borba et.al. (2010) avaliaram, empregando um planejamento experimental 2³, o processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes avícolas, os quais se caracterizaram pelo elevado teor de proteínas e lipídeos, pH básico, coloração densa e escura, além de elevada concentração de DQO e DBO. As variáveis do processo que mais influenciaram positivamente a remoção de DQO foram o pH inicial e a densidade de corrente. Em pH inicial de 4, tempo de eletrólise de 20 min e densidade de corrente de 43,9 A m⁻², obteve-se redução de 98,4% da DQO; 99,4% na cor e 97,6% na turbidez.

Tresvisan (2012) obteve o melhor resultado para a remoção de cor aparente (98,68%) com a concentração de 25 mg.L⁻¹ após 30 minutos de sedimentação, para uma água contendo 948 uH de cor inicial.

Tchamango et al. (2010) relataram remoções similares de turbidez (acima de 99%) e DQO (≅ 63%) para o efluente sintético de leite submetido aos tratamentos convencional (coagulação com sulfato de alumínio) e eletroquímico, empregando eletrodos de alumínio.

Santos et al. (2007) observaram uma diminuição significativa no valor de óleos e graxas e de DQO (> 90%) logo nos primeiros 20 min de eletrólise. Os autores vincularam esta eficiência a densidade de bolhas geradas, tanto no ânodo quanto no cátodo, as quais atuam como facilitadores da flotação das partículas em suspensão, principalmente as oleosas.

Outra vantagem de se utilizar o tratamento de eletrocoagulação o está relacionada com a não utilização direta de produtos ou reagente químico, observada nos métodos convencionais, evitando assim, a necessidade, em muitos casos, de uma etapa corretiva, vinculada a adições em excesso destes aos efluentes, conduzindo a uma poluição secundária (COCKE et al., 2001).

A Tabela 7 apresenta os resultados de sólidos sedimentáveis, massa desidrata e pH do lodo gerado pelos processos convencional utilizando cloreto férrico e a eletrocoagulação.

Tabela 7. Valores de sólidos sedimentáveis, massa desidratada e pH do lodo gerado pelos processos convencional utilizando cloreto férrico e a eletrocoagulação

Tratamento	Parâmetro			
	Sólidos Sedimentáveis (mgL ⁻¹)	Massa desidratada (g)	pH	
			Inicial	Final
EB	0	0,5	7,0	7,0
(FeCl ₃)	210	2,3	7,0	5,2
EC	290	3,0	7,0	7,2

Fonte: O Autor, 2017 *EB = Efluente Bruto

O processo de eletrocoagulação apresentou o maior volume de sólidos sedimentáveis (290 mg.L⁻¹), e conseqüentemente, a maior massa desidratada (3,0 g.L⁻¹). Esta tendência está coerente com a observada em termos de eficiência, para as respostas DQO e Ntotal (Tabela 4), as quais apresentaram as maiores remoções para o processo de eletrocoagulação, indicando o melhor desempenho deste processo em relação ao convencional, para o tratamento de efluente sintético de laticínio.

Em relação ao pH, observa-se que o único processo que conduziu a uma alteração do pH final em relação ao inicial foi o convencional, apresentando uma redução de 7,0 para 5,2, no entanto, ainda encontra-se dentro da faixa estabelecida pelo Conama n° 439/11 (BRASIL, 2011), cujos limites são entre 5 e 9, para padrões de lançamento em corpos receptores.

Arsand et al., (2013) trabalhando com eletrocoagulação para a degradação de dexamentasona, encontrou que pHs entre 6,5 e 8,5 apresentam excelentes resultados em termos de eficiência do processo. Emamjomeh & Sivakumar (2006), também relataram que a melhor faixa de trabalho para a remoção de fluoreto de águas por meio do processo EC foi com pH entre 6 a 8.

Ouassa et al. (2014) estudando a degradação do antibiótico tetraciclina (TC) por eletrocoagulação, relatou o pH inicial da solução apresenta uma região de ótimo entre pH 4 e 10. O autor atribuiu o efeito do pH considerando o equilíbrio da molécula de tetraciclina, a qual possui três constantes de dissociação, sendo elas pKa1=7,68, pKa2=3,30 e pKa3=9,69. Quando o pH fica abaixo de 3,3, a tetraciclina existe como um cátion devido à protonação do grupo dimetil-amônio. Em pH entre 3,3 e 7,7 a TC existe como sua forma neutra devido à perda de prótons a partir da porção fenólica dicetona. Ou seja, a eletrocoagulação mostra-se mais eficiente quando as moléculas atacadas possuem seus sítios ativos desprotonados.

Wachter (2014), para a degradação da ciprofloxacina por eletrocoagulação com eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo, encontrou que o melhor pH para a degradação da CIP foi em torno de 10,0. O autor atribuiu os resultados encontrados aos valores

de pKa, uma vez que em pH 10,0 a molécula encontra-se desprotonada e mais susceptível ao ataque dos radicais hidroxilas.

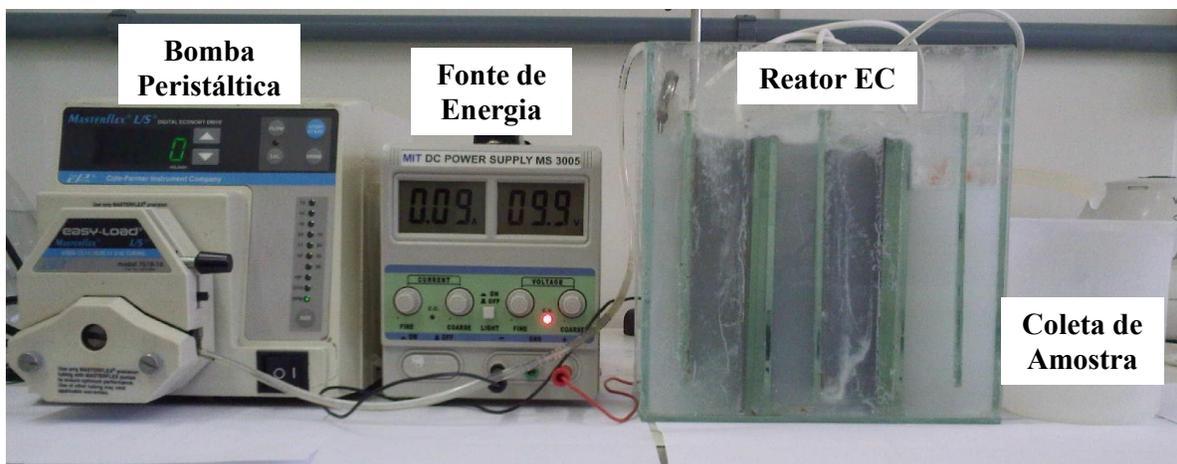
Portanto, pôde-se verificar que ensaios em batelada proporcionaram informações importantes, principalmente em relação ao tempo reacional, distância entre os eletrodos e amperagem, para a continuidade das investigações de tratamento de efluentes de laticínios em fluxo contínuo.

6.5 Tratamento do efluente sintético de laticínio por eletrocoagulação em modo contínuo

Com base nos resultados obtidos na etapa I (tratamento de efluente sintético em modo batelada) e na avaliação dos resultados descritos na literatura desenvolveu-se este estudo fixando a corrente em 2A e a distância dos eletrodos em 2 cm, variando o tempo de residência hidráulica em 15 min, 30 min e 45 min. Os pontos avaliados foram a remoção de cor, turbidez, COT, DQO e N_{total} .

A Figura 9 apresenta uma imagem do reator em fluxo contínuo com os equipamentos utilizados.

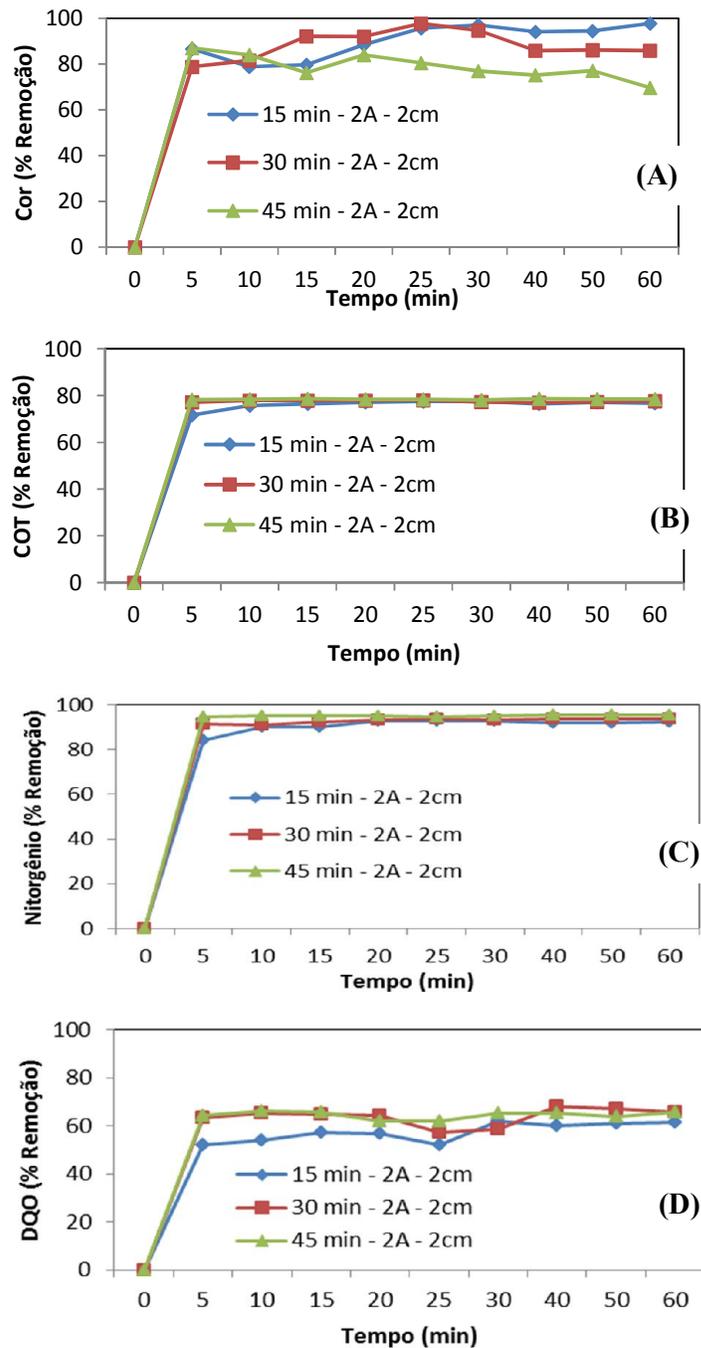
Figura 9. Aparato experimental do reator em fluxo contínuo de eletrocoagulação.



Fonte: BENAZZI (2013)

Na Figura 10 são apresentadas as percentagens de remoções de cor, COT, N_{total} e DQO em relação ao tempo reacional, respectivamente.

Figura 10. Evolução da remoção de Cor (A), COT (B), Ntotal (C) e DQO (D) com os tempos operacionais para os 3 tempos de residência hidráulica



Para todos os parâmetros, em todas as condições avaliadas, observa-se uma mesma tendência, ou seja, um aumento na eficiência em função do tempo reacional, atingindo (com exceção da cor) um regime estacionário, após 10 min reacionais, sendo as principais diferenças observadas com 5 min.

Na Tabela 8 são apresentadas as percentagens de remoção de Cor, DQO, COT e Ntotal para TRH (tempo de residência hidráulico) de 15, 30 e 45 min para as amostras coletadas após 5 min reacionais.

Tabela 8. Remoção de Cor, DQO, COT e Ntotal para 3 TRH em 5 min reacionais

TRH (min)	Remoção (%)			
	Cor	DQO	COT	Ntotal
15	86,7	52,3	71,5	84,2
30	87,1	63,3	77,1	91,6
45	78,8	64,3	78,3	94,7

Fonte: O Autor, 2017

Para as respostas COT, Ntotal e, principalmente, DQO, observa-se um efeito positivo do TRH, apresentando um aumento, mesmo que pequeno, na eficiência de remoção com o aumento do TRH.

Para as respostas cor (Tabela 8) e turbidez (valores não apresentados) observa-se uma oscilação na remoção com o tempo reacional, sendo que das três condições avaliadas, a com o maior tempo de residência hidráulica (45 min) foi a que apresentou a menor eficiência, apresentando as menores remoções. O comportamento negativo observado para respostas deve-se a lixiviação de íons ferro para o meio, os quais por apresentar tonalidade interfere negativamente em ambas as respostas.

Com o aumento o TRH, o efluente permanece mais tempo em contato com os eletrodos, e conseqüentemente, há uma maior lixiviação de coagulante (íons ferro), para o meio reacional, proporcionando um efeito positivo para a coagulação, verificado pela tendência em relação às remoções (TRH 45 min > 30 min > 15 min) apresentadas com 5 min reacionais para as respostas DQO, COT e Ntotal, e negativo para as respostas cor e turbidez.

Adapureddy (2012) aplicou o processo de eletrocoagulação para a remoção de turbidez para água potável, utilizando eletrodos de aço. Para uma turbidez inicial de 500 uT e usando uma voltagem de 25 V foi alcançada uma remoção de 99% do parâmetro turbidez.

Valores semelhantes de remoção de cor, turbidez e DQO foram relatados por Tchamango et al. (2010) no tratamento de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, em modo batelada, utilizando um efluente sintético de leite na concentração de 1g.L^{-1} . Remoções de cor e turbidez de aproximadamente 100% foram obtidas em 20 min reacionais. Uma menor eficiência de remoção para a DQO, com 61%, também foram descritas pelos autores. Uma menor eficiência

de remoção de DQO, em relação a outras respostas, também foi relatada por Chen et al. (2000), no tratamento de eletrocoagulação, em modo batelada, de efluentes de restaurante. Os autores associam esse comportamento da DQO, à presença de compostos orgânicos dissolvidos, os quais são de difícil remoção por processos que empregam a coagulação como forma de tratamento. De acordo com Tchamango et al. (2010) a baixa remoção de DQO no efluente de leite, está vinculada a presença de lactose, um carboidrato com elevada solubilidade em água.

Theodoro (2010), em seus estudos com o efluente de indústrias galvanizadas, através do processo da eletrocoagulação, utilizando eletrodos de ferro, obteve as seguintes condições ótimas de trabalho do reator, 35 minutos para o tempo de eletrolise, 2,2 A para a corrente elétrica e pH de 6,5. Nestas condições obteve remoções de cor e turbidez de 100%, e de DQO e sólidos totais de 90%. Além disso, por ser um efluente com um elevado teor metais pesada apresentou valores para a remoção de Zn e Cu que chegou em torno de 99%, enquanto que para o Cr e Ni de 100%.

Panizza & Cerisola (2010) investigaram a eficiência da eletrocoagulação com eletrodos de ferro aplicada no tratamento de água residuárias de um lava rápido situado na cidade de Gênova (Itália). Os resultados gerados pelo estudo dos autores mostram que a eficiência de remoção de DQO foi de 75% em condições ótimas de densidade de corrente à 2A/cm² e tempo de eletrocoagulação de 6 min.

Peralta et al. (2014) em seus estudos utilizando efluentes de lavagem de carro obteve remoção de DQO de 51,6%, apresentando uma DQO residual de 69 mg/L. Os autores ainda relatam que a remoção média de suas análises de DQO foi de aproximadamente 96,8 %.

Valente et al. (2012) *apud* Geraldino, (2014) realizaram um experimento com efluente de laticínio utilizando eletrodo de ferro, com variações de pH entre 5 e 9, tempo de eletrólise de 5 a 20 min e densidade de corrente elétrica de 31 a 61,6A/m². Neste experimento a eficiência na redução da DQO foi de 58% e da turbidez de 95%. A otimização foi encontrada com pH 7, tempo de 15 min e corrente de 5A/m², também foi observado uma coloração alaranjada no efluente tratado.

Dallago et al. (2012), utilizando eletrodo de alumínio na Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente de laticínio, obtiveram uma eficiência de 99,95% para redução da turbidez, 99,17% para redução da cor e 80,46% para redução da DQO. Neste estudo a condição ótima foi pH 7, distância entre as placas 0,5 cm e tensão de 5V.

Strate (2014) utilizando o processo de eletrocoagulação para efluentes de indústria de laticínio obteve em 15 min de tratamento uma remoção de 64,7% de DQO para o efluente removido do decantador, e uma remoção de 85,6% aos 20 min de tratamento, estabilizando o processo após 30 min.

Combatt (2014) aplicou a eletrocoagulação em efluentes provenientes de frigoríficos avícola. No estudo comparou-se os resultados encontrados com a utilização de eletrodos de ferro e alumínio. O autor descreve que os melhores resultados de remoção da turbidez foram encontrados para o eletrodo de alumínio, com uma remoção chegando a 94% nas condições de teste: densidade de corrente: 75 A.m^{-2} , tempo de processo de 35 a 60 minutos e $\text{pH} < 4,5$.

Palácio et al., (2015), aplicaram a eletrocoagulação em efluente têxtil, removendo 43% do COT. Devido a utilização de elevados tempos reacionais de processo (5 horas), os autores descrevem que a remoção do composto pode ter sido ocorrida não apenas pela coagulação, mas através da oxidação da matéria orgânica.

Souza et al. (2016), em seus estudos com efluente de indústria têxtil alcançou uma redução de 50% para a DQO, a qual foi obtida nos primeiros 30 mi. de eletrólise. Após 1 hora de tratamento a remoção da DQO atingindo os 100%, com este valor mantendo-se constante ao longo do processo. Os autores também observaram, com 30 minutos reacionais, reduções de 53,5% para a cor real e de 75,5% para a turbidez.

A eletrocoagulação é eficiente para a remoção de compostos orgânicos floculáveis. A carga orgânica ainda remanescente no efluente após o tratamento eletroquímico deve-se a compostos com elevada solubilidade, como açúcares, presentes no leite, os quais são de difícil agregação. A remoção destes compostos só é possível mediante o emprego de sistemas auxiliares, baseados no emprego de membranas ou processos oxidativos. Neste contexto, visando melhor a eficiência do processo foi conduzido um novo estudo o qual busca empregar um sistema associado entre eletrocoagulação e peróxido de hidrogênio.

7. AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA ASSOCIATIVAMENTE COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE LATICÍNIOS

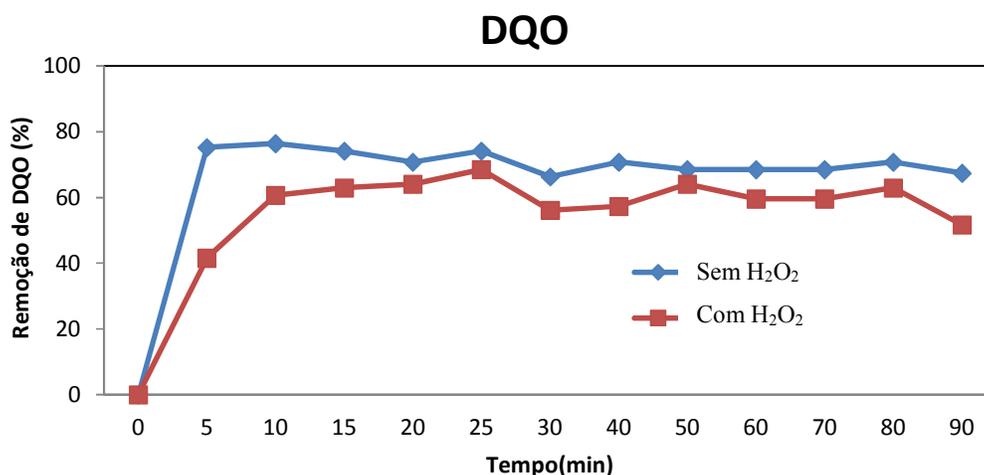
Nesta etapa foi investigado o efeito do emprego consorciado da eletrocoagulação e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sobre a eficiência do processo.

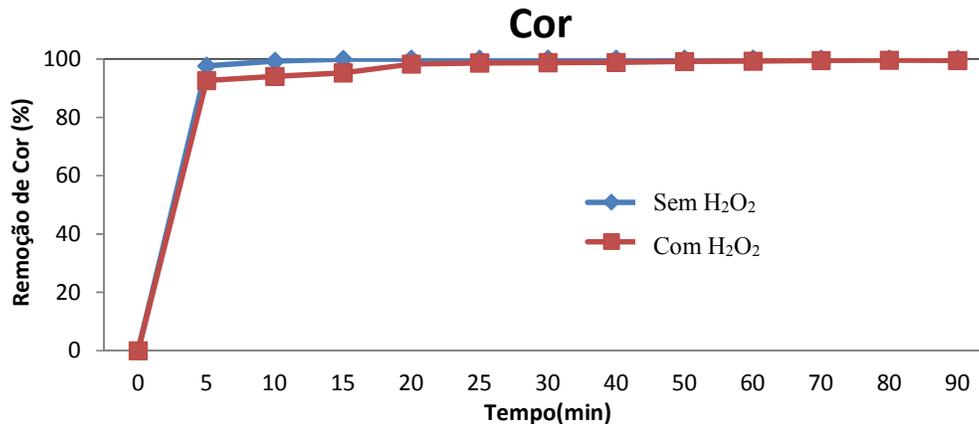
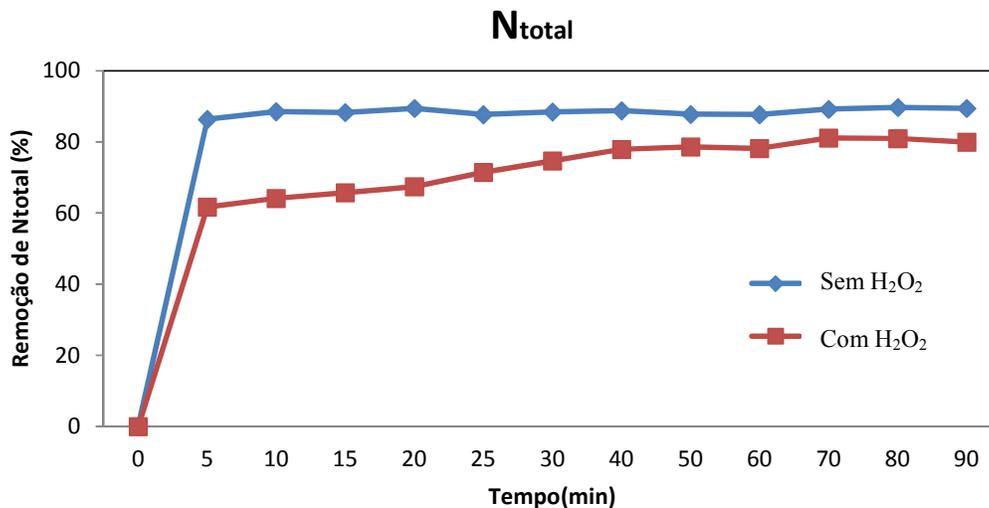
Para avaliar o efeito do H_2O_2 neste estudo, foram conduzidos dois ensaios distintos: i) um com adição do H_2O_2 no início do processo, antes do efluente ser submetido ao tratamento eletroquímico (eletrocoagulação), e outro ii) adicionando o peróxido no decorrer do processo, após uma etapa de eletrocoagulação, ou seja, o efluente foi tratado por eletrocoagulação em um primeiro momento, adicionado o H_2O_2 e submetido a um novo processo de eletrocoagulação.

7.1. Peróxido de hidrogênio adicionado ao efluente bruto sintético

Os resultados da evolução da eficiência de remoção de Cor, Turbidez, DQO, COT do efluente sintético em função do tempo operacional para o processo eletroquímico aplicado ao efluente bruto contaminado com H_2O_2 são apresentados na Figura 11. Para fins comparativos os resultados do tratamento eletroquímico do efluente bruto sem adição de peróxido também são apresentados.

Figura 11. Evolução da remoção da DQO, N_{total} e Cor do efluente sintético bruto, na ausência e na presença de H_2O_2 (33 mL.L^{-1}), submetido ao tratamento eletroquímico ($10V$, $DE = 2 \text{ cm}$, $TRH = 30 \text{ min}$, $pH 7$ e condutividade de $2.000\mu s$).





Independente da resposta, ambos o sistema (na ausência e na presença de peróxido) apresentam uma mesma tendência, um aumento da remoção com o tempo até aproximadamente 10 min., mantendo-se estável acima deste tempo.

Dentre as respostas, as maiores diferenças (\cong de 15%) em termos de remoção, entre os dois sistemas, foram observadas para a DQO e o N_{Total}, principalmente no início do processo (até 15 min. reacionais).

A resposta cor praticamente não apresentou diferença em termos de remoção entre os dois sistemas. Dois fatores podem estar contribuindo para estes resultados, um que é a rapidez com que ela se manifesta, com 5 minutos apresentava remoção de 100%, o que dificulta observar alguma tendência neste processo cujos pontos foram coletados de 5 em 5 minutos. O outro é que a cor é uma propriedade vinculada a estrutura molecular, e para que a mesma seja removida basta

a quebra de uma ligação, ou seja, de sua ressonância molecular, a qual é facilmente obtida tanto por processos eletroquímicos, quanto oxidativos.

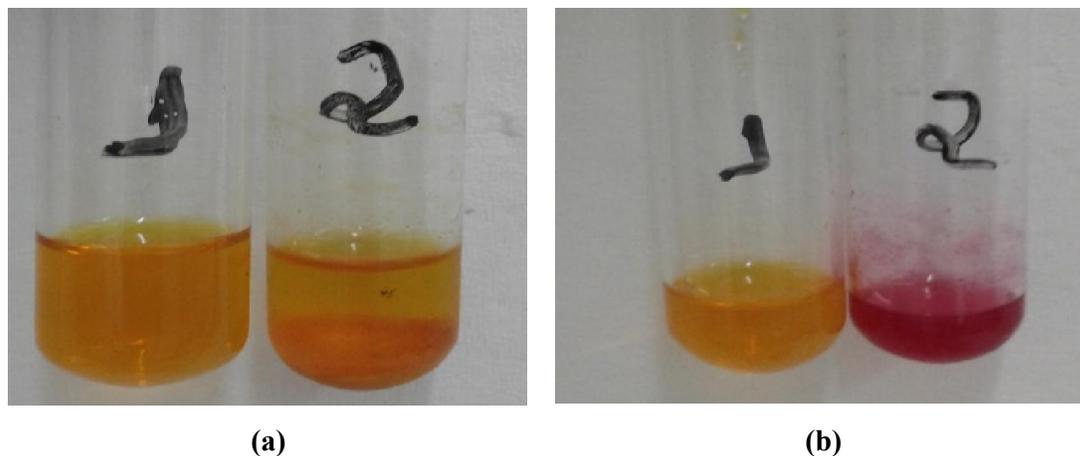
De um modo geral, diferentemente do esperado, o sistema empregando o H_2O_2 apresentou um desempenho, em termos de remoção, inferior ao sistema conduzido na ausência de peróxido, indicando um efeito negativo do peróxido sobre a eficiência do processo eletroquímico, quando este é adicionado ao efluente bruto no início do processo.

Esta tendência foi vinculada a alterações estruturais nos compostos orgânicos presentes no efluente, induzidas pelo processo oxidativo do peróxido, gerando grupos carbonila e aldeídos (Figura 12). A oxidação consiste em um processo de características destrutivas, proporcionado pela incorporação de oxigênio nas moléculas, com o intuito final de mineraliza-las.

No entanto, quanto a quantidade de agente oxidante/peróxido é restrita ou a carga orgânica a ser mineralizada é elevada, como a observada no efluente sintético bruto, o processo oxidativo, ao invés de conduzir a mineralização, tende a gerar subprodutos altamente oxigenados, como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, normalmente de cadeias orgânicas menores, com elevada polaridade.

Na Figura 12 podemos observar que o efluente bruto (teste negativo para cetona e aldeído) apresentou após o tratamento eletroquímico na presença de peróxidos a incorporação de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, indicando que os mesmos estão aumentando sua polaridade.

Figura 12. Teste para identificação de (a) grupos carbonila e (b) grupos aldeído. 1) Efluente Bruto e 2) Efluente tratado eletroquimicamente na presença de peróxido de hidrogênio.



Este aumento de polaridade favorece a solubilidade dos componentes no efluente aquoso e, conseqüentemente, na eficiência do processo eletroquímico, cujo princípio de atuação baseia-se na coagulação.

A coagulação é um processo químico empregado no tratamento de efluentes cujo principal objetivo é a remoção de material orgânico mediante a formação de um agregado coloidal insolúvel. No entanto, este processo apresenta baixa eficiência na remoção de compostos com elevada polaridade, ou seja, solubilidade em água, como álcoois, açúcares, glicerina, etc, uma vez que os mesmos são de difícil agregação.

7.2. Peróxido adicionado ao efluente previamente tratado por eletrocoagulação

Para este ensaio empregou-se um efluente previamente tratado por eletrocoagulação, ou seja, com a carga orgânica floculável removida. Ao efluente foi adicionado peróxido de hidrogênio na concentração de 33 ml.L⁻¹. Após uma etapa de homogeneização o efluente foi submetido a um novo tratamento eletroquímico, o qual tem como objetivo a degradação oxidativa da fração orgânica solúvel.

Paralelamente, para fins comparativos, foi conduzido um ensaio eletroquímico com o efluente sem a presença de peróxido de hidrogênio. Este ensaio teve como objetivo avaliar uma possível contribuição da eletrocoagulação no ensaio eletro-oxidativo.

Os resultados de remoção de cor, turbidez, DQO, COT, Ntotal para ambas as amostras, com e sem a presença H₂O₂, após este novo tratamento eletroquímico encontram-se apresentados na Tabela 9.

Os resultados de remoção para todas as respostas indicam que a eletrocoagulação em si (ensaio conduzido em paralelo), com baixíssimas remoções, pouco contribui na eficiência do processo oxidativo (eletro-fenton) em efluentes previamente tratados quimicamente (coagulação). Esta tendência era esperada pelas características do efluente, o qual, por já ter sido submetido a uma coagulação química, teoricamente não apresenta em sua composição matéria orgânica floculável, condição necessária para que a eletrocoagulação se manifeste de forma efetiva.

Tabela 9. Resultados da remoção da cor, turbidez, DQO, COT, Ntotal para o efluente sintético bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H₂O₂ (33 ml.L⁻¹). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de 2.000µs.

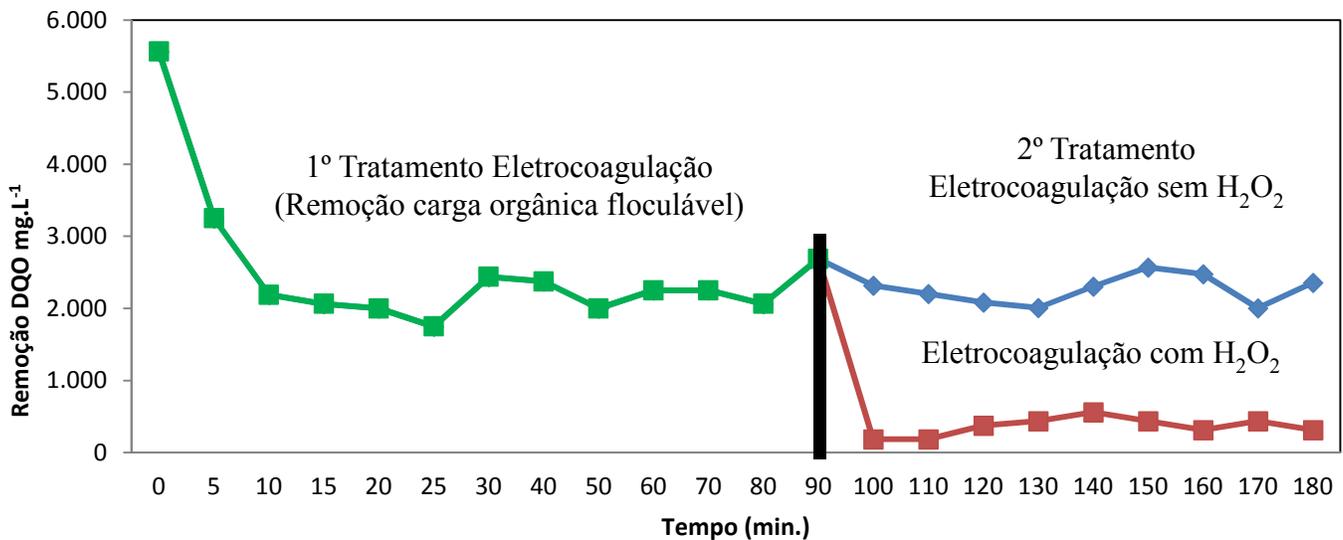
Tempo (min)	Efluente sem peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)										Efluente contendo peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)									
	Remoção Cor		Remoção Turbidez		Remoção DQO		Remoção COT		Remoção Ntotal		Remoção Cor		Remoção Turbidez		Remoção DQO		Remoção COT		Remoção Ntotal	
	Ptmg.L ⁻¹ *	%	NTU*	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%	Ptmg.L ⁻¹ *	%	NTU*	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%
ES	6.875	-	900	-	5.563	-	910,3	-	79	-	6.875	-	900	-	5.563	-	910,3	-	79	-
0	617	91,0	62	93,1	3298	40,7	346,3	62,0	9,9	87,4	505	92,6	200	77,8	3250	41,6	301,0	66,9	29,9	61,7
5	33	99,5	12	98,7	2320	58,3	252,3	72,3	7,4	90,6	27	99,6	5	99,4	188	96,6	178	80,4	3,7	95,3
10	33	99,5	12	98,7	2205	60,4	265	70,9	6,8	91,4	27	99,6	5	99,4	188	96,6	190,8	79,0	3,6	95,5
15	30	99,6	11	98,8	2084	62,5	269,5	70,4	7,2	90,9	25	99,6	4	99,6	375	93,3	176,3	80,6	3,7	95,3
20	31	99,5	11	98,8	2010	63,9	299,8	67,1	6,4	91,9	22	99,7	4	99,6	438	92,1	192	78,9	3,5	95,5
25	29	99,6	11	98,8	2305	58,6	293,5	67,8	6,1	92,3	20	99,7	3	99,7	563	89,9	197,8	78,3	3,5	95,6
30	25	99,6	9	99,0	2568	53,8	274,5	69,8	5,6	93	17	99,8	3	99,7	438	92,1	176,8	80,6	3,7	95,3
40	25	99,6	8	99,1	2475	55,5	275,3	69,8	5,7	92,8	16	99,8	2	99,8	313	94,4	182,5	80,0	3,8	95,2
50	24	99,6	7	99,2	2005	64	277,8	69,5	6,2	92,2	14	99,8	2	99,8	438	92,1	160,5	82,4	3,8	95,2
60	24	99,6	7	99,2	2359	57,6	297,3	67,3	6,7	91,6	12	99,8	2	99,8	313	94,4	166,3	81,7	3,9	95,0
70	24	99,6	7	99,2	2362	57,5	298,3	67,2	4,9	93,9	12	99,8	3	99,7	313	94,4	151,8	83,3	3,8	95,3
80	23	99,7	3	99,7	2095	62,3	296,8	67,4	6,4	91,9	10	99,9	1	99,9	375	93,3	136,3	85,0	3,5	95,5
90	23	99,7	3	99,7	2078	62,6	290,8	68,1	5,9	92,5	8	99,9	1	99,9	313	94,4	123	86,5	3,2	96,0

Fonte: o autor 2017 * miligrama de platina por litro. ** Unidades Nefelométricas de Turbidez.

Em relação a amostra submetida ao processo eletro-fenton (oxidativo), proporcionado pela incorporação do peróxido de hidrogênio, observa-se uma melhora na eficiência de remoção para todas as respostas avaliadas, com destaque para a remoção de DQO e COT.

O melhor desempenho observado para as respostas DQO e COT foi vinculado a dois fatores: i) a menor eficiência apresentada pela eletrocoagulação para estas respostas, com remoções de $\cong 60\%$ para a DQO e 70% para o COT, em relação as demais respostas (COR, Turbidez e N_{total}) que apresentaram remoções $\geq 90\%$, e ii) aos elevados valores de partida observados para a DQO ($\cong 2.500 \text{ mg.L}^{-1}$) e COT ($\cong 250 \text{ mg.L}^{-1}$) em relação aos demais parâmetros (Cor $\cong 30,0 \text{ mgPt.L}^{-1}$, Turbidez $\cong 10 \text{ NTU}$ e $N_{\text{Total}} \cong 7,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Ambas as propriedades possibilitam maiores remoções, facilitando a visualização da melhora na eficiência do processo, como a observada para a DQO na Figura 13.

Figura 13. Evolução da remoção da DQO do efluente sintético tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H_2O_2 (33 ml.L^{-1}). Condições: 10V , $\text{DE} = 2 \text{ cm}$, $\text{TRH} = 30 \text{ min}$, $\text{pH} 7$ e condutividade de $2.000\mu\text{s}$.

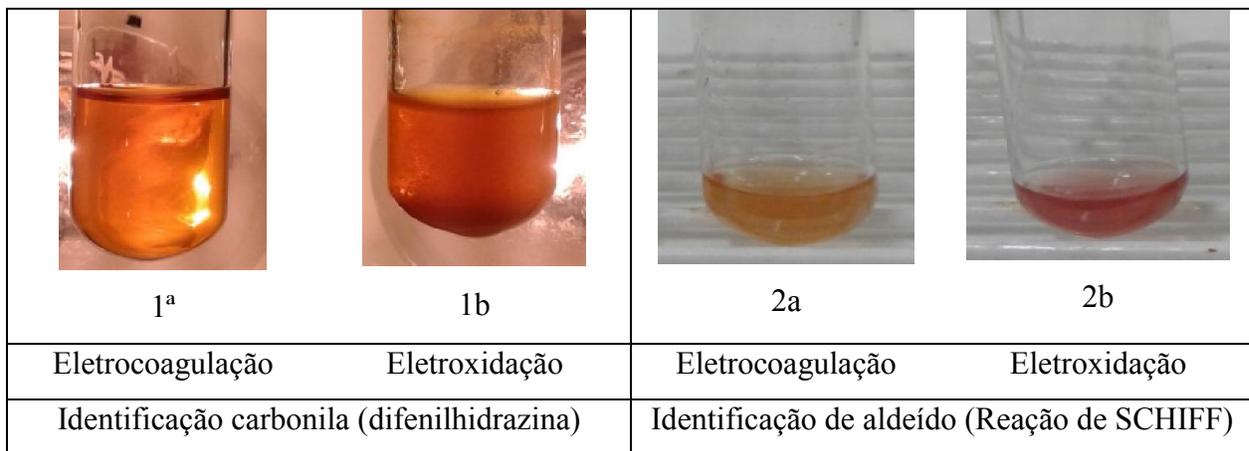


Fonte: O Autor, 2017

O processo oxidativo proporcionou uma redução significativa da DQO, de $\cong 3.000,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para menos de 500 mg.L^{-1} em 10 minutos reacionais, permanecendo estável, entre 300 e 500 mg.L^{-1} , durante o decorrer do ensaio.

A diminuição observada nos valores de COT e DQO foram vinculadas a oxidação/mineralização da carga solúvel. A manifestação do processo oxidativo pode ser evidenciada pelos resultados positivos para os testes de identificação de grupos carbonila (C=O) e aldeídos (CHO) observados para o efluente tratado com peróxido de hidrogênio (Figuras 14.1b e 2b). Resultados estes negativos para a amostra submetida somente a eletrocoagulação (Figuras 14.1a e 2a).

Figura 14. Teste para identificação de (a) grupos carbonila e (b) grupos aldeído. 1) Efluente submetido a eletrocoagulação e 2) Efluente submetido a eletr-oxidação.



Esta tendência a oxidação parcial dos compostos orgânicos presentes no efluente, com a geração de novos compostos mais oxigenados, proporcionada pela etapa de eletrooxidação, também foi relatado por outros autores. Sopaj, et al, 2016, observaram nos ensaios de degradação eletro-oxidativa do antibiótico sulfametazina a produção de vários ácidos carboxílicos, como fórmico, oxálico e málico, comprovando assim a evolução do processo oxidativo. A formação de sulfato, nitrato e amônio no efluente tratado evidenciam a total mineralização do antibiótico, o qual possui em sua estrutura átomos de enxofre e nitrogênio. Dos 4 eletrodos testados, o de grafite, com 95% de remoção de carbono orgânico foi o que necessitou a menor densidade de corrente e o maior tempo reacional. Neste estudo, além do tipo de eletrodo, Sopaj et al. demonstraram o efeito da densidade de corrente sobre o processo, com as maiores densidades apresentando os melhores desempenhos.

Oturam, et al, (2017) avaliaram a mineralização eletro-oxidativa de adoçantes e observaram um efeito positivo da densidade da corrente, apresentando uma melhora na remoção de carbono orgânico de 69,7%, após 6 horas de eletrolise a 100 mA, para 94,1% após 4hs a 200 mA. A evolução do processo oxidativo foi evidenciada pela formação de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos (sulfato e nitrato) durante o tratamento.

Li et al, (2016) observaram para a degradação do corante Orange G via tecnologia bio-eletro-fenton, que a eficiência do sistema é afetada significativamente pela concentração inicial do corante e do catodo, pH inicial da solução e fluxo do ar.

Brillas et al, (2016) observaram uma remoção de 98% do carbono orgânico em uma amostra de ácido ferrulico, um dos constituintes de efluentes da indústria de óleos, após tratamento eletro-fenton assistido por radiação UV. De acordo com os autores, a radiação UV auxilia na reação de transformação dos íons Fe (III) em Fe(II), melhorando assim a eficiência do processo.

A eficiência do processo eletro-oxidativo, com eletrodos de Fe, e peróxido de hidrogênio foi estudado também por BRILLAS e CASADO (2002), na degradação eletroquímica de anilina, e por BOYE et al., (2006), na degradação eletroquímica do ácido gálico.

Davarnejad; Nikseresht (2016) observaram uma remoção de 93,93% de DQO e de 97,32% para a remoção de cor através do processo eletro-fenton em tratamento de águas residuais de laticínios. Segundo os autores as condições ótimas foram observadas para um tempo de reação de 86 min, densidade de corrente de 55,1 mA.cm⁻², pH de 7,48, vazão volumétrica de H₂O₂ de 0,907 ml.L⁻¹ e relação molar de H₂O₂ : Fe²⁺ de 3,97.

Sandhwar; Basheshwar (2017) avaliaram a remoção do ácido terftálico presente em uma solução aquosa sintética mediante o emprego da eletrocoagulação (EC) e do Eletro-Fenton (EF). Inicialmente os autores trataram a solução aquosa por precipitação ácida a diferentes pH variando entre (2-5) e temperatura de (15-60 °C). Após a precipitação ácida, o sobrenadante filtrado foi submetido aos tratamentos de eletrocoagulação (EC) e eletro- fenton (EF) separadamente, obtendo uma remoção de DQO para EC de 79,56%, e para o EF de 89,68%.

Tosik; Wiktorowski (2001) ao compararem dois sistemas de tratamento (convencional e eletroquímico), sempre observaram um melhor desempenho para o processo eletroquímico, o qual conduz a uma maior redução da carga biorrefratária após a oxidação química.

8. APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-OXIDATIVO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL

Com base nos resultados obtidos anteriormente aplicou-se o tratamento de eletro-oxidativo com adição de peróxido de hidrogênio ao efluente real, utilizando o fluxo contínuo. Os ensaios foram conduzidos a uma vazão de 230 ml/min, com uma concentração de peróxido de hidrogênio de 33 mL.L⁻¹. As condições utilizadas para este tratamento foram de 10V, DE = 2 cm e TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de 2.000µs. A célula possuía capacidade de volume útil total de 2 litros.

Os resultados de cor, turbidez e DQO, obtidos para estes ensaios em função do tempo reacional são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da remoção da Cor, turbidez e DQO para o efluente real bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulação/eletro-oxidação com adição de H₂O₂ (33 mL.L⁻¹). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de 2.000µs.

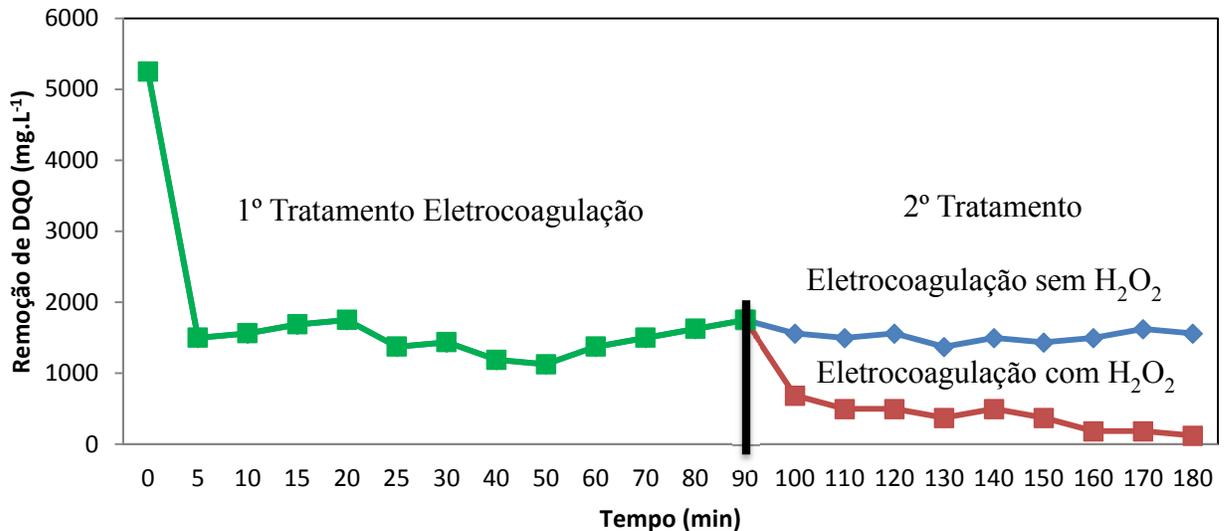
Tempo (min)	Eletrocoagulação sem peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)						Eletro-oxidação contendo peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)					
	Remoção Cor		Remoção Turbidez		Remoção DQO		Remoção Cor		Remoção Turbidez		Remoção DQO	
	Ptmg.L ⁻¹ *	%	NTU**	%	mg.L ⁻¹	%	Ptmg.L ⁻¹ *	%	NTU**	%	mg.L ⁻¹	%
EB	925	-	200	-	5.250	-	925	-	200	-	5.250	-
0	296	70,9	48	76	2.354	55,2	226	75,6	84	58,0	2.144	59,2
5	33	96,4	10	95	1.563	70,2	24	97,4	1	99,5	688	86,9
10	27	97,1	10	95	1.500	71,4	20	97,8	0	100	500	90,5
15	40	95,7	8	96	1.563	70,2	26	97,2	0	100	500	90,5
20	52	94,4	5	97,5	1.375	73,8	15	98,4	0	100	375	92,9
25	45	95,1	3	98,5	1.500	71,4	13	98,6	0	100	500	90,5
30	51	94,5	2	99	1.438	72,6	17	98,2	0	100	375	92,9
40	39	95,8	2	99	1.500	71,4	15	98,4	0	100	188	96,4
50	38	95,9	2	99	1.625	69,0	14	98,5	0	100	188	96,4
60	36	96,1	1	99,5	1.563	70,2	15	98,4	0	100	125	97,6
70	33	96,4	1	99,5	1.500	71,4	13	98,6	0	100	122	97,7
80	37	96,0	1	99,5	1.525	71,0	12	98,7	0	100	123	97,7
90	32	96,5	1	99,5	1.650	68,6	14	98,5	0	100	124	97,6

Fonte: O autor 2017 * miligrama de platina por litro. ** Unidades Nefélométricas de Turbidez.

O efluente real apresentou comportamento similar ao efluente sintético, apresentando para a eletrocoagulação uma elevada eficiência (> 95%) para a remoção de Cor e Turbidez e uma

razoável remoção para a DQO ($\cong 70\%$). Com a aplicação consorciada do sistema eletro-oxidativo a remoção da DQO passou dos 70% para 97% após 50 minutos reacionais (Figura 15), indicando uma melhor significativa na eficiência do processo.

Figura 15. Evolução da remoção da DQO do efluente bruto tratado por eletrocoagulação (2 vezes) e pelo sistema consorciado eletrocoagulado/eletro-oxidação com adição de H_2O_2 ($33 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$). Condições: 10V, DE = 2 cm, TRH = 30 min, pH 7 e condutividade de $2.000\mu\text{s}$.



Fonte: O Autor, 2017

Pode-se visualizar que a utilização do H_2O_2 (eletro-oxidação), como para o efluente sintético, se mostrou mais eficaz na remoção de DQO, quando comparado com o efluente tratado somente empregando a eletrocoagulação. A eletro-oxidação proporciona a remoção da carga orgânica solúvel, não floculável, a qual não é removida pela eletrocoagulação. Carga está vinculada a presença de açúcares, como lactose. Com o emprego consorciado da eletrocoagulação/eletro-oxidação os resultados obtidos, principalmente para a DQO, atendem à legislação ambiental vigente no estado do Rio grande do Sul (FEPAM), que estipula uma DQO de 300 mg L^{-1} , para o descarte de efluente.

9. CUSTOS RELACIONADOS AO SISTEMA DE ELETROCOAGULAÇÃO

Para verificar os custos de operação do reator de eletrocoagulação, deve-se considerar parâmetros como desgaste do eletrodo, tempo operacional e consumo de energia elétrica.

9.1. Cálculo do desgaste do eletrodo

Para calcular a quantidade máxima do material do eletrodo que foi consumido durante o processo de EC, o tempo e a corrente elétrica empregados como referência no cálculo foram de 30 min e 2A, respectivamente. Os mesmos foram escolhidos com base no ensaio que obteve melhor eficiência.

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z} = \frac{2 \times 1800 \times 56}{96.500 \times 2} = \frac{201.600}{193.000} = 1,05 \text{ mg}_{Fe/L}$$

O valor encontrado foi de 1,05 mgFe/L. Para se ter uma melhor noção deste consumo, pode-se dividir o valor encontrado pelo volume de efluente tratado expresso em (m³). Como foi usado 2L de efluente em cada batelada, aplicou-se o valor 0,002 m³.

$$\frac{1,05}{0,002} = 0,522 \text{ mg}_{Fe/L}$$

Ou seja, a cada 2L de efluente tratado nas condições experimentais de cálculo, seria consumido 0,522 mg de ferro/L do eletrodo.

9.2. Tempo de desgaste do eletrodo (operacional)

O cálculo do tempo de desgaste do eletrodo foi realizado de acordo com a Equação 16. Considerando o equivalente eletrolítico para o ferro (Fe) de 1.040 g/Ah e a massa inicial das placas do eletrodo de 435,2 g, temos um tempo operacional de 209,3 h.

$$t = \frac{M_o}{\alpha.i} = \frac{435.2}{1,040 \times 2} = \frac{435.2}{2.08} = 209,3h$$

Considerando este fator, o tempo necessário para desgaste do eletrodo seria de aproximadamente 8,7 dias.

9.3. Cálculo do consumo de energia

Pode-se calcular o consumo de energia no processo de EC aplicando a Equação 17. Para esse cálculo utilizou-se valores de corrente elétrica de 2A e 10V. O volume usado na batelada foi convertido para m³ (0,002), resultando em um consumo de 5 KWh/m³.

$$C_{energia} = \frac{U.i.t}{V} = \frac{10 \times 2 \times 0,5}{0,002} = \frac{10}{0,002} = 5.000 \text{ W.h/m}^3 = 5.0 \text{ KWh/ m}^3$$

9.4.Cálculo do custo de operação do sistema

Os custos do material do eletrodo e da energia elétrica correspondem ao principal custo operacional de um sistema de eletrocoagulação. Seu calculo pode ser realizado aplicando a equação 4:

Aço direto da fundição:

$$C_{operação} = a . C_{energia} + b . C_{eletrodo}$$

$$C_{operação} = 0,511620 \times 5,0 + 0,3590 \times 0,522$$

$$C_{operação} = \text{R\$ } 2,74 /\text{m}^3$$

Retalho de Aço:

$$C_{operação} = a . C_{energia} + b . C_{eletrodo}$$

$$C_{operação} = 0,511620 \times 5,0 + 0,0272 \times 0,522$$

$$C_{operação} = \text{R\$ } 2,57 /\text{m}^3$$

Ferreira (2006) avaliou o custo de operação de um sistema de EF para tratamento de efluentes de uma indústria de papel. O valor do custo de operação encontrado quando empregando eletrodos de ferro foi de R\$ 2,84/m³, com isso podemos notar que os valores obtidos no presente trabalho também utilizando eletrodos de ferro apresentaram um custo mais baixo quando utilizado para o tratamento de efluentes de laticínio. Quando do emprego de eletrodos de alumínio, o custo de operação para EF apresentou um valor de R\$ 7,01/m³, ou seja, aproximadamente duas vezes mais caro. Este aumento nos custos foi vinculado principalmente ao elevado valor de mercado para o alumínio.

Geraldino (2014) em um de seus estudos aplicando eletrofloculação em modo batelada para o tratamento de efluente de laticínios obteve custos de operações de R\$ 3,11/m³, considerando que o material dos eletrodos fosse de retalhos de aço, apresentando entrono de 20% a mais do valor obtido no presente estudo.

Em relação ao custo benefício do processo, pode-se afirmar que quando comparado aos valores encontrados em estudos utilizando eletrodos de alumínio o custo operacional fica muito

mais elevado que quando utilizado eletrodos de ferro, tanto para modo batelada, quando para modo continuo, tornado assim os eletrodos de ferro muito mais econômico, além de serem mais acessíveis.

10. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que:

- Quando comparado os processos de coagulação convencional utilizando cloreto férrico com a eletrofloculação em modo batelada, os mesmos apresentaram valores similares de remoção de cor, turbidez, COT, N_{total} , e DQO. No entanto, a eletrocoagulação apresentou menor teor residual de ferro no efluente tratado.
- Na eletrocoagulação em modo contínuo, para cor, COT, N_{total} , e DQO, em todas as condições avaliadas, houve um aumento na eficiência em função do tempo reacional, atingindo (com exceção da cor) um regime estacionário, após 10 min reacionais. Também apresentou remoções maiores de COT, N_{total} , e DQO quando comparados ao modo batelada e ao método convencional utilizando o cloreto férrico como coagulante.
- Em relação a adição do peróxido de hidrogênio, para um melhor desempenho do mesmo, ele deve ser adicionado após uma etapa de remoção da matéria orgânica floculável. Se adicionado no efluente bruto, o processo oxidativo, devido a oxidação parcial dos poluentes, tornando-os mais polares, ou seja, mais solúveis em água, dificulta sua agregação, tornando o processo menos eficiente que a própria eletrocoagulação.
- Em termos de custos, a variável que mais influenciou foi o custo da energia elétrica. Dependendo da origem do material do eletrodo, os custos podem aumentar ao final do processo, mas quando utilizado retalhos de uma indústria metal-mecânica, os mesmos podem diminuir.
- Em síntese, o presente trabalho demonstrou a viabilidade técnica do tratamento de efluentes de laticínios, por meio de processos de eletrofloculação seguido da adição de peróxido de hidrogênio em fluxo contínuo. Os resultados obtidos, além de atenderem à legislação ambiental vigente, também representam uma solução à sustentabilidade hídrica, permitindo a redução do consumo de água potável através do reuso parcial ou total do efluente tratado, o que autorizaria o licenciamento ambiental do empreendimento nos casos de restrição ao lançamento do efluente gerado nos corpos receptores.

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para futuros trabalhos:

- Pesquisar e aplicar outros metais como eletrodos (Fe ou a combinação de eletrodos de Fe e Al).
- Comparar diferentes geometrias do eletrodo e arranjos de eletrodos.
- Desenvolver técnicas de captura de H_2 e avaliar a potencialidade desta produção para ser utilizado como combustível alternativo.
- Testar o tempo útil dos eletrodos.
- Estudar a utilização de outros agentes coagulantes após a eletrocoagulação.

REFERÊNCIAS

- A. BABUPONNUSAMI, K. MUTHUKUMAR, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557-572.
- ABUZAID N.S., AL-HAMOUZ Z., BUKHARI A.A., ESSA M.H., Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes, *Water Air Soil Pollut.* 109 (1999) 429–442.
- ADÁRIO, M. **Estudo de Utilização Do Processo Fenton Homogêneo No Tratamento De Efluentes Gerados Em Cabines De Pintura Da Indústria Moveleira.** Juiz de Fora: Engenharia, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014. Trabalho de Final de Curso.
- ADHOUM N., MONSER L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation[J]. *Chem Eng Process*, 43(10): 1281–1287.
- ADHOUM N., MONSER L., BELLAKHAL N., BELGAID E.J., Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr⁶⁺ by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater*, v. 112, 2004.
- ADAPUREDDY, Sri Malini; GOEL, Sudha. **Optimizing Electrocoagulation of Drinking Water for Turbidity Removal in a Batch Reactor.** In: International Conference on Environmental Science and Technology, 2012, Singapura.
- ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M.N.; LECLERC, J.P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; NEJMEDDINE, A. **Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n.4, p. 461-470, abril. 2005.
- ALVES, J.F. **Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- ANDREOLI, C.V. *et al.* **Alternativas de uso de resíduos do saneamento.** Rio de Janeiro: Abes, 2006. 417 p.
- APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** New York, 1992.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ARSAND, D.R.; KUMMERER, K.; MARTINS, A.F. **Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital waste by electrocoagulation.** *Science of the Total Environment* v.443, p.351-357, 2013.

AVSAR Y. KURT U., GONULLU T., Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 340–345.

BALANNEC B.; GENEVIÉVE, G.-G.; BERNARD, C.; MURIELLE, R.-B., GEORGES, D., Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination*, Rennes: Elsevier Science, v. 147, 2002.

BASTOS, A.C.L.M; RODRIGUES, E.M.S., SOUZA, J.P.I. **Físico-química**. 22^a. ed., Editora Universitária UFPA, Belém 2011, 302 p.

BASKARAN K., PALMOWSKI L.M., WATSON B.M., Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry, *Water Sci. Technol.*, v. 3, 2000.

BASKARAN K., PALMOWSKI L.M., WATSON B.M., Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry, *Water Sci. Technol. Water Supply*, v. 3, 2003.

BAZRAFSHAN, E.; MOEIN, H.; MOSTAFAPOUR, F. K.; NAKHAIE, S. Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

BENAZZI, L.T. Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios. (tese de Doutorado). Erechim: Universidade regional integrada do alto Uruguai e das missões - URI - campus Erechim. 2013, 23p.

BENAZZI, Toni Luis; KREBS, Jociane; NASCIMENTO, Mariele S. Do; MORES Rubia; DALLAGO, Rogério M.; LUCCIO, Marco Di . **Tratamento de Efluentes de Laticínio Utilizando Eletrofloculação em Fluxo Contínuo**. XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão, SC. Poster. 2012.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. **Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes**. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, n.1, p. 423-430, june. 2007.

BENSADOK K., BENAMMARA S., LAPICQUE F., NEZZAL G.. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. Elsevier B. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, 2008.

BENSADOK K., HANAFI N. El, LAPICQUE F., Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Ptelectrodes system. *Desalination*, v. 280, 2011.

BES-PIÁ A., MENDOZA-ROCA J.A., ALCAINA-MIRANDA M.I., IBORRA-CLAR A., IBORRA-CLAR M.I., Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies, *Desalination*, v. 149, 2002.

- BIDGA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**. v. 91, p. 62-6, 1995.
- BOUNAB, L.; IGLESIAS, O.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A.; GONZALEZ-ROMERO, E. **Effective monitoring of the electro-Fenton degradation of phenolic derivatives by differential pulse voltammetry on multi-walled-carbon nanotubes modified screen-printed carbon electrodes**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.180, p. 544-550, 2016
- BORBA, F.H.; MANENTI, D.R.; MÓDENES, A.N.; MORA, N.D.; ESPINOZAQUINÕES, F.R.; PALÁCIO, S.M.; YASSUE, P.H.; NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6 n. 1, jan/abr, 2010.
- BOROSKI, M. Estudo combinado de eletrocoagulação-flotação seguido de fotocatalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos. (**Dissertação de Mestrado**), Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2007, 88 p.
- BORTOLUZZI, C.A. **Processos Avançados De Tratamento De Efluentes Líquidos Da Indústria De Soro Visando A Obtenção De Água Para Reuso**. Erechim: Engenharia, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim, 2016. Tese (Doutorado).
- BOTTREL S. E. C. **Avaliação da remoção de Etilenotioréia (ETU) e 1,2,4 – Triazol através de procesos oxidativos avançados e adsorção**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.
- BOYE B., BRILLAS E., BUSO A., FARNIA G., FLOX C., GIOMO M., *et al.*, Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. *Electrochim.*, v. 52, 2006.
- BUNTNER, D.; SÁNCHEZ, A.; GARRIDO, J.M. (2013) Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 475-481.
- BHASKAR G.R., KARUPPIAH M.T., LATHA S.S., PARVATHY S., PRABHAKAR S., Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation, *Chem. Eng. J.*, v. 144, 2008.
- BRAGA, B. HESPANHOL, I.;CONEJO,J. G. L.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N. JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 2a reimpressão. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2004.305 p.
- BRASIL-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005**. Trata das condições de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.

BRASIL-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357 de 17 de abril de 2006.** Trata das condições de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2006.

BRASIL, M. da S.; MATOS, A. T. de; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Thypha sp.*) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, Sept. 2007 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo>. Acesso em 07 de fevereiro de 2010. BRASIL, M. S. et al. Modeling of pollution removal in constructed wetlands with

BRASIL-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2011.

BRILLAS E. e CASADO J., Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere*, v. 47, 2002.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*. 109, 6570–6631, 2009.

BRITO, N. B.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n. 2, p. 36-47, 2012.

CAN O.T., BAYRAMOGLU M., KOBYA M., Decolorization of reactive dye solutions by electrocuagulation using aluminium electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, 2003.

CARISSIMI, E. **Tratamento de Efluentes do Tingimento de Águas por Oxidação Química.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, 2001.

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L. , KOHLER, H. M. **The removal of zinc from liquid streams by electroflotation** *Minerals Engineering*. *Minerals Engineering*, v.19, n.13, p.1388-1392, november. 2006.

CAVALCANTE, A. M. Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo. 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

ÇELEBI, M.S.; OTURAN, N.; ZAZOU, H.; HAMDANI, M.; OTURAN, M.A. **Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electroFenton technology.** *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 996-1002, 2015.

CERQUEIRA, A.A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. **(Dissertação de Mestrado)**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2006, 111p.

COCKE D.L., MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.R., Electrocoagulation (EC)—science and applications. Elsevier Science. *Journal of Hazardous Materials*, v.84, 2001

COMBATT, M. P. M. **Aplicação de técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouros de aves**. 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2945/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 22 abr. 2016.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.

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

CHEN X., CHEN G., YUE P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, v. 19, 2000.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora Rima, 2004. 96 p.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H.A.; KASIRI, M.B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. ***Journal of Hazardous Materials B***, v.112 (1-2), p. 55-62, 2004.

DALLAGO, R.M.; DI LUCIO, M.; KÜHN, M.E.; KREBS, J.; DO NASCIMENTO, M.S.; BENAZZI, T.L.; VENQUIARUTO, L.D.; MORES, R. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente de laticínio. Erechim, ***Perspectiva***, v.36, n.135, p.101-111, 2012.

DAUFIN, G.; ESCUDIER, J.-P.; CARRÈRE, H.; BÉROT, S.; FILLAUDEAU, L.; DECLoux, M. (2001) Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Food and Bioproducts Processing*, v. 79, n. 2, p. 89-102.

DAVARNEJAD, MEHRAZIN NIKSERESHT, Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study, ***Journal of Electroanalytical Chemistry*** (2016).

DEMIREL B., YENIGUN O., ONAY T.T., Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process Biochem.*, v. 40, 2005.

DIEZ, A.M.; IGLESIAS, O.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. **Optimization of two-chamber photo electro Fenton reactor for the treatment of winery wastewater**. *Process Safety and Environmental Protection*, *In Press*, 2015.

DONINI, J. C. , KAN, J. , SZYNKARCZUK, J. , HASSAN, T. A. Operational cost of electrocoagulation. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, p. 1007-1012, 1994.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S.K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J.-F. **Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters.** Separation and Purification Technology, v.27, n.3,p.301-310, July 2008.

E. BRILLAS, C.A. MARTÍNEZ-HUITLE, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B*, 166–167 (2015) 603-643.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. **An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process.** *Journal of Hazardous Materials*, v.131, p.118-125, 2006.

FERREIRA, L. H., Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por Eletroflotação. (**Dissertação de mestrado**). Unicamp, Campinas-SP, 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2016. Disponível em <www.agencia.cnptia.embrapa.br/>. Acesso em 11 de fevereiro de 2017.

GERALDINO, L.C.H. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente da indústria de laticínio. (**Dissertação de Mestre**). Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB. 2014, 25p.

GOLDER, A.K.; SAMANTA, A.N.; RAY, S. **Removal of trivalent chromium by electrocoagulation.** Separation and Purification Technology, v.53,n.1, p33- 1, february.2007.

GUERRA, D.L.; OLIVEIRA, H.C.P.; CORREA DA COSTA, P.C.; VIANA, R.R.; AIROLDI, C. Adsorption of chromium (VI) ions on Brazilian smectite: effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Catena*, v. 82, p. 35-44, 2010.

GUIMARÃES F.F. e LANGONI, H. Leite: alimento imprescindível, mas com riscos para a saúde pública. *Revista de Veterinária e Zootecnia*, v. 16, IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acesso em 17 de fevereiro de 2015.

GUVEN G., PERENDECI A., TANYOLA A., Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater, *Chem. Eng. J.*, v. 151, 2009.

HAMDANI A., CHENNAOUI M. O., Assobhei, M. Mountadar, Dairy effluent characterization and treatment by coagulation decantation, *LAIT*, v. 84, 2004.

HARIDAS A., SURESH S., CHITRA K.R., MANILAL V.B., The buoyant filter bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater—process dynamics with dairy effluent, *Water Res.*, v. 39, 2005.

HANSEL D. F., OLIVEIRA L. M., IPNI International Plant Nutrition Institute nº 153 Março de 2016.

HENG LIN, NIHAL OTURAN, JIE WU, HUI ZHANG, MEHMET A. OTURAN, Cold incineration of sucralose in aqueous solution by electro-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 173 (2017) 218–225.

HU, C.; WANG, S.; SUN, J.; LIU, H.; QU, J. **An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al13 polymer formation.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 489, p. 234-240, 2016.

HOLT, Peter. **Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process.** Sydney 2002. Tese Doctor of Philosophy in Chemical Engineering-Department of Chemical Engineering University of Sydney. Disponível em <http://ses.library.usyd.edu.au/handle/2123/624>. Acesso em 08 agosto 2012.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2014. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acesso em 17 de fevereiro de 2015.

ILHAN F., KURT U., APAYDIN O., GONULLU M.T., Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 381–389.

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

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

KOBYA, M.; HIZ, H. ; SENTURK, E; AYDINER, C; DEMIRBAS, E. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation.** *Desalination*, v.190, n.1-3, p. 201-211, April. 2006.

KOVATCHVA V.K. e PARLAPANSKI M.D., Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, *Colloids Surf.*, v. 149, 1999.

KOPARAL A.SAVA; OUTVEREN, U.B. **Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.89 n.1 p. 83-94, january. 2002.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 267-279, 2011.

KUMAR, P.R.; CHAUDHARI, S.; KHILAR, K.C.; MAHAJAN, S.P. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, v.55, p.1245-1252, 2004.

KUSHWAHA J. P., SRIVASTAVA V. C., MALL I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. Elsevier B.V. Separation and Purification Technology 76 (2010) 198–205.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO, W. R. J. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. Engenharia Sanitária e Ambiental, V. 11, N. 2, p. 175 – 183, abr/jun 2006.

LEAL M.C.M.R., FREIRE D.M.G., CAMMAROTA M.C., SANT'ANNA JR. G.L., Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. Process Biochemistry, v. 41, 2006.

LI, X., JIN, X., ZHAO, N., ANGELIDAKI, I., ZHANG, Y., Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell, **Bioresource Technology** (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.114>.

M. AHMADI, F. GHANBARI, S. MADIHI-BIDGOLI, Photoperoxi-coagulation using activated carbon fiber cathode as an efficient method for benzotriazole removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and mechanism, J. Photochem. Photobio., A 322–323 (2016) 85-94.

M. MORADI, F. GHANBARI, E. MINAEE TABRIZI, Removal of acid yellow 36 using Box–Behnken designed photoelectro-Fenton: a study on removal mechanisms, Toxicol. Environ. Chem. 97 (2015) 700- 709.

MACHADO, R.M.G.; FREIRE, V.H.; SILVA, P.C.; FIGUEIREDO, D.V.; FERREIRA, P.E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 2002.

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

MARTÍNEZ-HUITLE, C.; e ANDRADE, L. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova*, 34, pg. 850-858, 2011.

MAZIVIERO, G.T. **Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto por meio dos sistemas – teste *allium cepa* e *tradescantia pallida***. 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). UNESP/Rio Claro/SP/2011.

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

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. Journal of Hazardous Materials, v.114, n.1-3, p. 199-210, October. 2004.

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, June. 2001

MURUGANANTHAN M., RAJU G.B., PRABHAKAR S., Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation, *J. Hazard. Mater.*, v. 109, 2004.

N. JAAFARZADEH, F. GHANBARI, M. AHMADI, M. OMIDINASAB, Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction: Permanganate, Electro-Fenton and Co_3O_4 /UV/peroxymonosulfate, **Chemical Engineering Journal (2016)**.

NELLY FLORES, IGNASI SIRÉS, JOSÉ ANTONIO GARRIDO, FRANCESC CENTELLAS, ROSA MARÍA RODRÍGUEZ, PERE LLUÍS CABOT, ENRIC BRILLAS*, Degradation of trans-ferulic acid in acidic aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *J. Hazard. Mater.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.040>.

NETO, A.O.; DIAS, R.R.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M. **Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool**. *Eclética Química*, v. 3, p. 81-88, 2006.

OUAISSA, Y.A.; CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMAILI, A. **Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p. 177-184, 2014.

OMIL F., GARRIDO J.M., ARROJO B., MENDEZ R., Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale, *Water Res.*, v. 37, 2003.

OTURAN A. MEHMET, HENG LIN, NIHAL OTURAN, JIE WU, HUI ZHANG. Cold incineration of sucralose in aqueous solution by electro-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, 2016.

PALÁCIO, S.M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C.; MANENTI, D. R. **Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea (uv/tio₂/h₂o₂) no tratamento de um efluente têxtil clorado**. *Engevista (UFF)*, v. 17, p. 407-420, 2015.

PANIZZA, G. M., CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 638, p. 236–40, 2010.

PERALTA, H.A. **Tratamento De Efluentes De Lavagem De Veículos Por Eletrocoagulação E Eletroflotação**. Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.10, n.18; p. 2014.

PERLE M., KIMCHIE S., SHELEF G., Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater, *Water Res.*, v. 29, 1995.

POOMPAVAI S. e THESIS M.P., Pondicherry University, Pondicherry, India, 2002

QASIM, W. & MANE, A.V. (2013) Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Resources and Industry*, v. 4, 2013, p. 1-12.

QUEIROZ, M. T. A; FERNANDES, C. M; ALVIM, L. B; COSTA, T. C; AMORIM, C. C. Produção mais limpa: Fenton homogêneo no tratamento de efluentes têxteis. VIII Simpósio de excelência em gestão e tecnologia. 2011.

RAJESHWAR K., IBANEZ J.G., SWAIN G.M., *Electrochemistry and the environment*, J. Appl. Electrochem., v. 24, 1994.

RANGEL, R. M. **Organic matter removal from oil-water emulsions by electrocoagulation-1. Thermodynamic analysis.** R. Esc. Minas, Ouro Preto, 66(1), 77-83, jan. mar. | 2013.

RANGEL, R. M. **Organic matter removal from oil-water emulsions by electrocoagulation. 2 - Mathematical model .** R. Esc. Minas, Ouro Preto, 67(1), 67-72, jan. mar. | 2014.

RAMASAMY E.V., GAJALAKSHMI S., SANJEEVI R., JITHESH M.N., ABBASI S.A., Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflowanaerobic sludge blanket reactors, *Bioresour. Technol.*, v. 93, 2004.

RIO GRANDE DO SUL, Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA. **Resolução nº 128**, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

RIVEIRO A.B., MATEUS E.P., OTTOSEN L.M., BECH-NIELSEN G., Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from chromated copper arsenate-treated timber waste, *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, 2000.

ROCHA N. HASTENREITER (2014), Estudo Do Processo Fenton Homogêneo Na Remoção De Matéria Orgânica Do Lixiviado Da Ctr Zona Da Mata. Juiz de Fora, UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (Trabalho Final de Curso).

RODRIGUES. S.S., Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Águas Contaminadas com efluentes Têxteis. Campina Grande, fevereiro de 2014.

SANDHWAR, VISHAL KUMAR, PRASAD, BASHESHWAR., Terephthalic acid removal from aqueous solution by electrocoagulation and electro-Fenton methods: process optimization through response surface methodology. **Process Safety and Environment Protection**, Uttarakhand, India. 2017.

SANTOS, I.; FILL, H.D.; SUGAI, M.R.V.B.; BUBA, H.; KISHI, R.T.; MARONE, E.; LAUTERT, L.F. **Hidrometria Aplicada**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba-PR. 2007, 372 p.

SARRIA V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today.*, v. 76, 2002.

SENGIL, I.A. e OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. **Journal Hazardous Materials**. v. 137, p. 1197-1205, 2006.

SIDRA – Sistema IBGE de Recuperação Automática. Censos Agropecuários 1995-96 e 2006 e Pesquisa Pecuária Municipal. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?z=t&o=11&i=P>>. Acesso em: 09 nov. 2014.

SILES J. A.; GUTIÉRREZ, M.C., MARTÍN, M.A. MARTÍN, A. Physical–chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, Vol. 102, p. 6348-6351, 2011.

SIMANTIRAKI, F.; KOLLIAS, C.G.; MARATOS, D.; HAHLADAKIS, J.; GIDARAKOS, E. Qualitative determination and application of sewage sludge and municipal solid waste compost for BTEX removal from groundwater *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, pg 9-17, 2013.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Eletrochimica Acta*, 42 (13), pg. 2009-2012, 1997

SOOKNAH R.D. e WILKIE A.C., Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater, *Ecol. Eng.*, v. 22, 2004.

SOUZA, K.R. Degradação Foto Fenton de Carbono Orgânico Total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

SOUSA, A. **Estudo de Remoção do Fármaco Cloridrato de Ciprofloxacina em Solução pelo Processo de Eletrocoagulação**. Toledo: Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016. Dissertação (Mestrado).

SOUSA, M. B., Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granular com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. **Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ**, Rio de Janeiro, 2010.

SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. 114 f. Dissertação (mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SHEN F., GAO P., CHEN X., CHEN G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, 2003.

STRATE, J. **Avaliação do processo de eletrocoagulação/ flotação para tratamento de efluente de indústria de laticínios.** Lajeado: Engenharia Ambiental, UNIVATES, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso.

TARR, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications.* New York: Marcel Dekker, Inc. 2003

TEZCAN Ün, Ü., UGUR, S., KOPARAL, A.S., BAKIR ÖGÜTVEREN, Ü., Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separ. Purif. Technol.*, v. 52, 2006. BASTOS, A.C.L.M; RODRIGUES, E.M.S., SOUZA, J.P.I. **Físico-química.** 22^a. ed., Editora Universitária UFPA, Belém 2011, 302 p.

TOSIK, R.; WIKTOROWSKI, S. Color Removal and Improvement of Biodegradability of Wastewater from Dyes Production Using Ozone and Hydrogen Peroxide. *Ozone-Science & Engineering*, v. 23, n. 4, p. 295-302, 2001.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia ciência e aplicação.** 3a edição. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002. 943 p.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 947-952, 2010.

THEODORO, P. **Utilização Da Eletrocoagulação No Tratamento De Efluentes Da Indústria Galvânica.** Toledo: Química, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná Unioeste Centro De Engenharias E Ciências Exatas, 2010. Dissertação (Mestrado).

TRESVISAN, Thales Schwanka. **Coagulante Tanfloc SG como alternativa ao uso de coagulantes químicos no tratamento de água na ETA Cafezal.** 2012. 105 f. Monografia (Teste de Conclusão de Curso) – Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

UN U.T., UGUR S., KOPARAL A.S., ÖGÜTVEREN U.B., Electrocoagulation of olive Mill wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, v. 52, 2006.

WACHTER, N. (2014) **Degradação eletroquímica do antibiótico ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo.** São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, Dissertação (Mestrado).

WIENDL, W. G. *Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários.* Rio de Janeiro: ABES, 1998, 367 p.

WILKIE A.C., CASTRO H.F., CUBINSKI K.R., OWENS J.M., YAN S.C., Fixed film anaerobic digestion of flushed dairy manure after primary treatment: wastewater production and characterisation, *Biosyst. Eng.*, v. 89, 2004.

WONG H.M., SHANG C., CHEUNG Y.K., CHEN G., Chloride Assisted Electrochemical Disinfection, in: *Proceedings of the Eighth Mainland-Taiwan Environmental Protection Conference*, Tsin Chu, Taiwan, 2002.

XIA, G.; LU, Y.; XU, H. An energy-saving production of hydrogen peroxide via oxygen reduction for electro-Fenton using electrochemically modified polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Separation and Purification Technology*, v.156, p. 553-560, 2015.

VALENTE F. S. G. (2012), Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes líquidos da indústria de laticínio. Viçosa MG, UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA (Tese de Doutorado).

VON SPERLING, M.; Introdução à qualidade das água e ao tratamento de esgotos - Princípio do tratamento biológico de águas residuárias, 2a ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Belo Horizonte, 1996.