

GERSON DE FREITAS SILVA VALENTE

**AVALIAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE LÍQUIDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

V154a
2012

Valente, Gerson de Freitas Silva, 1973-
Avaliação de eletrocoagulação no tratamento de efluente
líquido da indústria de laticínios / Gerson de Freitas Silva
Valente. – Viçosa, MG, 2012.
xi, 106f. : il. ; 29cm.

Orientador: Regina Célia Santos Mendonça.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Indústria de laticínios - Eliminação de resíduos.
2. Resíduos industriais. 3. Águas residuais - Purificação.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 637.127


GERSON DE FREITAS SILVA VALENTE

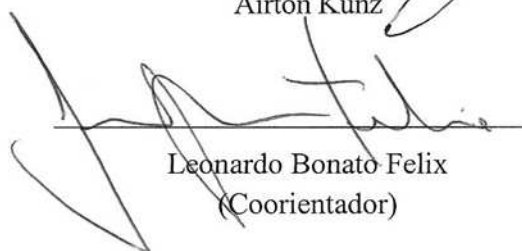
**AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE LÍQUIDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS**

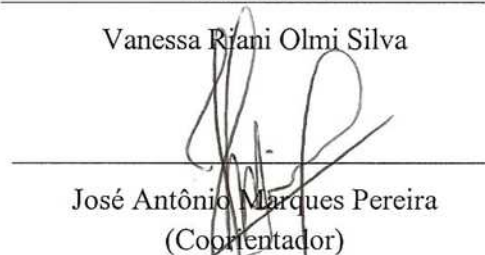
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 27 de julho de 2012


Airton Kunz


Vanessa Riani Olmi Silva


Leonardo Bonato Felix
(Coorientador)


José Antônio Marques Pereira
(Coorientador)


Regina Célia Santos Mendonça
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa.

Ao Instituto Federal do Sul de Minas.

À professora e orientadora, Regina Célia, meu agradecimento especial, por suas observações, pelo empenho e pela dedicação com que me orientou, tornando possível a realização desta tese.

À minha família que me apoiou e me acompanhou em todas as etapas.

À esposa e aos filhos, pelo incentivo e suporte.

A todos os colegas e professores da pós-graduação.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo geral.....	2
2.2. Objetivos específicos	2
Eletrocoagulação: princípios e aplicação no tratamento de efluentes líquidos de indústrias de laticínios.....	3
Resumo.....	3
1. Introdução.....	3
2. Teoria da eletrocoagulação	4
3. Espécies químicas em solução.....	9
4. Configuração de reatores	14
5. Aplicação na indústria de laticínios	16
6. Benefícios e desvantagens da EC.....	18
7. Disposição final do lodo	19
8. Conclusão	20
9. Referências bibliográficas	20
Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de ferro	24
Resumo.....	24
1. Introdução.....	24
2. Material e métodos.....	26
2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise	26
2.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	27
2.3. Planejamento experimental	28
3. Resultados e discussão.....	29
3.1. Caracterização do efluente	29
3.2. Resultados dos ensaios	30
4. Conclusão	36
5. Referências bibliográficas	37

Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de alumínio.....	39
Resumo.....	39
1. Introdução.....	39
2. Material e métodos.....	40
2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise	40
2.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	41
2.3. Planejamento experimental	42
3. Resultados e discussão.....	43
3.1. Caracterização do efluente	43
3.2. Resultados dos ensaios	44
4. Conclusão	50
5. Referências bibliográficas	50
Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de zinco	53
Resumo.....	53
1. Introdução.....	53
2. Material e métodos.....	55
2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise	55
2.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	56
3. Resultados e discussão.....	58
3.1. Caracterização do efluente	58
3.2. Resultados dos ensaios	60
4. Conclusão	66
5. Referências bibliográficas	67
Predição da demanda química de oxigênio em efluente líquido de uma indústria de laticínios tratado por eletrocoagulação usando redes neurais artificiais.....	69
Resumo.....	69
1. Introdução.....	69
2. Material e métodos.....	71
2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise	71
2.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	72

	Página
2.3. Modelagem em RNA.....	74
2.4. Ordenação da importância relativa das variáveis de entrada da RNA.....	75
3. Resultados e discussão.....	75
3.1. Caracterização do efluente	75
3.2. Predição da DQO final em RNA.....	76
3.3. Importância relativa das variáveis de entrada na DQO final	79
3.3.1. Efeito das variáveis operacionais na DQO final.....	81
3.3.2. Efeito das características do efluente na DQO final.....	84
4. Conclusão	86
5. Referências bibliográficas	87
Avaliação do custo de energia elétrica e de material no tratamento de efluente de uma indústria de laticínios por eletrocoagulação	90
Resumo.....	90
1. Introdução.....	90
2. Material e métodos.....	91
2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise	91
2.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	92
2.3. Planejamento experimental	92
2.4. Avaliação de elementos de custo	93
3. Resultados e discussão.....	93
3.1. Caracterização do efluente	93
3.2. Ensaio de eletrocoagulação.....	94
3.3. Avaliação de elementos de custo	98
4. Conclusões.....	102
5. Referências bibliográficas	103
3. CONCLUSÕES GERAIS.....	105

RESUMO

VALENTE, Gerson de Freitas Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios.** Orientadora: Regina Célia Santos Mendonça. Coorientadores: Leonardo Bonato Felix e José Antônio Marques Pereira.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios utilizando as variáveis operacionais: material de construção do eletrodo (ferro, alumínio e zinco), o pH inicial do efluente; o tempo de eletrólise; a densidade de corrente elétrica, e a distância entre os eletrodos. Ainda, modelar a redução da demanda química de oxigênio por meio de redes neurais artificiais, e em também verificar a importância relativa das variáveis de entrada da rede neural artificial no cálculo da demanda química de oxigênio após o tratamento por eletrocoagulação. Por último, avaliar o custo referente aos componentes de custo operacional, custo de energia elétrica, custo de desgaste dos eletrodos e custo de reagente para ajustar o pH do efluente. Com uso de eletrodos de ferro obteve-se que o tempo de eletrólise de 15 minutos, pH inicial próximo ao neutro e densidade de corrente elétrica de $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ resultaram em maior redução na demanda química de oxigênio, isto é, aproximadamente 58 %; Com o uso de eletrodos de alumínio obteve-se que 23 minutos de tempo de eletrólise, pH inicial de 5,0 e densidade de corrente elétrica de $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ apresentaram os melhores resultados. Para essas condições o tratamento por eletrocoagulação apresentou eficiência de remoção de DQO de 52 %. Com o uso de eletrodos de zinco, a melhor condição operacional foi densidade de corrente elétrica em torno de $86,2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise de 43 minutos e pH inicial da amostra próximo 7,2. Nessa melhor condição operacional foi possível reduzir a demanda química de oxigênio em aproximadamente 58 %. Na modelagem por redes neurais artificiais, a melhor rede neural artificial treinada, validada e testada apresentou coeficiente de correlação entre os dados experimentais e os calculados de 0,97 para o grupo de dados usados para o treinamento, de 0,96 para o grupo de dados usados para validação e 0,96 para os dados usados para o teste da rede. A avaliação da importância relativa de variáveis de entrada na rede neural artificial para calcular a demanda química de oxigênio após tratamento por eletrocoagulação permitiu concluir que a principal variável de entrada foi a concentração de sólidos dissolvidos totais seguida pela demanda química de oxigênio do efluente bruto. A avaliação do

custo do tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios por eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio mostrou que para remoção de 70 % de DQO, o custo referente ao desgaste do eletrodo, consumo de energia elétrica e consumo de reagentes para ajuste de pH foi R\$ 2,68 por metro cúbico.

ABSTRACT

VALENTE, Gerson de Freitas Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Evaluation of electrocoagulation in the treatment of liquid effluent from the dairy industry.** Adviser: Regina Célia Santos Mendonça. Co-advisers: Leonardo Bonato Felix and José Antônio Marques Pereira.

The present work had as objectives: to evaluate the application of electrocoagulation in the treatment of liquid effluent from the dairy industry using the following operating variables: construction of the electrode material (iron, zinc and aluminum), the initial pH; electrolysis time, the electrical current density and the distance between the electrodes. The model reduced chemical oxygen demand by means of artificial neural networks, and also checked the relative importance of input variables from the neural network in the calculation of chemical oxygen demand after treatment by electrocoagulation. Finally, it evaluated the operating cost, electricity cost, cost of electrode wear and reagent cost to adjust the pH of the effluent. With the use of iron electrodes it was found that electrolysis time of 15 minutes, initial pH near neutral and electrical current density of $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ resulted in a greater (approximately 58 %) reduction in chemical oxygen demand. With the use of aluminum electrodes it was found that 23 minutes of electrolysis time, initial pH of 5.0 and density of electrical current of $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ showed the best results. The variable distance between electrodes had no significant effect. For these conditions for electrocoagulation treatment COD removal efficiency was of 52 %. With the use of zinc electrodes, the best operating condition of electrical current density was about $86.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, electrolysis time of 43 minutes and an initial pH of the sample near 7.2. Under the best operating conditions it was possible to reduce the chemical oxygen demand by approximately 58 %. In modeling by artificial neural networks, for the best artificial neural network trained, validated and tested, the correlation coefficient between experimental and calculated values was 0.97 for the data set used for training, 0.96 for the data set used for validation and 0.96 for the data used to test the network. The evaluation of the relative importance of input variables in artificial neural network to calculate the chemical oxygen demand after treatment by electrocoagulation concluded that the main input variable was the concentration of total dissolved solids followed by chemical oxygen demand of the effluent. Using aluminum electrodes it was found that the cost of treating (cost of electricity, cost

related to electrode wear and reagent costs for pH adjustment) the liquid effluent of a dairy by electrocoagulation was R\$ 2.68 per cubic meter for 70 % removal of COD.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O tratamento de efluente líquido por eletrocoagulação (EC) tem apresentado grande avanço nas últimas décadas e como a maioria das indústrias alimentícias gera águas residuárias caracterizadas por alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e alta demanda química de oxigênio, essa tecnologia é uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental.

Embora eletrocoagulação apresente uma melhor relação custo-eficiência em comparação com métodos químicos de tratamento de águas residuárias, alguns autores relatam que a principal dificuldade que limita o desenvolvimento dessa técnica é a falta de estudos para a sua aplicação.

Em virtude da complexidade das reações envolvidas na EC há grande dificuldade na determinação dos parâmetros cinéticos, levando a incertezas no aumento de escala e, conseqüentemente, no projeto do reator em escala industrial. Um modelo confiável para qualquer estação de tratamento de águas residuárias é essencial, a fim de fornecer uma ferramenta para prever o seu desempenho e para controlar a operação do processo. Isso pode minimizar os custos de operação e assegurar a estabilidade do funcionamento da estação. Este processo é complexo e atinge um alto grau de não linearidade em virtude da presença de constituintes biológicos, que apresentam grande variabilidade, tornando-o de difícil modelagem mecanicista. Predizer os parâmetros operacionais de plantas convencionais usando técnicas experimentais também é um passo demorado e é um obstáculo para esses processos.

As redes neurais artificiais (RNA) têm várias vantagens sobre os modelos fenomenológicos tradicionais ou modelos empíricos, pois não requerem que sejam estabelecidas condições de contorno. RNA desenvolvem um mapeamento das variáveis de entrada e saída, os quais podem ser usados para predizer parâmetros de saída do sistema.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios. Ainda, modelar a redução da demanda química de oxigênio por meio de redes neurais artificiais, e avaliar o custo de aplicação da técnica.

2.2. Objetivos específicos

1. Avaliar a aplicação de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de da indústria de laticínios utilizando eletrodos de ferro;
2. Avaliar a aplicação de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de da indústria de laticínios utilizando eletrodos de alumínio;
3. Avaliar a aplicação de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de da indústria de laticínios utilizando eletrodos de zinco;
4. Modelar a redução da demanda química de oxigênio por redes neurais artificiais e avaliar a importância relativa das variáveis de entrada da rede neural artificial selecionada na demanda química de oxigênio do efluente tratado; e
5. Avaliar o custo de energia e de consumo de materiais para eletrodo de melhor resposta no tratamento de efluente de uma indústria de laticínios.

Eletrocoagulação: princípios e aplicação no tratamento de efluentes líquidos de indústrias de laticínios

Resumo: Eletroflotação ou eletrocoagulação é uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes líquidos industriais, que sejam sistemas coloidais. Esta técnica tem recebido atenção em pesquisa e desenvolvimento nos últimos anos, porém esforços são necessários para entender os mecanismos fundamentais relacionados com os parâmetros de projeto que possam levar à otimização da operação. Este trabalho apresenta uma discussão dos mecanismos fundamentais da eletrocoagulação, bem como o estado da arte de pesquisa e o desenvolvimento do uso da eletrocoagulação para o tratamento de efluentes líquidos de indústrias de laticínios.

1. Introdução

Na maioria da vezes, efluentes líquidos de indústrias de laticínios são sistemas coloidais em que um ou mais componentes apresentam diâmetro de partícula entre 1 nm e 1 μm . Essas substâncias coloidais são provenientes da matéria-prima e de insumos utilizados nos processos de fabricação, e também dos produtos finais do processamento (HOLT *et al.*, 2002).

As características do efluente líquido pode variar, pois depende do produto que é elaborado, da tecnologia de fabricação empregada, da aplicação adequada das boas práticas de fabricação, e também do nível de treinamento dos funcionários. O efluente gerado no beneficiamento do leite contém DQO em torno de 3.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em indústrias em que há grande produção de queijos sem aproveitamento de soro, o valor de DQO pode chegar a 50.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesses tipos de efluentes, o teor de lipídeos pode ser superior a 1.500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (MATOS *et al.*, 2010).

O tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de laticínios envolve um conjunto de operações (processo) necessárias para remover a matéria orgânica presente nesses efluentes. As operações de tratamento estão diretamente associadas à composição do efluente gerado (MUNAVALLI; SALER, 2009).

Efluentes líquidos da indústria de laticínios geralmente são tratados usando métodos biológicos, como o tratamento usando lodos ativados, em lagoas aeradas, em filtros biológicos aeróbios, em reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB), em filtros anaeróbios, entre outros. Tratamentos por métodos físico-químicos, como

o tratamento por coagulação-floculação usando coagulantes orgânicos e inorgânicos, e tratamentos por membranas, como a nanofiltração e, ou, a osmose reversa, também são empregados. Alguns trabalhos apresentam a aplicação de adsorção, e enquanto outros, a aplicação de sistemas alagados (DEMIREL *et al.*, 2005; MATOS *et al.*, 2010; KUSHWAHA *et al.*, 2011).

O tratamento biológico aeróbio apresenta como principal desvantagem o elevado consumo de energia elétrica, enquanto o anaeróbio apresenta baixa remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), tornando necessário um tratamento complementar. Entre os métodos físico-químicos, o tratamento por coagulação-floculação é usado principalmente para remoção de substâncias coloidais (AL-MUTAIRI *et al.*, 2004; KUSHWAHA *et al.*, 2011).

Uma sistema de tratamento constituído por uma etapa anaeróbia seguido por outra etapa aeróbia apresentam melhores resultados de remoção de matéria orgânica e nutrientes. Métodos de tratamento por membranas também são usados. As características do efluente obtidas no tratamento usando membranas permitem o reuso (WANG *et al.*, 2006; KUSHWAHA *et al.*, 2010a; KUSHWAHA *et al.*, 2011).

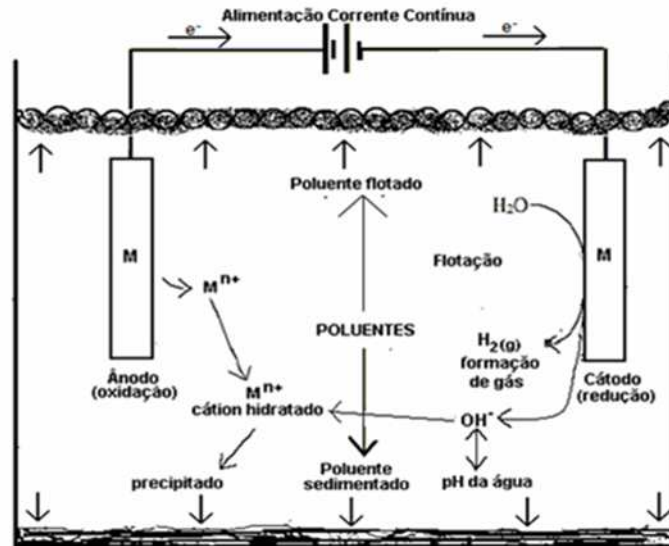
Sistemas mistos de tratamento como, por exemplo, tratamento por membranas combinados com tratamento biológico e, ou, método físico-químico parecem ser as opções mais adequadas para o futuro, pois permitiria o reuso da água com custo adequado (KUSHWAHA *et al.*, 2010a; KUSHWAHA *et al.*, 2011).

Entre os métodos físico-químicos, a coagulação usando agentes coagulantes naturais, como goma guar, goma xantana, é uma alternativa promissora (KUSHWAHA *et al.*, 2010a). Entretanto, a eletrocoagulação (EC) tem-se apresentado muito eficiente para tratamento de efluentes industriais. Na EC, o agente coagulante-floculante é gerado no reator e ocorre no mesmo equipamento a coagulação, flotação e remoção do material. Na EC, um reator contém eletrodos metálicos (ferro, alumínio, entre outros) que produzem o agente coagulante-floculante. Além de gerar o agente coagulante-floculante são formadas microbolhas de gases responsáveis pela flotação de substâncias (CRESPILHO *et al.*, 2004; MOLLAH *et al.*, 2004).

2. Teoria da eletrocoagulação

O desenvolvimento da legislação relativa às descargas de águas contaminadas no ambiente natural e o avanço da pesquisa dos processos eletroquímicos na

década de 1980 fez ressurgir o interesse pela EC para o tratamento de águas residuárias. A Figura 1 mostra um esquema geral de um reator de eletrocoagulação (MOLLAH *et al.*, 2004).



Fonte: Mollah *et al.* (2004).

Figura 1 – Representação esquemática do reator de EC.

Observa-se, na Figura 1, os eletrodos usando conexão elétrica em paralelo e ligados a uma fonte de corrente elétrica contínua. No anodo ocorre a oxidação gerando íons do metal, enquanto no catodo a produção de gás hidrogênio e íons hidroxila. Esses íons em meio aquoso ficam em equilíbrio químico, e ao mesmo tempo reagem com as substâncias presente no efluente. Ocorre principalmente coagulação química e, em seguida, a formação dos flocos que podem ser separados por sedimentação ou floculação dependendo das características do efluente (CRESPILHO *et al.*, 2004).

Considerando que as únicas reações químicas que ocorrem no reator de eletrocoagulação são a oxidação do metal no anodo e a redução de água no catodo é possível determinar a massa de metais dissolvidos e hidrogênio formado durante a eletrólise a uma corrente I , usando a lei de Faraday:

$$m = \frac{I t M}{n F} \quad (\text{Eq. 1}),$$

em que m é a massa de metais dissolvidos ou gás formado (g), I é a intensidade de corrente elétrica aplicada (A), t é o tempo de eletrólise (s), M é a massa molar do elemento ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), F é a constante de Faraday ($96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) e n é o número de elétrons transferidos (BENNAJAH, 2007;).

Se o modelo inclui p eletrodos de eletrólise, e é alimentado por uma vazão (Q), então, a razão entre a massa do metal e vazão é:

$$C = \frac{m (p - 1)}{Q_e} \quad (\text{Eq. 2}),$$

em que C ($\text{kg}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$) é a razão entre a massa do metal dissolvido e a vazão de alimentação, Q_e é a vazão de alimentação do reator ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), p é o número de eletrodos e m é a quantidade teórica de metais dissolvidos (kg).

Se outras reações eletroquímicas ocorrem simultaneamente, a corrente não é totalmente utilizada pela reação de oxidação.

Considerando a reação de eletrólise:



em que A é a espécie oxidante, P a espécie reduzida, n o número de mols de elétrons e γ_p o número de mols de P produzidos.

Se esta é a única reação a ocorrer, a lei de Faraday indica que a produção de γ_p mols de P exige a passagem de γ_p mols de elétrons, ou seja, a quantidade de eletricidade (Q_0) é:

$$Q_0 = n N e_0 = n F \quad (\text{Eq. 4}),$$

em que N é o número de Avogadro ($6,022 \times 1.023 \text{ mol}^{-1}$), F a constante de Faraday, e_0 a carga elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) e n o número de elétrons.

Sempre várias reações eletroquímicas ocorrem ao mesmo tempo. Diferentes expressões de desempenho (σ_c) podem ser usadas:

$$\sigma_c = \frac{X}{Y} \quad (\text{Eq. 5}),$$

em que X é o consumo de energia elétrica para produzir γ_p mols de P e Y o consumo de energia elétrica pela eletrólise, ou:

$$\sigma_c = \frac{I_t t}{I_c t} \quad (\text{Eq. 1.6}),$$

em que I_t é o consumo de energia elétrica teórico e I_c o consumo de energia real.

O rendimento energético (RE) é definido por:

$$RE = \frac{W}{Z} \quad (\text{Eq. 7}),$$

em que W é a energia elétrica mínima para produzir γ_p mols de P , Z a energia elétrica consumida pela eletrólise. Ou:

$$RE = \frac{I_t E_{Eq}}{I_c U_{Ap}} \quad (\text{Eq. 8}),$$

em que E_{Eq} é o potencial de equilíbrio, U_{Ap} é a tensão elétrica medida.

Em uma célula eletrolítica durante a eletrólise, a diferença de potencial (U_{Ap}) necessária é formada pela soma de vários termos. Esses vários termos são: o potencial de equilíbrio reversível do anodo (E_a); o sobrepotencial de ativação no anodo (η_{Aa}), que é uma função da densidade de corrente elétrica, a sobretensão de difusão do anodo (η_{Da}), que é o resultado da diferença na concentração de uma espécie entre o anodo e a solução, em virtude de fenômenos de difusão; a resistência ôhmica da solução, que converte parte da energia elétrica em calor por efeito Joule; a sobretensão de difusão no catodo (η_{Dc}) gerado pelo gradiente de concentração perto do catodo; a sobretensão de ativação (η_{Ac}), a reação eletroquímica que ocorre no catodo; ao potencial de equilíbrio reversível do catodo (E_c). A relação entre diferentes componentes da equação é descrita de várias formas por vários autores (CHEN *et al.*, 2002; BENNAJAH, 2007; MOUEDHEN *et al.*, 2008). A Figura 2 representa a decomposição da tensão elétrica da célula eletrolítica.

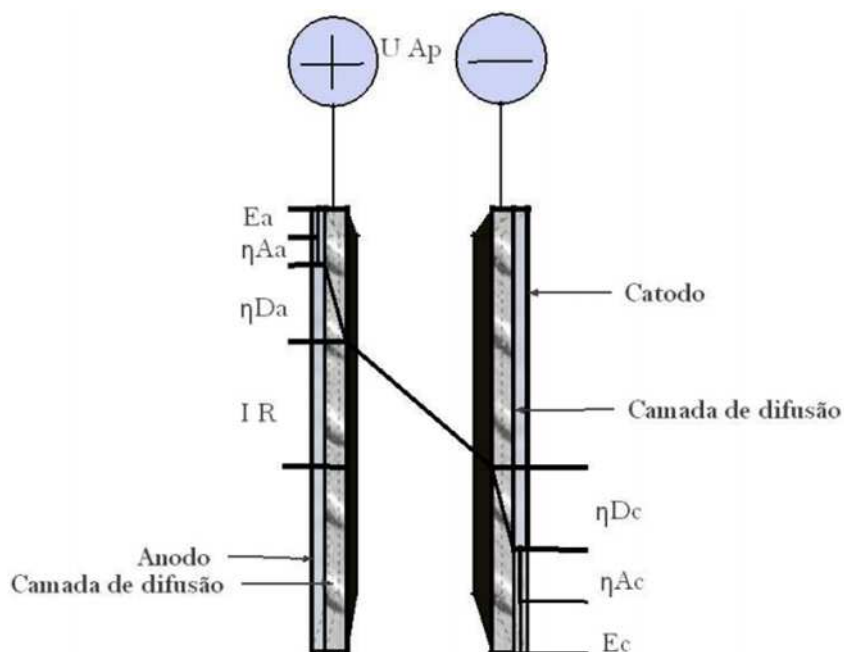
A diferença de potencial aplicada entre os eletrodos é:

$$U_{Ap} = E_a - E_c + \eta_{Aa} + \eta_{Da} + |\eta_{Dc}| + |\eta_{Ac}| + IR \quad (\text{Eq. 9}),$$

$$U_{Ap} = E_{Eq} + \sum \eta + IR \quad (\text{Eq. 10}),$$

em que U_{Ap} é a tensão elétrica medida (diferença de potencial), E_{Eq} é o potencial de equilíbrio, $\sum \eta$ é o somatório de sobretensão anódica e catódica e (IR) é a resistência ôhmica (CHEN *et al.*, 2002; BENNAJAH, 2007).

A diferença de potencial (E_{Eq}) correspondente à diferença de potencial entre o anodo e o catodo. Essa é a diferença de potencial necessária para ocorrer as reações de oxirredução. A soma das sobretensões ($\sum \eta$) expressa as limitações cinéticas das



Fonte: adaptada de Bennajah (2007).

Figura 2 – Decomposição da tensão elétrica da célula eletrolítica.

reações nos eletrodos. Ele caracteriza as diferentes etapas da reação eletroquímica (CHEN *et al.*, 2002).

A resistência ôhmica, entretanto, é característica da composição da solução e sua condutividade. No caso de eletrodos planos, tem-se:

$$IR = \frac{I d}{A k} \quad (\text{Eq. 11}),$$

ou,

$$IR = \frac{j d}{k} \quad (\text{Eq. 12}),$$

em que I é a intensidade de corrente elétrica (A), d a distância entre os eletrodos (cm), A a superfície ativa do eletrodo (cm²), k a condutividade da solução (S·cm⁻¹), j a densidade de corrente elétrica (A·m⁻²) (BENNAJAH, 2007).

Para soluções com baixa condutividade elétrica, a resistência ôhmica é o principal componente da diferença de potencial aplicada. No entanto, quando o efluente apresenta baixa resistência ôhmica, ambas as contribuições E_{Eq} e $\sum \eta$ são importantes para U_{Ap} (CHEN, 2004).

A tensão elétrica aplicada (U_{Ap}) contribui significativamente para o custo operacional do processo, pois afeta a potência aplicada (P) ao reator (CHEN, 2004).

$$P(W) = U_{Ap} I \quad (\text{Eq. 13}),$$

O conhecimento da vazão de alimentação do reator permite determinar o custo operacional da energia elétrica por unidade de volume ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$). Para uma avaliação precisa do consumo de energia elétrica, é importante, avaliar o desempenho do retificador, equipamento que fornece a corrente contínua aos eletrodos (BAYRAMOGLU *et al.*, 2006).

As variáveis que afetam a taxa de reação do eletrodo são constituídas por variáveis relacionadas ao eletrodo (materiais de construção, área superficial, condição da superfície), variáveis relacionadas à transferência de massa, concentrações superficiais e adsorção, concentração de espécies eletroativas na solução, variáveis elétricas e variáveis externas como temperatura, pressão e tempo de eletrólise (YILMAZ *et al.*, 2005; BENNAJAH, 2007).

As diferentes relações mostradas na literatura são provenientes do trabalho de Faraday. A relação de proporcionalidade entre a corrente faradaica e a velocidade da reação de eletrólise é:

$$v = \frac{I}{n F A} = \frac{j}{n F} \quad (\text{Eq. 14}),$$

em que v é a velocidade de oxidação ou redução ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), I a intensidade de corrente elétrica (A), A a superfície ativa do eletrodo (cm^2), j a densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) e F a constante de Faraday.

Diferentes modelos podem ser estabelecidos de acordo com as fases determinantes da velocidade da reação global (BENNAJAH, 2007; MOUEDHEN *et al.*, 2008).

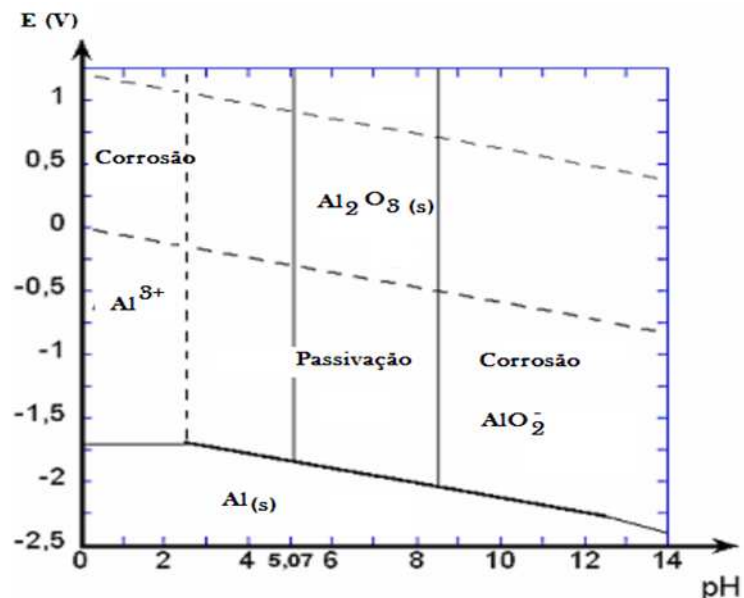
3. Espécies químicas em solução

No caso de eletrodos construídos em alumínio, após a eletrólise esse metal pode coexistir em diferentes formas na solução. Em pH baixo, o alumínio está praticamente no estado iônico Al^{3+} . Elevando o pH, o cátion Al^{3+} combina com íons OH^- formando espécies iônicas de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A solubilidade do

alumínio trivalente é praticamente zero em pH entre 6 e 7. Além disso, a solubilidade aumenta com a formação de íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (MOLLAH et al., 2001).

Cátions Al^{3+} reagem com a água e vários ânions, Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , e também com sílica e matéria orgânica. O alumínio reage também com outros ânions para formar complexos inorgânicos, como complexos AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- e AlF_5^{2-} . O íon fosfato (PO_4^{3-}) pode reagir com o alumínio Al^{3+} e formar $\text{Al}(\text{PO}_4)$, $\text{AlH}(\text{PO}_4)^+$ e $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)^{2+}$ em meio neutro ou ácido. O íon sulfato (SO_4^{2-}) reage com o alumínio Al^{3+} para formar $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ e $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$. Fluoretos e sulfatos são complexados por alumínio Al^{3+} em pH ácido, enquanto em pH alcalino, os cátions Al^{3+} praticamente não estão presentes em solução (BENNAJAH, 2007).

O diagrama de *Pourbaix* (Figura 3) mostra as regiões de estabilidade de $\text{Al}_{(s)}$, Al^{3+} e Al_2O_3 e AlO_2^- (BENNAJAH, 2007).



Fonte: adaptada de Bennajah (2007).

Figura 3 – Diagrama de *Pourbaix* do sistema Al-H₂O a 25 °C.

Para valores de pH entre 5 e 9, nota-se a existência do fenômeno de passivação, onde alumina (Al_2O_3) forma uma camada protetora, evitando a oxidação dos eletrodos. Regiões de Al^{3+} (pH < 5 e E > - 1,75 V) e de AlO_2^- (pH > 8,3 e E > - 2,5 V) correspondem a oxidação do metal na forma de espécies solúveis. A região de Al corresponde a imunidade do metal a oxidação (BENNAJAH, 2007).

O alumínio pode formar complexos com a matéria orgânica natural, como derivados do ácido húmico, proteínas, micelas e colóides. A matéria orgânica reage de forma mais intensa com o alumínio em meio ácido, pH < 4,5 (BENNAJAH, 2007).

De acordo com o trabalho de Casillas *et al.* (2007), as reações seguintes ocorrem quando eletrodos de ferros são usados:

Para $\text{pH} < 4$, no anodo:



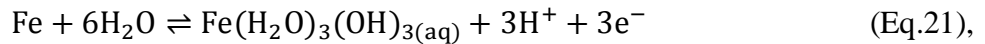
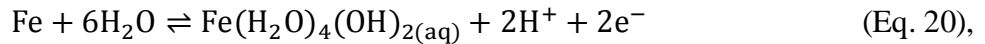
No catodo:



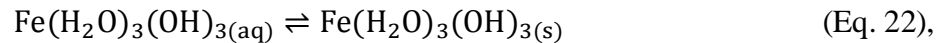
Para pH entre 4 e 7, no anodo:



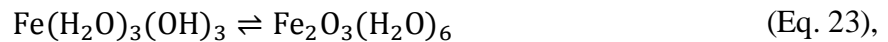
Em solução, o ferro pode formar hidróxidos.



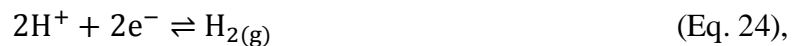
O hidróxido de ferro III pode formar precipitado de coloração alaranjada.



Óxidos podem ser formados.

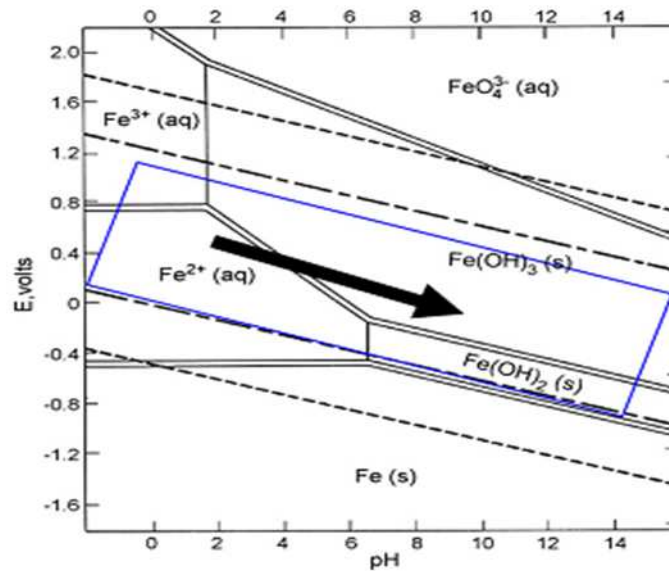


No catodo,



Para pH entre 6 e 9, as mesmas reações ocorrem continuando a precipitação de hidróxido de ferro (III) e a precipitação de hidróxido de ferro (II) pode ocorrer e formar flocos de cor verde. Os flocos são formados devido à polimerização dos oxihidróxidos. A faixa de pH que os hidróxidos de ferro apresentam menor solubilidade está entre 7 e 8 (CASILLAS *et al.*, 2007).

Como as condições no reator não são estáveis, várias espécies podem existir em equilíbrio, de acordo com o pH do meio. O diagrama de *Pourbaix* (Figura 4) para o ferro mostra as várias espécies químicas, de acordo com o pH e o potencial da solução (CASILLAS *et al.*, 2007).



Fonte: Casillas *et al.* (2007).

Figura 4 – Diagrama de *Pourbaix* para o ferro.

A maioria das partículas coloidais possui carga elétrica superficial em virtude da dissociação de moléculas na superfície e adsorção preferencial de íons presentes no meio. Estas cargas elétricas desempenham um papel importante na estabilização química do sistema. A aplicação de potencial elétrico em pH adequado pode ser usado para gerar íons que promova a desestabilização e, conseqüentemente, a remoção de substâncias coloidais de efluentes industriais (McCLEMENTS, 2005; COSGROVE, 2010).

A coagulação é definida como uma fase de desestabilização de substâncias coloidais. A neutralização das cargas pode ser obtida por meio da adsorção das espécies catiônicas do material do eletrodo ou pela precipitação de hidróxido do metal sobre a superfície das partículas coloidais. Para altas concentrações de alumínio e pH próximo da neutralidade, a geração de um precipitado de hidróxido de alumínio predomina no sistema. Este precipitado aprisiona as partículas coloidais no interior, mecanismo conhecido por aglutinação ou varredura (CAÑIZARES *et al.*, 2008).

Geralmente, superfícies de partículas coloidais são carregadas negativamente. Essa superfície carregada negativamente promove adsorção de íons positivos dissolvidos na água e por sua vez atrai íons negativos, juntamente com uma pequena quantidade de íons positivos. Os íons que aderem fortemente às partículas formam a camada ligada, e aqueles que não são, formam a camada difusa (McCLEMENTS, 2005; COSGROVE, 2010). Entre as interações coloidais que podem ocorrer tem-se a força de van der Waals.

A teoria DLVO de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek forneceu à ciência dos coloides e de superfície os fundamentos de um modelo quantitativo para as interações entre macropartículas onde dois tipos de forças de natureza eletromagnéticas, as forças eletrostáticas da dupla camada e as forças atrativas de van der Waals, agem entre as partículas em função da distância (VARGAS, 2004; COSGROVE, 2010).

Há limitações inerentes ao modelo tanto por hipóteses simplificadoras, por limitações intrínsecas, quanto por negligência de outras forças, normalmente chamadas de não DLVO. Há algumas forças que não são levadas em conta pela teoria DLVO, que se acredita que podem ser significantes, especialmente quando as forças de longa distância da dupla-camada estão blindadas e a natureza química ou molecular da superfície proteica não pode ser ignorada. Algumas moléculas adsorvidas apresentam cadeias que prolongam para a fase contínua do sistema. Isso pode causar repulsão estérica. Quando duas gotículas de emulsão se aproximam, começam a se sobrepor e interagir. Interações estéricas são um resultado da interpenetração e, ou compressão das camadas. Por exemplo, gotas de emulsões cobertas por caseína apresentam protuberâncias que auxiliam na estabilidade do sistema (McCLEMENTS, 2005; COSGROVE, 2010).

Há várias formas de interações entre partículas, uma forma de realizar o tratamento do efluente da indústria alimentícia é promover a desestabilização desse sistema. A eletrocoagulação é um método que pode ser aplicado.

Entretanto, o mecanismo de remoção de DQO por EC não é totalmente compreendido, havendo poucas pesquisas que avaliam os fatores que influenciam na eficiência de remoção de espécies iônicas e compostos de águas residuárias (CASILLAS *et al.*, 2007).

Casillas *et al.* (2007) ao observarem que a EC funciona bem em alguns casos e falha completamente em outros, propuseram a seguinte teoria:

1. A DQO aumenta quando compostos (geralmente ácidos), que reagem com o Fe^{2+} formam produtos solúveis que permanecem em solução.

2. A DQO permanece praticamente a mesma quando compostos solúveis e miscíveis não reagem com Fe^{2+} e, ou Fe^{3+} , não serão removidos por EC permanecendo em solução. Este é o caso da glicose, da lactose, do álcool isopropílico, as sacarose, dos fenóis e dos compostos similares. Uma pequena quantidade pode ser adsorvida ou absorvida na floculação e, conseqüentemente, serem removidos de forma incidental.

3. A DQO é parcialmente reduzida. Oxalato de sódio e sais orgânicos similares são outro caso. O processo de EC gera íons que hidrolisam para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e, ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em meio ácido, formam hidróxidos de ferro que possuem baixa solubilidade. Desta forma, apenas baixa porcentagem de íons acetato e similares serão removidas. Os ácidos cítrico, salicílico, tartárico e oxálico, tendem a reagir com Fe^{2+} para formar compostos insolúveis, e com Fe^{3+} formam compostos solúveis. Em relação a outros compostos, o oposto pode acontecer.

4. A DQO é reduzida eficientemente. Compostos que reagem com Fe^{2+} e Fe^{3+} formando compostos insolúveis, espera-se, que sejam completamente removidos. Sólidos suspensos, coliformes fecais, turbidez, óleos e graxas, leite são facilmente removidos.

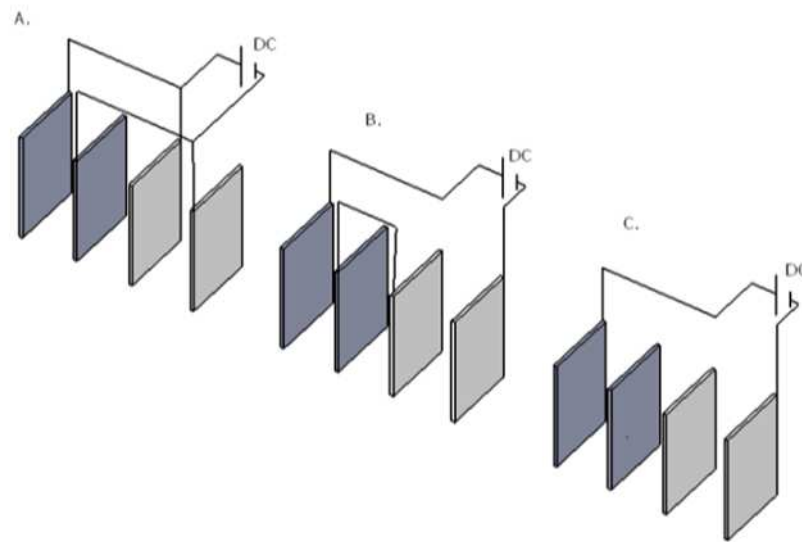
4. Configuração de reatores

Os eletrodos podem ser feitos de vários metais, que são selecionados para aperfeiçoar o tratamento por EC. Os dois metais comumente usados são o ferro e o alumínio em virtude da sua disponibilidade e do preço e a sua forma iônica que apresenta uma valência elevada (EMANJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

Os reatores consistem de pares de placas metálicas usando conexão elétrica em paralelo e ligados a uma fonte de corrente elétrica contínua. As placas dos metais são conhecidas como eletrodos de sacrifício. Os eletrodos podem construídos de um mesmo material ou podem ser de materiais diferentes (MOLLAH *et al.*, 2001).

As configurações usuais dos reatores de EC são tipicamente reatores de placas (vertical ou horizontal), reatores de placas perfuradas, reatores de tubos concêntricos (MOLLAH *et al.*, 2004), e reatores de leito fluidizado (MOLLAH *et al.*, 2001).

A simplicidade de manuseio e manutenção de placas planas paralelas torna seu uso mais frequente nos experimentos de eletrocoagulação. Vários tipos de conexões são estudados, sendo os três principais: a conexão monopolar em paralelo (Figura 5A), a conexão bipolar em série (Figura 5B) e a conexão monopolar em série (Figura 5C) (MOLLAH *et al.*, 2004).



Fonte: adaptada de Mollah *et al.* (2004).

Figura 5 – Tipos de conexões entre os eletrodos. (A) Paralelo monopolar, (B) Série monopolar e (C) Paralelo bipolar.

Na conexão monopolar em série, o par de eletrodos de sacrifício interno estão conectados, mas não estão conectados com os outros eletrodos. Essa configuração de conexão dos eletrodos requer maior potencial para atingir uma corrente elétrica, pois esses reatores apresentam maior resistência elétrica. A configuração em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre os eletrodos. Na configuração em paralelo bipolar, os eletrodos internos não apresentam nenhuma conexão, somente dois eletrodos monopolar estão conectados, a qual permite maior facilidade de manutenção (MOLLAH *et al.*, 2001).

Eletrodos monopolares apresentam somente carga positiva ou negativa, enquanto os eletrodos bipolar apresentam de um dos lados da placa, carga positiva e do outro carga negativa (MOLLAH *et al.*, 2001). Esses três modos de conexão diferem por suas expressões de tensão e intensidade da corrente na célula eletrolítica. Enquanto no modo em série, o gerador deve ser capaz de fornecer baixas intensidades

de corrente e tensões mais elevadas, no modo paralelo, há exigência de um gerador de alta intensidade de corrente e baixa tensão (BENNAJAH, 2007).

Bayramoglu *et al.* (2007) estudaram a avaliação técnica e econômica do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria têxtil usando diferentes tipos de conexões entre os eletrodos, concluindo que a conexão monopolar em paralelo apresenta melhor relação custo-eficiência para os eletrodos, de ferro e alumínio. Ambos os eletrodos apresentaram eficiência semelhante na remoção de DQO e turbidez, mas o ferro apresenta menor custo.

Normalmente, um reator de EC está projetado para permitir que ocorra floculação no mesmo local; nesse caso, as bolhas de gás produzidas durante a eletrólise adsorvem-se aos sólidos e promovem a flotação. Vários trabalhos sobre EC têm demonstrado que a separação dos flocos pode ser realizada principalmente de duas formas: decantação ou flotação (HU *et al.*, 2007; ESSADKI *et al.*, 2008).

5. Aplicação na indústria de laticínios

Na indústria alimentícia, a EC tem sido aplicada principalmente no tratamento de efluentes provenientes de diversos processos de fabricação como avaliados por vários autores (ADHOUM; MONSER, 2004; CRESPILO *et al.*, 2004; BAYROMOGLU *et al.*, 2006; KOBAYA *et al.*, 2006; ASSELIN *et al.*, 2008; DROGUI *et al.*, 2008; KUSHWAHA *et al.*, 2010b; TCHAMANGO *et al.*, 2010; VALENTE *et al.*, 2012), mas existem aplicações para outros fins, como recuperação de proteínas (GUVEN *et al.*, 2008) e clarificação de sucos (FARIAS *et al.*, 2008)

Para o tratamento de efluente de laticínio por EC foram encontrados somente cinco artigos que apresentam resultados distintos para redução de DQO. Por exemplo, Sengil e Ozacar (2006) obtiveram redução de 98 % de DQO usando eletrodos de ferro. Tchamango *et al.* (2010) usando eletrodos de alumínio e efluente artificial, reduziram em 61 % a DQO; Kushwaha *et al.* (2010b) reduziram em 70 %; e Valente *et al.* (2012) 58%. Os melhores resultados com eletrodos de alumínio foram obtidos por Bensadok *et al.* (2011), em que observaram redução de 80 %.

Sengil e Ozacar (2006) usaram amostras de uma fábrica de laticínios da Turquia, que produzia diariamente 50 m³ de efluente líquido. A composição da amostra foi de 18.300 mg·L⁻¹ de DQO, 4.570 mg·L⁻¹ de óleos e graxas, e concentração de sólidos em suspensão 10.200 mg·L⁻¹, e o pH entre 6,0 e 7,5. O reator

utilizado em escala de laboratório apresentava conexão em paralelo entre os eletrodos de ferro e configuração bipolar aplicando corrente contínua aos eletrodos. A distância entre os eletrodos foi de 2,5 cm e razão entre a área submersa do eletrodo e volume de amostra foi de $51 \text{ m}^{-2}\cdot\text{m}^{-3}$. Agitação de 100 rpm foi usada para manter a amostra em contato com o agente coagulante produzido. A temperatura da amostra de realização dos ensaios foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As variáveis operacionais foram a concentração de cloreto de sódio (0,77; 1,54; 2,30; 3,07 e $4,61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para uma condutividade elétrica inicial da amostra de $1.200 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pH entre 3,5 e 10, densidade de corrente elétrica de 3 a $18 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. A melhor condição de remoção foi obtida em pH inicial entre 6 e 7 para concentração inicial de DQO de $18.300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de $6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e tempo de eletrólise de 1 minuto. A presença de oxihidróxidos de ferro promoveu coloração alaranjada ao efluente tratado. Nesse trabalho foi observada a remoção completa dos sólidos em suspensão.

Tchamango *et al.* (2010) usaram amostras preparadas pela dissolução de leite em pó comercial em água ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Para comparação do método eletrolítico com o método de coagulação convencional usaram como coagulante o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$). Para realização da EC usou-se reator de 2 L com um par de eletrodos de alumínio, mantendo razão entre a área submersa do eletrodo e volume de amostra de $2 \text{ m}^{-2}\cdot\text{m}^{-3}$. A intensidade de corrente elétrica contínua aplicada ficou entre 3 A e 30 A e agitação de 500 rpm. A conclusão foi que a EC permitiu redução de 61 % da DQO, eliminou fosfato, mas não elimina lactose e outros carboidratos. O método de EC apresentou a mesma eficiência de remoção de DQO e de fosfato das amostras quando comparado ao tratamento de coagulação convencional. A amostra tratada por EC apresentou menor condutividade elétrica. Bensadok *et al.* (2011) conseguiram redução de DQO de 80 % utilizando eletrodos de alumínio com razão entre a área submersa do eletrodo e o volume de amostra de $9,6 \text{ m}^{-2}\cdot\text{m}^{-3}$. As amostras foram preparadas a partir de leite em pó ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a DQO inicial foi de $7.560 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para isso utilizaram densidade de corrente elétrica contínua entre $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $75 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise entre 0 e 5 minutos, pH entre 4 e 11, e os testes foram conduzidos a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tratamento por EC, o pH da amostra foi ajustado para 7, no qual o hidróxido de alumínio apresenta menor solubilidade e um período de 24 h foi usado para sedimentação. A melhor condição foi a aplicação de densidade de corrente elétrica $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise de 2 minutos, pH inicial de 6,6 e concentração de NaCl de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Uma avaliação do tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios por EC foi realizada por Valente *et al.* (2012). Efluentes líquidos dessa indústria foram tratados por eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro. As variáveis operacionais, o tempo de eletrólise (5 a 25 min), o pH do efluente (5 a 9), a densidade de corrente elétrica (37 a 61,6 A·m⁻²) e distância entre os eletrodos (0,6 a 1,4 cm) foram utilizadas para avaliar a remoção de DQO, de sólidos totais e suas frações, e também a turbidez. Os testes experimentais foram aplicados de acordo com um delineamento fatorial em meia fração com ponto central, sendo que as repetições (três) foram efetuadas nesse ponto. A avaliação dos fatores (variáveis operacionais) mostrou-se que a melhor condição operacional foi tempo de eletrólise de 15 minutos, pH do efluente próximo ao neutro e densidade de corrente elétrica de 50 A·m⁻² resultaram em redução da DQO de aproximadamente 58 %; remoção de turbidez, sólidos em suspensão e sólidos suspensos voláteis de 95 %. O pH final do efluente tratado ficou em em torno de 9,5. O aparecimento de coloração alaranjada e aumento na concentração de sólidos dissolvidos foram observados no efluente tratado.

Os dados disponíveis na literatura mostram que a aplicação do método de tratamento de efluente por EC na indústria de laticínios apresenta grande variação quanto à metodologia aplicada e, principalmente, quanto às características das amostras avaliadas. Amostras sintéticas, elaboradas a partir de leite em pó, permitem fazer uma estimativa simples do tratamento por EC. No efluente real além dos componentes do leite, há a presença de detergentes, sanitizantes e resíduos dos produtos elaborados que apresentam características bem diferentes.

6. Benefícios e desvantagens da EC

Uma das principais vantagens da técnica é que o uso de EC requer equipamento simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial podem ser monitorados por meio da automação. O tratamento por EC promove maior remoção de partículas coloidais de menor tamanho em virtude do campo elétrico presente, ao mesmo tempo que bolhas de gás formadas auxiliam na homogeneização do agente coagulante no meio.

Além disso, observa-se baixa produção de lodo, que é de fácil desidratação, por apresentar alta concentração de hidróxidos e óxidos. Outra vantagem são a formação de flocos mais estáveis e maiores que podem ser separados por filtração. As

bolhas de gás facilitam a remoção da matéria orgânica por flotação. Os equipamentos de EC apresentam poucas partes móveis, pois são controlados eletricamente, apresentando menor custo de manutenção (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO; REZENDE, 2004).

As principais desvantagens são a necessidade de substituição dos eletrodos, o custo da energia elétrica, que pode tornar o método inviável em alguns locais, e a possibilidade de passivação do eletrodo. A passivação ocorre em virtude do acúmulo de óxidos na superfície do catodo, o qual promove redução da eficiência. O tratamento por EC exige que o efluente líquido apresente condutividade adequada e, em alguns casos, pode ocorrer a formação de hidróxidos gelatinoso que podem solubilizar (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO; REZENDE, 2004).

7. Disposição final do lodo

Há poucos trabalhos relatando a disposição final aproveitamento do lodo gerado no tratamento de efluentes por EC.

Segundo Drogui *et al.* (2008), o lodo desidratado de várias agroindústrias (abatedouros, processamento de cereais, processamento de carnes, bebidas) apresentou alta concentração de ferro, com média de $270 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; elevada concentração de fósforo ($6.920 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); 39 % de carbono e baixas concentrações de nitrogênio (3,27 %) e enxofre (0,37 %). A elevada concentração de ferro é proveniente do material de construção do eletrodo.

Segundo os critérios de classificação de resíduos sólidos da NBR 10004/2004, o lodo desidratado é um resíduo não perigoso classe II, mas não foi possível definir se esse material é inerte ou não em virtude da falta de avaliação de constituintes que podem ser solubilizados em concentrações superiores àquelas estabelecidas no anexo G da norma, principalmente no que se refere às concentrações do material de construção do eletrodo, como o ferro e o alumínio. Uma avaliação mais adequada é necessária, pois há a possibilidade de uso do lodo desidrado na agricultura, como estabelece a resolução CONAMA nº 375/2006 (BRASIL, 2006).

Kushwaha (2010b) avaliou o lodo e o material flotado produzido durante a EC de efluente artificial de laticínio quanto ao poder calorífico que foram, respectivamente, $17,72 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $18,73 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, concluindo que o resíduo sólido gerado pode ser desidratado e usado como fonte de combustível para fornalhas de caldeiras.

As cinzas geradas na combustão também podem ser misturadas com barro para fazer tijolos. Argilas têm em sua composição química alumina, sílica, óxidos de ferro, de magnésio, calcário e outros. Estudos têm mostrado que a adição de materiais finamente divididos, como sílica, cinza, etc., a argila e o cimento não só aumenta a resistência ao calor, mas, também, melhora a microestrutura e resistência à compressão (HEIKAL, 2000).

8. Conclusão

O mecanismo de remoção de DQO não está completamente elucidado, mas sabe-se que a eficiência do tratamento depende das interações entre as partículas do sistema disperso e o agente coagulante e as condições de eletrólise.

EC é uma técnica com algumas aplicações no tratamento de efluentes da indústria de laticínios. É possível observar nessa revisão de literatura que os resultados de remoção de DQO variaram entre 52 e 98 %. Essa variação está relacionada as condições operacionais selecionadas, mas, principalmente em virtude das características do efluente líquido, que variou de um estudo para outro.

O ferro tem-se mostrado como o material mais econômico para construção dos eletrodos quando comparado ao alumínio, mas há necessidade de estudos mais detalhados incluindo o teste de outros materiais.

O lodo gerado apresenta características que permitem sua disposição final sem grandes problemas ou, pode ser usado como combustível em virtude do seu poder calorífico, mas a aplicação desse material em áreas como a agricultura parece ser uma possibilidade.

9. Referências bibliográficas

ADHOUM, N.; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mil wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process.*, v. 43, p. 1275-1280, 2004.

AL-MUTAIRI, N. Z.; HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughter house wastewater treatment plant. *Bioresour. Technol.*, v. 95, p. 115-119, 2004.

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, v. 72, p. 1727–1733, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M.; KOBYA, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation. *Chem. Eng. J.*, v. 128, p. 155-161, 2007.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 51, p. 404-408, 2006.

BENNAJAH, M. *Traitement des rejets industriels liquide par electrocoagulation (électroflotation) en réacteur airlift*. Institut National Polytechnique de Toulouse, Tese de doutorado, 2007. 204 p.

BENSADOK, K.; EL HANAFI, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, p. 244-251, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 375. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, n. 167, p. 141-146, 30 ago 2006.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; LOBATO, J. Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, v. 60, p. 155-161, 2008.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 56, p. 204-211, 2007.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, L.; LAI, L.; LIN, S. H. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chem. Eng. Sci.*, v. 95, p. 205-211, 2002.

COSGROVE, T. *Colloid science: Principles, methods and applications*. 2. ed. Bristol, UK: School of Chemistry, University of Bristol, 2010. 399 p.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. *Eletroflotação: Princípios e aplicações*. 1. ed. São Carlos: Ed. Rima, 2004. 96 p.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.*, v. 40, p. 2583-2595, 2005.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, v. 61, p. 301-310, 2008.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 1663-679, 2009.

ESSADKI, A. H.; BENNAJAH, M.; GOURICH, B.; VIAL, C.; AZZI, M.; DELMAS, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study. *Chem. Eng. Process.*, v. 47, p. 1211-1223, 2008.

FARIAS, M. A.; MONDOR, M.; LAMARCHE, F.; TAJCHAKAVIT,S.; MAKHLOUF, J. Clarification of apple juice by electroflotation. *Innov. Food Sci. Emerg.*, v. 9, p. 320-327, 2008.

GUVEN, G.; PERENDECI, A.; TANYOLAC, A. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, v. 157, p. 69-78, 2008.

HEIKAL, M. Effect of temperature on the physico-mechanical and mineralogical properties of Homra pozzolanic cement pastes. *Cement Concrete Res.*, v. 30, p. 1835-1839, 2000.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloid Surface A*, v.211, p. 233-248, 2002.

HU, C. Y.; LO, S. L.; KUAN, W. H. Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 145, p. 180-18, 2007.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, v. 148, p. 311-318, 2007.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters. *Crit. Rev. Food Sci.*, v. 51, p. 442-452, 2011.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. *Water Res.*, v. 44, p. 5867-5874, 2010a.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residual disposal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 76, p. 198-205, 2010b.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, v. 14, p. 1311-1317, 2010.

McCLEMENTS, D. J. *Food emulsions: Principles, practice, and techniques*. 2. ed. Washington, DC, 2005. 603 p.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, v. 114, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC): Science and applications. *J. Hazard. Mater.*, v. 84, p. 29-41, 2001.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; DE PETRIS WERY, M.; AYEDI, H. F. Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater.*, v. 150, p. 124-135, 2008.

MUNAVALLI, G. R.; SALER, P. S. Treatment of dairy wastewater by water hyacinth. *Water Sci. Technol.*, v. 59, n. 4, p. 713-722, 2009.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

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

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. *J. Environ. Sci. Heal. B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

VARGAS, L. *Tratamiento de agua para consumo humano*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Lima, 2004. 278 p.

WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C. (Ed.). *Waste treatment in the food processing industry*. 1. ed. Londres: CRC Taylor e Francis, 2006. 333 p.

YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIN, M. M.; KESKINLER, B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *J. Hazard. Mater. B*, v. 125, p. 160-165, 2005.

Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de ferro

Resumo: Efluentes líquidos de uma indústria de laticínios foram tratados por eletrocoagulação, utilizando eletrodos de ferro. As variáveis operacionais: o tempo de eletrólise, o pH do efluente, a densidade de corrente elétrica e distância entre os eletrodos foram utilizadas para avaliar a remoção da demanda química de oxigênio, de sólidos totais e suas frações, e também a turbidez. Amostras do efluente foram coletadas de uma indústria de laticínios usando amostragem composta proporcional a vazão. Os testes experimentais foram aplicados de acordo com um delineamento fatorial em meia fração com ponto central, sendo que as repetições (três) foram efetuadas nesse ponto. A avaliação dos fatores (variáveis operacionais) mostrou que a melhor condição operacional foi: tempo de eletrólise de 15 minutos, pH do efluente próximo à neutralidade (pH 7,0) e densidade de corrente elétrica de $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, que resultou na redução na demanda química de oxigênio de aproximadamente 58 %; remoção de turbidez, sólidos em suspensão e sólidos suspensos voláteis de 95 %; e o pH final do efluente tratado ficou em aproximadamente 9,5. As consequências negativas do uso do eletrodo de ferro foi o aparecimento de coloração alaranjada e aumento na concentração de sólidos dissolvidos no efluente tratado.

1. Introdução

A aplicação de eletrocoagulação para o tratamento de vários efluentes tem sido considerada eficiente, especialmente para a remoção de metais, ânions, corantes, matéria orgânica (DBO, DQO), sólidos suspensos e substâncias coloidais de diferentes fontes (CASILLAS *et al.*, 2007; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

A maioria dos estudos está relacionada com a eficiência de remoção de um composto específico pela modificação de variáveis operacionais da eletrocoagulação (EC), incluindo a condutividade, o pH, a densidade de corrente elétrica, o material usado na construção do eletrodo, a distância entre eletrodos e o tempo de eletrólise, com o objetivo de maximizar a remoção de constituintes do efluente e reduzir o custo operacional (MOLLAH *et al.*, 2004; CASILLAS *et al.*, 2007).

O custo operacional tem grande importância para qualquer método de tratamento de efluente. Na EC, o custo de consumo dos eletrodos é alto. No entanto, o

maior custo é devido ao elevado consumo de energia elétrica. Estudos com águas residuárias de diferentes indústrias mostraram diferenças significativas no custo, quando se compara o uso de eletrodos de alumínio e ferro no tratamento por EC. O custo total do tratamento pode ficar de 50 a 80 % maior quando se usa eletrodos de alumínio para a mesma remoção de DQO (BAYRAMOGLU *et al.*, 2004; BAYRAMOGLU *et al.*, 2006; KOBYA *et al.*, 2006).

Há poucos estudos realizados a respeito da aplicação de EC no tratamento de efluentes da indústria alimentícia. Entre esses há a aplicação para o tratamento de águas residuárias de indústria de processamento de coco (CRESPILO *et al.*, 2004), de indústria de processamento de batata *chips* (KOBYA *et al.*, 2006), de efluentes de abatedouros de aves (BAYRAMOGLU *et al.*, 2006), de efluentes sintéticos da indústria de laticínios (TCHAMANGO *et al.*, 2010) e também para o tratamento de efluente bruto de uma indústria de laticínios (SENGIL; OZACAR, 2006).

As indústrias de alimentos usam grandes volumes de água para o processamento e, conseqüentemente, geram diariamente um enorme volume de águas residuárias, os quais precisam ser tratados antes do lançamento em corpos receptores. Entre as indústrias de processamentos de alimentos, a indústria de laticínios é uma das maiores geradoras de efluente, com elevada carga orgânica resultante principalmente da limpeza dos equipamentos de processos de fabricação.

O volume de águas residuárias gerado pela indústria de laticínios varia entre um e cinco vezes o volume de leite processado, pois depende do produto que é elaborado, da tecnologia de fabricação empregada, da aplicação adequada das boas práticas de fabricação, e também do nível de treinamento dos funcionários. A carga orgânica desse efluente pode gerar um grande impacto ambiental se disposto no ambiente sem o devido tratamento (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; MATOS *et al.*, 2010).

Há várias opções de tratamento de águas residuárias originárias das indústrias de laticínios, algumas das quais apresentam alto custo operacional, e que ao mesmo tempo são complexas, enquanto outras apresentam um custo operacional bem menor, pois a tecnologia de tratamento é simples (MATOS *et al.*, 2010). As tecnologias mais simples muitas vezes não são adequadas para o tratamento de efluente de muitas indústrias em virtude de algum fator limitante, como, por exemplo, área disponível para implantação das lagoas de estabilização. O desenvolvimento e o estudo de tecnologias de tratamentos podem reduzir custos operacionais e permitir um melhor controle, possibilitando a redução de custos e impactos ambientais do

efluente lançado. Essas tecnologias podem ser empregadas em instalações compactas de tratamento, reduzindo odores indesejáveis, principalmente considerando a proximidade e o crescimento das cidades em torno das instalações.

O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de eletrodos de ferro para o tratamento de efluente de laticínio por EC. A eficiência dos tratamentos foi avaliada por meio da capacidade de redução da demanda química de oxigênio (DQO), redução da turbidez e da redução de sólidos totais (ST) e suas frações: sólidos totais voláteis (STV); sólidos totais fixos (STF); sólidos suspensos totais (SST); sólidos suspensos voláteis (SSV); sólidos suspensos fixos (SSF); sólidos dissolvidos totais (SDT); sólidos dissolvidos voláteis (SDV); sólidos dissolvidos fixos (SDF). As variáveis operacionais estudadas foram: densidade de corrente elétrica, pH inicial do efluente, tempo de eletrólise e distância entre eletrodos.

2. Material e métodos

2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise

Foram utilizadas águas residuárias brutas provenientes de uma indústria de laticínios (15.000 L de leite por dia). As águas de lavagem dos diferentes setores da unidade eram reunidas em uma caixa de passagem, a qual foi selecionada como local de coleta de amostras.

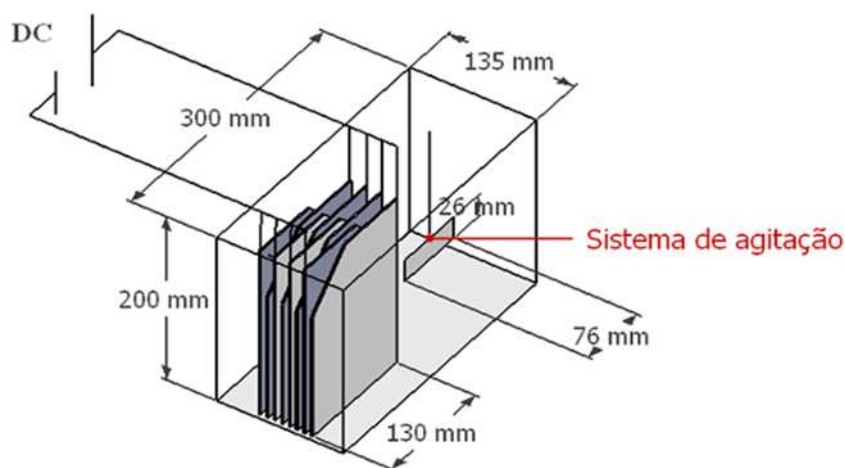
As amostras foram coletadas usando metodologia de amostragem composta proporcional à vazão. Os intervalos de coleta das subamostras foram de 1 hora no período de 8 às 17 horas. O volume total de amostra coletada foi de 33 L no período de tempo acima citado. As subamostras coletadas foram sendo acondicionadas e mantidas sob refrigeração até que fosse atingido o volume necessário (33 L). O pH foi medido em cada subamostra para avaliar a sua amplitude de variação ao longo do período de operação da planta de processamento. Os parâmetros avaliados nesse estudo também foram utilizados para caracterizar o efluente (ST, STV, STF, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, turbidez e DQO).

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico nº 5220 da APHA (2005). As amostras foram digeridas em um bloco digestor aquecido da marca MARCONI[®], modelo DRY BLOCK MA 4004. Realizou-se leitura de absorvância das amostras em espectrofotômetro GBC[®], modelo UV/VIS 911A, a 600 nm.

As análises da concentração de sólidos das amostras foram realizadas segundo o método gravimétrico nº 2540 da APHA (2005). A medidas de pH foi realizada pelo método potenciométrico, utilizando aparelho digital portátil DIGIMED[®], modelo DMPH-2, de acordo com o método nº 4500 (H⁺) da APHA (2005). A medida de turbidez foi efetuada de acordo com o método nº 2130 da APHA (2005). Para a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro TECNOPON[®], modelo TB 1000.

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em batelada usando um modelo de reator construído em vidro e eletrodos em ferro, conforme esquema mostrado na Figura 1. O eletrodo em ferro foi construído com oito placas (130 x 200 x 1,5 mm), mantendo-se uma relação entre a área do eletrodo e o volume de efluente de $27 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ em cada ensaio. Espaçadores de teflon[®] permitiram o ajuste da distância entre as placas dos eletrodos, conforme o ensaio a ser conduzido. Foi mantida uma conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos para a aplicação de corrente contínua. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, próximo à temperatura média anual ($19 \text{ }^\circ\text{C}$) do local das instalações da indústria de laticínios.



Fonte: adaptada de Cerqueira (2006).

Figura 1 – Diagrama esquemático do modelo de reator de eletrocoagulação utilizado nos ensaios.

Após cada ensaio foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos, para evitar o desgaste e a formação de filmes de passivação, os quais reduzem a eficiência do eletrodo. O pH da amostra foi ajustado às condições estipuladas no planejamento experimental, utilizando NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo o caso.

Durante todo o tempo de aplicação da corrente elétrica o líquido era mantido sob agitação (50 rpm) para garantir o contato de toda massa líquida com os eletrodos. Cessada a aplicação da corrente, desligava-se a agitação, e após 20 minutos, o tempo necessário para a separação das fases por flotação, coletava-se uma amostra na profundidade média do reator para as análises de caracterização do efluente.

2.3. Planejamento experimental

Um planejamento experimental do tipo fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com três repetições no ponto central foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis operacionais da eletrocoagulação no tratamento de efluente. Na Tabela 1 são mostrados os ensaios da EC para o efluente líquido de uma indústria de laticínios. Cada ensaio foi repetido três vezes totalizando 33 análises com as repetições no ponto central.

Tabela 1 – Ensaios de eletrocoagulação realizados de acordo com o delineamento experimental

Ensaio	pH Inicial Ajustado	Tempo (min)	Densidade de Corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	Distância entre Eletrodos (cm)
1	5,0	5,0	37,0	0,6
2	9,0	5,0	37,0	1,4
3	5,0	25,0	37,0	1,4
4	9,0	25,0	37,0	0,6
5	5,0	5,0	61,6	1,4
6	9,0	5,0	61,6	0,6
7	5,0	25,0	61,6	0,6
8	9,0	25,0	61,6	1,4
9	7,0	15,0	49,3	1,0
10	7,0	15,0	49,3	1,0
11	7,0	15,0	49,3	1,0

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada por meio do programa computacional MINITAB 15.0[®].

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente

A decisão de usar a amostragem do tipo composta proporcional à vazão foi em virtude da variação na composição do efluente de laticínios ao longo do tempo. Essa grande variação da composição acontece em virtude do grande número de produtos que são elaborados em um mesmo dia; ao horário de fabricação de cada produto; a qualidade da matéria-prima; aos procedimentos de limpeza, aos procedimentos de boas práticas de fabricação adotados, procedimentos de controle de processos; tecnologias empregadas pela empresa; além de outros fatores. Na Tabela 2, é apresentada a variação em média das características físicas e químicas do efluente coletado.

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente do laticínio

Parâmetro Analisados	Faixa
pH	0,6 - 10,4
Turbidez (UNT)	268,0 - 438,0
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1727,3 - 4786,2
Sólidos e suas frações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Sólidos totais (ST)	1780,0 - 2512,0
Sólidos totais voláteis (STV)	1119,2 - 2370,0
Sólidos totais fixos (STF)	142,0 - 746,8
Sólidos dissolvidos (SDT)	1262,0 - 2120,0
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	702,0 - 2093,3
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	26,7 - 560,0
Sólidos suspensos (SST)	300,0 - 604,0
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	205,0 - 417,2
Sólidos suspensos fixos (SSF)	68,0 - 186,8
Sólidos sedimentáveis (SSed, $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,1 - 1,0

Esses resultados estão de acordo com os publicados por Hamdani *et al.* (2005) e Matos *et al.* (2010). O valor de pH foi medido em cada amostra composta. Os valores de DQO, de sólidos e suas frações estão expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

Observou-se alta concentração de matéria orgânica no efluente de laticínio, principalmente os dissolvidos (SDV). Essa concentração pode ser ainda maior em plantas com produção de queijo sem aproveitamento do soro de leite. A unidade avaliada não produz queijos.

3.2. Resultados dos ensaios

A aparência visual do efluente tratado variou pouco após cada ensaio. Ocorreu principalmente flotação e pouco material sedimentado após aplicação da EC tal como mostrado na Figura 2.

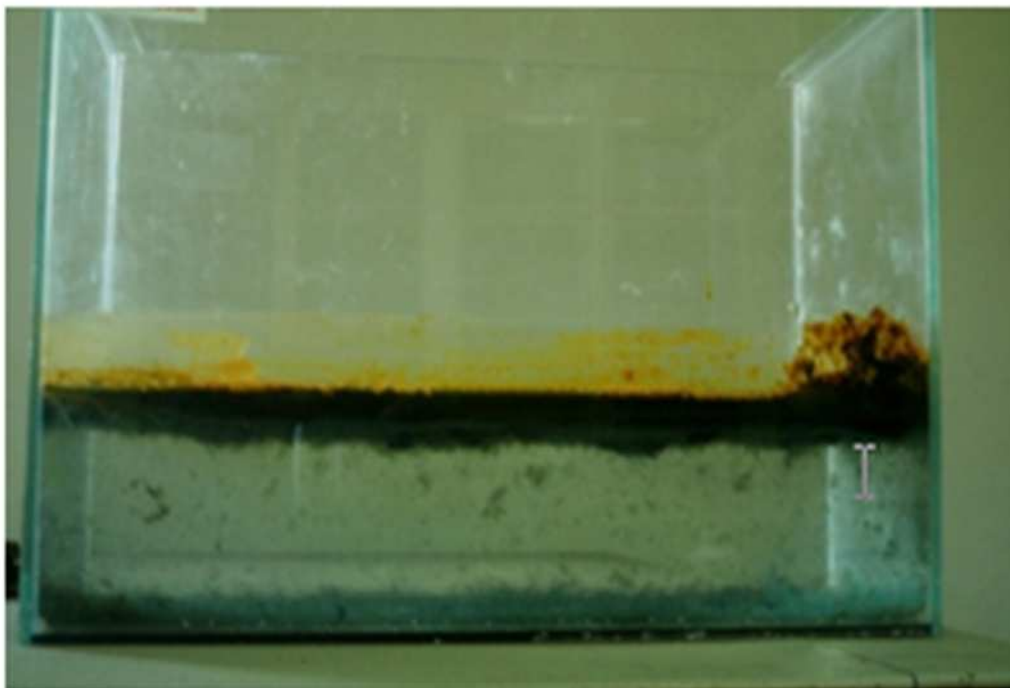


Figura 2 – Separação de fases após tratamento por eletrocoagulação. Ensaio realizado no ponto central do delineamento experimental.

Imediatamente após a flotação e sedimentação, os flocos formados eram verdes, em virtude da presença de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Após poucos minutos, ocorria a oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, resultado em coloração alaranjada (Figura 3). Essa cor pode ser observada no efluente tratado, e mudança semelhante na coloração também foi relatada por Casillas *et al.* (2007). A presença de ferro pode ser um fator limitante no tratamento por EC; a resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece concentração máxima de ferro dissolvido de $15,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

Os resultados dos ensaios, expressos como porcentagem de remoção, estão na Tabela 3. Observa-se que em alguns ensaios ocorreu aumento na concentração de sólidos (valores negativos), principalmente sólidos dissolvidos fixos, possivelmente em virtude da incorporação de material do próprio eletrodo que é consumido na operação.



Figura 3 – Aspecto do efluente após tratamento por EC (a esquerda) e efluente bruto (a direita).

Tabela 3 – Remoção média, em porcentagem, para cada variável do processo

Ensaio	Sólidos e suas frações									pH final	Turbidez	DQO
	ST	STV	STF	SDT	SDV	SDF	SST	SSV	SSF			
1	34,0	35,7	25,7	21,1	20,2	25,2	79,9	87,8	28,0	5,9	94,8	42,9
2	18,5	21,0	6,1	18,6	23,4	-2,8	18,0	13,2	50,0	11,2	28,8	2,9
3	36,9	37,0	36,2	21,1	20,2	25,2	93,1	93,6	90,0	9,2	98,5	50,5
4	39,8	49,2	-5,7	26,3	37,6	-24,7	88,1	88,1	88,0	12,4	98,3	46,2
5	34,3	42,8	-6,7	18,8	26,0	-13,3	89,7	99,4	26,0	6,5	97,9	55,8
6	28,2	33,7	1,4	28,5	33,1	7,8	27,1	35,8	-30,0	10,5	51,3	29,1
7	39,5	43,2	21,7	26,9	28,0	22,0	84,7	94,5	20,0	12,0	98,4	50,5
8	37,6	40,6	23,0	21,6	22,2	18,7	95,0	102,7	44,0	10,0	98,5	59,6
9	35,5	36,4	30,8	21,6	22,2	18,7	85,2	84,5	90,0	10,0	98,5	50,5
10	42,2	46,8	20,0	28,6	33,6	6,2	91,0	91,5	88,0	9,3	98,5	42,4
11	39,5	46,3	6,5	26,4	31,8	1,7	86,3	94,8	30,0	9,8	99,1	46,2

A verificação dos fatores que apresentam efeitos significativos foi realizada através do gráfico de probabilidade normal de média zero e variância conforme mostrado na Figura 4. O tempo de eletrólise foi significativo para remoção de DQO, frações de sólidos (SST e SSV), turbidez e pH final do efluente tratado. O pH inicial foi significativo para remoção de DQO e pH final, e a densidade de corrente foi significativa para remoção de SSF para nível de significância (α) igual a 0,1.

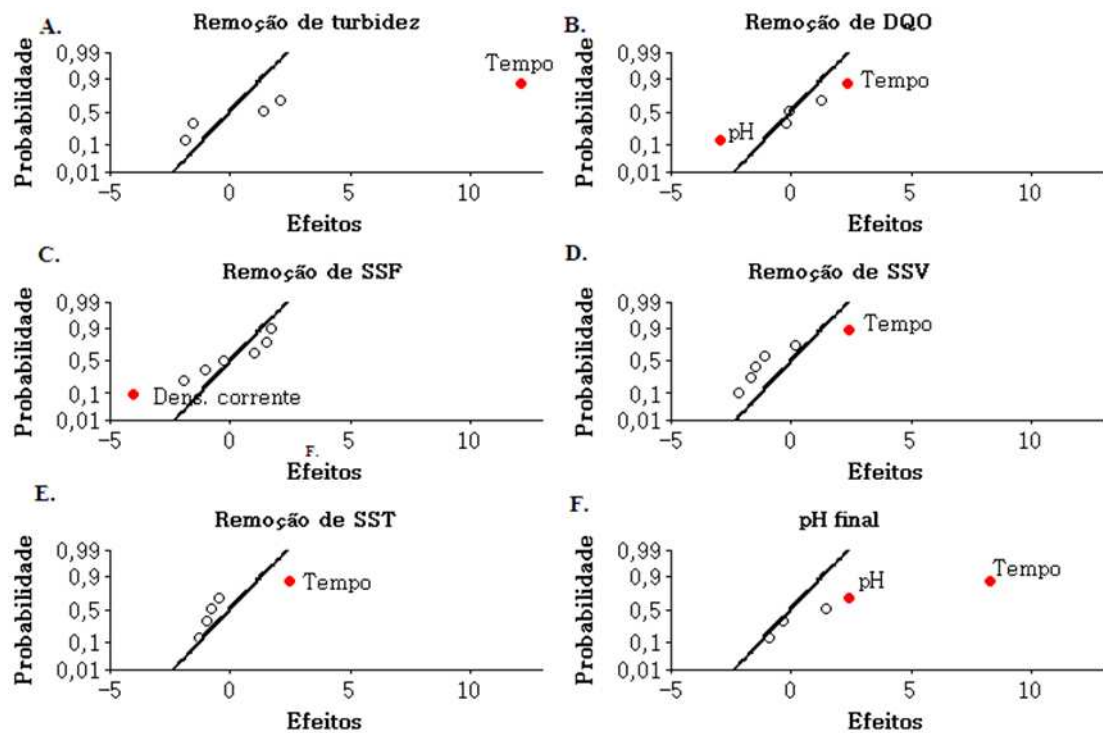


Figura 4 – Efeitos das variáveis operacionais na remoção de turbidez, DQO, SST, SSF, SSV e pH final do efluente tratado representado no gráfico de probabilidade normal de média zero ($\alpha = 0,1$).

Com os resultados obtidos foi expressa a remoção de turbidez, de SS e de SSV, em função do tempo de eletrólise (Figura 5). Para tempo de eletrólise de 15 minutos, observou-se a redução de turbidez de aproximadamente 95 %, e também remoção de aproximadamente 85 % de SST, e 98 % de SSV. Esses resultados eram esperados, pois os SS são a principal fração dos sólidos responsáveis pela turbidez.

Os modelos estatísticos ajustados para a remoção de turbidez, de SST e de SSV em função do tempo de eletrólise são as equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$X = 9,95 + 8,7 t - 0,221 t^2 \quad (\text{Eq. 1}),$$

$$Y = 25,5 + 6,83 t - 0,191 t^2 \quad (\text{Eq. 2}),$$

$$Z = 21,9 + 8,86 t - 0,259 t^2 \quad (\text{Eq. 3}),$$

em que X é a porcentagem de turbidez removida, Y é a porcentagem de sólidos suspensos removida, Z é porcentagem de sólidos suspensos voláteis removida e t é o tempo de eletrólise.

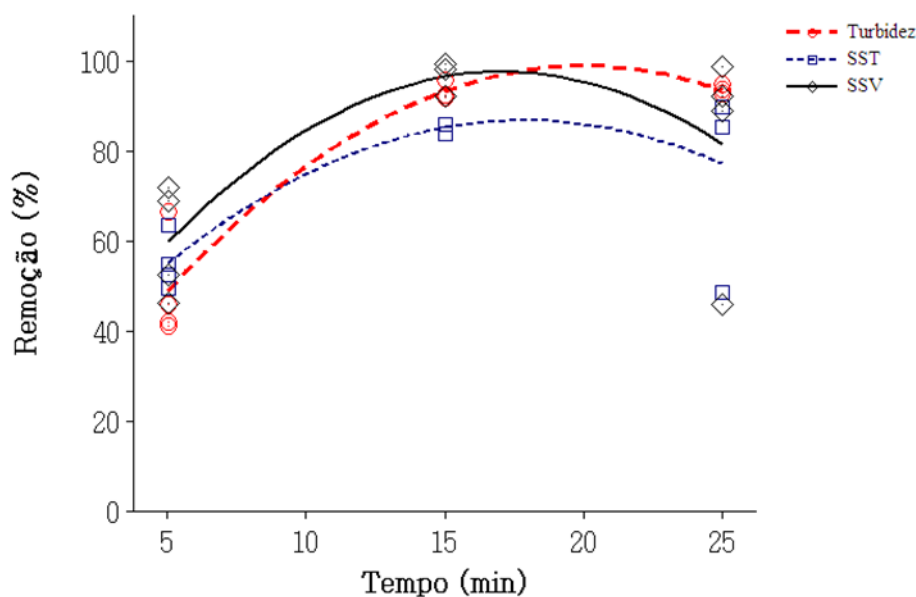


Figura 5 – Porcentagem de remoção de turbidez, SST e SSV em função do tempo de eletrólise (min).

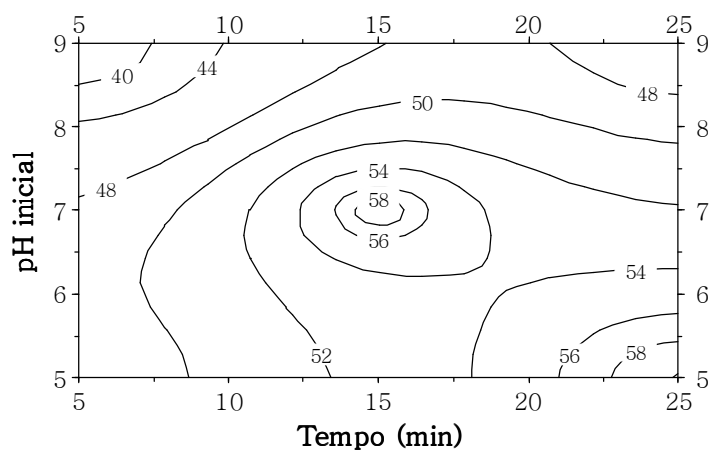
Na Figura 6 é mostrado o efeito eletrocoagulação na remoção de DQO e no valor final do pH em função de densidade de corrente elétrica e do pH inicial da amostra. Remoção de 58 % de DQO (Figura 6A) e pH final de 9,5 (Figura 6B) foram obtidos para tempo de eletrólise de 15 minutos e pH inicial próximo ao neutro.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Silva *et al.* (2000), que obtiveram remoção de carga orgânica do efluente da indústria de laticínios com variação de 60 a 80 %, em termos de DQO. A redução de DQO foi menor quando comparado ao trabalho de Sengil e Ozacar (2006), que conseguiram redução de 98 %. Silva *et al.* (2000) afirmam que EC é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de DQO em suspensão. Nesse trabalho, a concentração de SST variou de 300,0 mg·L⁻¹ a 604,0 mg·L⁻¹, enquanto Sengil e Ozacar (2006) trabalharam com efluente que apresentava concentração de SST de 10.200 mg·L⁻¹.

O aumento de pH do efluente também foi observado por Casillas *et al.* (2007). Esse aumento de pH está relacionado com a produção de íons OH⁻, que no caso de eletrodos de ferro ocorre a formação de Fe(OH)₂ e, ou, Fe(OH)₃.

No presente estudo, a fração predominante foi SDT, aproximadamente 80 % dos sólidos totais, que não foi eficientemente removida, enquanto a fração de SST foi removida praticamente por completo, como mostrado na Tabela 3. A eficiência do método de EC pode estar relacionada com a fração de sólidos.

A.



B.

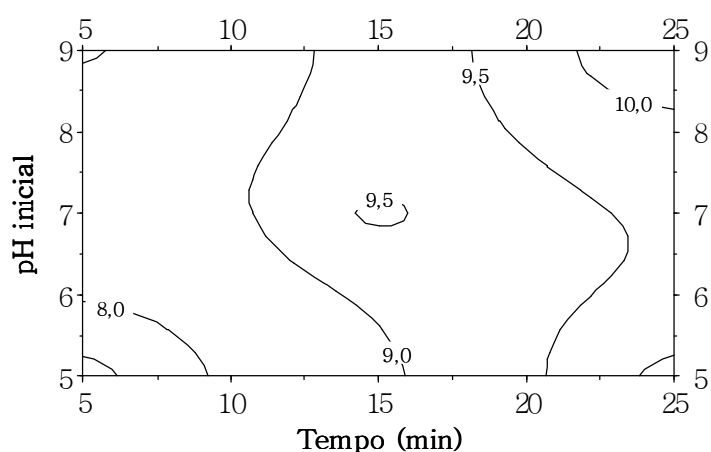


Figura 6 – Efeito do tempo de eletrólise na remoção de DQO e no pH final do efluente tratado por EC em função da densidade de corrente e do pH inicial da amostra.

Os modelos estatísticos ajustados para remoção de DQO (Eq. 4) e para pH final do efluente (Eq. 5) tratado, em função do tempo de eletrólise e do pH inicial estão nas equações abaixo.

$$W = 49,8 - 4,16 pH + 4,57 t - 0,130 t^2 \quad (\text{Eq. 4}),$$

$$pH \text{ final} = 3,38 + 0,262 pH + 0,411 t - 0,0078 t^2 \quad (\text{Eq. 5}),$$

em que W é a porcentagem de DQO removida, pH é o pH inicial da amostra no início do ensaio e, t o tempo de eletrólise.

A eficiência de remoção de SSF está relacionada com a densidade de corrente elétrica aplicada. Aproximadamente 60 % de SSF foram removidos para densidade de corrente elétrica de até $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Para valores de densidade de corrente elétrica

maiores observou-se redução nessa remoção de SSF. Essa redução provavelmente está relacionada com a maior dose de coagulante gerado pelo processo eletrolítico (CASILLAS *et al.*, 2007).

Na análise estatística, a distância entre eletrodos não foi significativa para a remoção de matéria orgânica para as condições dos ensaios. A distância entre eletrodos é uma variável importante porque está relacionada com o custo operacional. Em virtude da necessidade de energia elétrica para gerar o agente coagulante, quanto menor a distância, menor a energia necessária. Portanto, recomenda-se a utilização da menor distância entre os eletrodos, no caso desse estudo foi de 0,6 cm.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para os modelos estatísticos ajustados estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos estatísticos de remoção de turbidez, SST, SSV, DQO e pH final

	GL	SQ	QM	F	p
Remoção de turbidez ^a					
Regressão	2	5045,60	2522,80	45,86	0,00
Resíduo	8	440,10	55,00		
Falta de ajuste	-				
Erro puro	-				
Total	10	5485,70			
Remoção de SST ^b					
Regressão	2	1778,8	889,4	5,85	0,03
Resíduo	8	1216,7	152,1		
Falta de ajuste	-				
Erro puro	-				
Total	10	5485,70			
Remoção de SSV ^c					
Regressão	2	2393,2	1196,6	4,28	0,05
Resíduo	8	2237,6	279,7		
Falta de ajuste	-				
Erro puro	-				
Total	10	5485,70			
Remoção de DQO ^d					
Regressão	3	1277,39	425,80	8,39	0,01
Resíduo	7	355,36	50,77		
Falta de ajuste	1	2,74	2,74	0,05	0,84
Erro puro	6	352,62	58,77		
Total	10	1632,75			

Tabela 4, cont.

	GL	SQ	QM	F	p
pH final ^e					
Regressão	3	28,83	9,61	25,88	0,00
Resíduo	7	2,60	0,37		
Falta de ajuste	1	0,30	0,30	0,80	0,41
Erro puro	6	2,30	0,38		
Total	10	31,43			

^a R² = 0,92; ^b R² = 0,594; ^c R² = 0,517; ^d R² = 0,782; ^e R² = 0,917; α = 0,1.

A fração de sólidos dissolvidos totais no efluente não foi removida de forma eficiente usando o tratamento por eletrocoagulação. Observou-se aumento médio de 4 % na concentração de SDT e 25,6 % na concentração de SDF. Essa observação não está de acordo com as obtidas por Fornari (2007), mas esse fenômeno também foi observado por Casillas *et al.* (2007). Possivelmente uma explicação para esse fenômeno está relacionada com as substâncias que constituem a fração de SDT. Fornari (2007) trabalhou com efluentes de curtume, enquanto Casillas *et al.* (2007) trabalharam com várias amostras, entre elas, efluente de laticínios.

A EC apresentou baixa eficiência de remoção de ST, STV, SDV e STF, com média de 15,4, 28,9, 9,2 e 9,7 %, respectivamente.

4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos e análises estatísticas pode-se concluir que:

1. A melhor condição de operação do tratamento por EC usando eletrodos de ferro foi a utilização de tempo de eletrólise de 15 minutos, com pH inicial da amostra próximo a neutralidade e densidade de corrente elétrica de 50 A·m⁻².

2. O tratamento do efluente em estudo por EC promoveu redução de 58 % DQO, remoção de 80 % na concentração de SST, remoção de turbidez e SSV de aproximadamente 95 %. O pH final do efluente foi de aproximadamente 9,5.

3. Os efeitos negativos apresentados para o tratamento por EC do efluente dessa indústria de laticínios usando eletrodos de ferro foram: o aparecimento de coloração indesejada e o aumento na concentração de sólidos dissolvidos no efluente tratado.

5. Referências bibliográficas

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed., Washington DC: American Public Health Association, 2005.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 37, p. 117-125, 2004.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 51, p. 404-408, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430. Dispõe sobre as 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. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, nº 92, p. 89, 16/05/2011.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 56, p. 204-211, 2007.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, v.90, p.1663-1679, 2009.

FORNARI, M. M. T. *Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2007.

HAMDANI, A; MOUNTADAR, M; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. *Intern. J. Dairy Technol.*, v. 58, n. 2, p. 83-88, 2005.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, v. 148, p. 311-318, 2007.

KOBYA, M.; HIZA, H.; SENTURKA, E.; AYDINERA, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, p. 201-211, 2006.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LOMONACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, v. 14, p. 1311-1317, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J., COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, v. 114, p. 199-210, 2004.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

SILVA, A. C. L.; WILL, I. B. S.; FILHO, O. B. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, BRASIL, 27., 2000. Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

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

Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de alumínio

Resumo: As variáveis operacionais tempo de eletrólise, pH do efluente, densidade de corrente elétrica e distância entre os eletrodos do tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios por eletrocoagulação foram utilizadas para avaliar a remoção da demanda química de oxigênio, de sólidos totais e suas frações e também de turbidez. Para realização dos ensaios experimentais foi usada amostragem composta proporcional à vazão. Os testes experimentais foram aplicados de acordo com um delineamento fatorial em meia fração com três repetições no ponto central. Os ensaios foram repetidos três vezes para amostras compostas obtidas de três dias de operação da indústria de laticínios, totalizando 33 ensaios. A avaliação dos fatores mostrou que a melhor condição operacional foi a aplicação de tempo de eletrólise de 23 minutos, de pH inicial do efluente próximo a 7,0 e densidade de corrente elétrica próximo a $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, que resultou na redução na demanda química de oxigênio em torno de 52 %; remoção de turbidez de 95 %, sólidos suspensos totais de 88 %, sólidos em suspensão volátil de 92 % e o pH final do efluente tratado ficou em torno de 9,5.

1. Introdução

O uso da água na indústria de alimentos gera grande volume de águas residuárias, as quais precisam ser tratadas antes do seu lançamento em corpos receptores. Entre as indústrias de alimentos, a indústria de laticínios é considerada umas das maiores poluidoras em virtude da quantidade de matéria orgânica no efluente (MATOS *et al.*, 2010).

Os reatores usados no tratamento de efluentes por eletrocoagulação (EC) são equipamentos compactos, de simples operação e controle (MOLLAH *et al.*, 2001; MOLLAH, 2004; GUVEN *et al.*, 2010). O método de tratamento por EC envolve a aplicação de corrente elétrica que passa através de eletrodos metálicos em um tanque com efluente, gerando o coagulante e as bolhas de gás hidrogênio (YILMAZ *et al.*, 2005; EMAMNOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

Poucos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre a aplicação da EC no tratamento de efluentes líquidos da indústria alimentícia. O método de eletrocoagulação

foi aplicado no tratamento de efluentes das indústrias de processamento de coco (CRESPILHO *et al.*, 2004); de processamento de batata *chips* (KOBYA *et al.*, 2006); em abatedouros (BAYRAMOGLU *et al.*, 2006; ASSELIN *et al.*, 2008); em efluente sintético da indústria de laticínios (KUSHWAHA *et al.*, 2010; TCHAMANGO *et al.*, 2010); e efluente industrial (SENGIL; OZACAR, 2006). Sengil e Ozacar (2006) usaram eletrodos de ferro e registraram significativa redução na DQO e na concentração de óleos e graxas, enquanto Tchamango *et al.* (2010) usaram eletrodos de alumínio reduzindo a DQO, o nitrogênio e a turbidez em 61, 81 e 100 %, respectivamente. Kushwaha *et al.* (2010) conseguiram redução na DQO de aproximadamente 70 % para a melhor condição operacional que foi densidade de corrente de $270 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise de 50 minutos e pH 7,0. Os eletrodos foram construído em ferro.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de eletrodos de alumínio para o tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios por eletro-coagulação. A eficiência do método foi avaliada pela capacidade de remoção de DQO, de turbidez, de sólidos totais (ST) e suas frações sólidos totais voláteis (STV); sólidos totais fixos (STF); sólidos em suspensão (SST); sólidos suspensos voláteis (SSV); sólidos suspensos fixos (SSF); sólidos dissolvidos totais (SDT); sólidos dissolvidos voláteis (SDV); e sólidos dissolvidos fixos (SDF). As variáveis operacionais estudadas foram densidade de corrente elétrica (j); pH inicial do efluente, tempo de eletrólise; e a distância entre os eletrodos.

2. Material e métodos

2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise

Foram utilizadas águas residuárias brutas provenientes de uma indústria de laticínios que processa em média 15.000 L de leite por dia. As águas de lavagem dos diferentes setores da unidade eram reunidas em uma caixa de passagem, a qual foi selecionada como local de coleta de amostras.

As amostras foram coletadas usando metodologia de amostragem composta proporcional à vazão. Os intervalos de coleta das subamostras foram de 1 hora, no período de 8 às 17 horas. O volume total de amostra coletada foi de 33 L no período de tempo acima citado. As subamostras coletadas foram sendo acondicionadas e mantidas sob refrigeração até que fosse atingido o volume necessário (33 L). O pH

foi medido em cada amostra composta. Os parâmetros avaliados nesse estudo também foram utilizados para caracterizar o efluente (ST, STV, STF, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, turbidez e DQO).

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico nº 5220 da APHA (2005). As amostras foram digeridas em um bloco digestor aquecido da marca MARCONI®, modelo DRY BLOCK MA 4004. Realizou-se leitura de absorbância das amostras em espectrofotômetro GBC® modelo UV/VIS 911A a 600 nm.

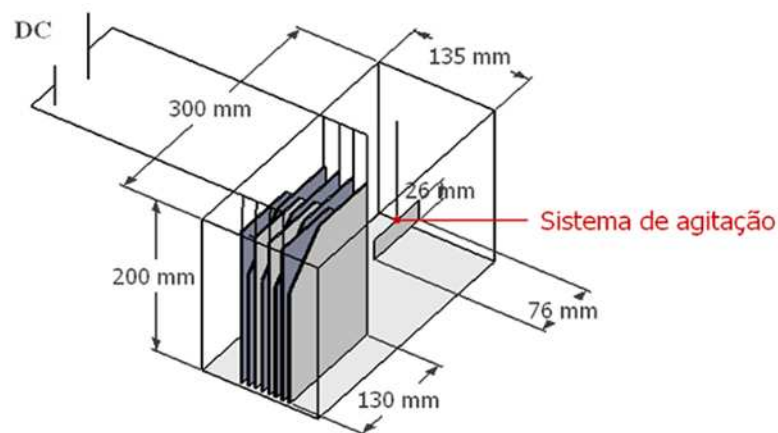
As análises da concentração de sólidos das amostras foram realizadas segundo o método gravimétrico nº 2540 da APHA (2005). A medida de pH foi realizada pelo método potenciométrico, utilizando aparelho digital portátil DIGIMED®, modelo DMPH-2, de acordo com o método nº 4500 (H⁺) da APHA (2005). A medida de turbidez foi efetuada de acordo com o método nº 2130 da APHA (2005). Para a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro TECNOPON® modelo TB 1000.

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em batelada usando um modelo de reator construído em vidro e eletrodos em alumínio, de acordo com esquema proposto por Valente *et al.* (2012), conforme mostrado na Figura 1. O eletrodo em alumínio foi construído com oito placas (130 x 200 x 1,5 mm), mantendo-se uma relação entre a área do eletrodo e o volume de efluente de 27 m²·m⁻³ em cada ensaio. Espaçadores de teflon® permitiram o ajuste da distância entre as placas dos eletrodos conforme o ensaio a ser conduzido. Foi mantida uma conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos para a aplicação de corrente contínua. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em 20 °C ± 2 °C, próximo à temperatura média anual (19 °C) do local das instalações da indústria de laticínios.

Após cada ensaio foi realizado a inversão de polaridade dos eletrodos, para evitar o desgaste e a formação de filmes de passivação, os quais reduzem a eficiência do eletrodo. O pH da amostra foi ajustado às condições estipuladas no planejamento experimental, utilizando NaOH (1 mol·L⁻¹) ou H₂SO₄ (0,05 mol·L⁻¹), segundo o caso.

Durante todo o tempo de aplicação da corrente elétrica o líquido era mantido sob agitação (50 rpm) para garantir o contato de toda massa líquida com os eletrodos. Cessada a aplicação da corrente, desligava-se a agitação, e após 20 minutos, o



Fonte: adaptada de Cerqueira (2006).

Figura 1 – Diagrama esquemático do modelo de reator de eletrocoagulação utilizado nos ensaios.

tempo necessário para a separação das fases por flotação, coletava-se uma amostra na profundidade média do reator para as análises de caracterização do efluente.

2.3. Planejamento experimental

Um planejamento experimental do tipo fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com ponto central foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis operacionais da eletrocoagulação no tratamento de efluente. Na Tabela 1 são mostrados os ensaios da EC para o efluente líquido de uma indústria de laticínios. Os ensaios tiveram três repetições e no ponto central nove repetições foram realizadas.

Tabela 1 – Ensaios de eletrocoagulação realizados de acordo com o delineamento experimental

Ensaio	pH Inicial Ajustado	Tempo (min)	Densidade de Corrente ($A \cdot m^{-2}$)	Distância entre Eletrodos (cm)
1	5,0	5,0	37,0	0,6
2	9,0	5,0	37,0	1,4
3	5,0	25,0	37,0	1,4
4	9,0	25,0	37,0	0,6
5	5,0	5,0	61,6	1,4
6	9,0	5,0	61,6	0,6
7	5,0	25,0	61,6	0,6
8	9,0	25,0	61,6	1,4
9	7,0	15,0	49,3	1,0
10	7,0	15,0	49,3	1,0
11	7,0	15,0	49,3	1,0

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada por meio do programa computacional MINITAB 15.0[®].

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente

A Tabela 2 mostra a variação em média das características físicas e químicas do efluente coletado. A matéria orgânica presente nesse efluente é constituída principalmente por sólidos dissolvidos (SDV), que estão de acordo com a literatura (HAMDANI *et al.*, 2005; MATOS *et al.*, 2010; VALENTE *et al.*, 2012). Os valores de DQO, sólidos e suas frações foram expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A turbidez foi expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente do laticínio

Parâmetro Analisado	Faixa
pH	1,0 – 5,4
Turbidez (UNT)	267 – 1.000
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.060 – 5.249
Sólidos e suas frações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Sólidos totais (ST)	1.965 – 3.723
Sólidos totais voláteis (STV)	1.560 – 3.434
Sólidos totais fixos (STF)	405 – 592
Sólidos dissolvidos (SDT)	1.521 – 3.083
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	1.198 – 2.843
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	240 – 492
Sólidos suspensos (SST)	444 – 758
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	397 – 658
Sólidos suspensos fixos (SSF)	47 – 100
Sólidos sedimentáveis (SSed, $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,4 – 0,5

Observou-se que para uma das amostras compostas, o pH foi 1,0. Esse valor é devido ao descarte eventual da solução ácida do sistema de limpeza CIP (*cleaning in place*) sem prévia neutralização.

3.2. Resultados dos ensaios

Observou-se a predominância de flotação dos flocos formados durante o tratamento por EC onde o efluente tratado apresentou-se incolor. Os flocos formados foram pequenos e compactos. O material flotado apresentou coloração esbranquiçada, como pode ser observado na Figura 2. Esta coloração esbranquiçada pode ser devido aos componentes do leite, mas, também, pela presença de hidróxido de alumínio adsorvido nos sólidos flotados.



Figura 2 – Aspecto do efluente após tratamento por EC.

Os resultados dos ensaios, expressos em porcentagem de remoção, são mostrados na Tabela 3. Observa-se que em alguns ensaios ocorreu aumento na concentração de sólidos, principalmente sólidos dissolvidos fixos devido, provavelmente, à incorporação de material do próprio eletrodo que é consumido na operação.

A verificação dos fatores que apresentam efeitos significativos sobre a remoção de DQO, sólidos e suas frações e turbidez foi realizada usando gráficos de probabilidade normal de média zero e variância, conforme mostrado na Figura 4. Observa-se a significância ou não do fator avaliado. O tempo de eletrólise foi significativo para remoção de DQO, SST, SSV e turbidez. O pH inicial foi significativo

para remoção de DQO, SST, SSV. A densidade de corrente elétrica foi significativa para remoção de DQO usando nível de significância (α) de 0,1.

Tabela 3 – Remoção média, em porcentagem, para cada variável do processo

Ensaio	Sólidos e suas frações									pH final	Turbidez	DQO
	ST	STV	STF	SDT	SDV	SDF	SST	SSV	SSF			
1	34,0	35,7	25,7	21,1	20,2	25,2	79,9	87,8	28,0	5,9	94,8	42,9
2	18,5	21,0	6,1	18,6	23,4	-2,8	18,0	13,2	50,0	11,2	28,8	2,9
3	36,9	37,0	36,2	21,1	20,2	25,2	93,1	93,6	90,0	9,2	98,5	50,5
4	39,8	49,2	-5,7	26,3	37,6	-24,7	88,1	88,1	88,0	12,4	98,3	46,2
5	34,3	42,8	-6,7	18,8	26,0	-13,3	89,7	99,4	26,0	6,5	97,9	55,8
6	28,2	33,7	1,4	28,5	33,1	7,8	27,1	35,8	-30,0	10,5	51,3	29,1
7	39,5	43,2	21,7	26,9	28,0	22,0	84,7	94,5	20,0	12,0	98,4	50,5
8	37,6	40,6	23,0	21,6	22,2	18,7	95,0	102,7	44,0	10,0	98,5	59,6
9	35,5	36,4	30,8	21,6	22,2	18,7	85,2	84,5	90,0	10,0	98,5	50,5
10	42,2	46,8	20,0	28,6	33,6	6,2	91,0	91,5	88,0	9,3	98,5	42,4
11	39,5	46,3	6,5	26,4	31,8	1,7	86,3	94,8	30,0	9,8	99,1	46,2

O tempo de eletrólise e o pH inicial foram significativos ($\alpha= 0,1$) para algumas das frações de sólidos, SST (Figura 3.1) e SSV (Figura 3.2), para remoção de turbidez (Figura 3.3) e para remoção de DQO também (Figura 3.4). Já a densidade de corrente elétrica foi significativa para remoção de DQO.

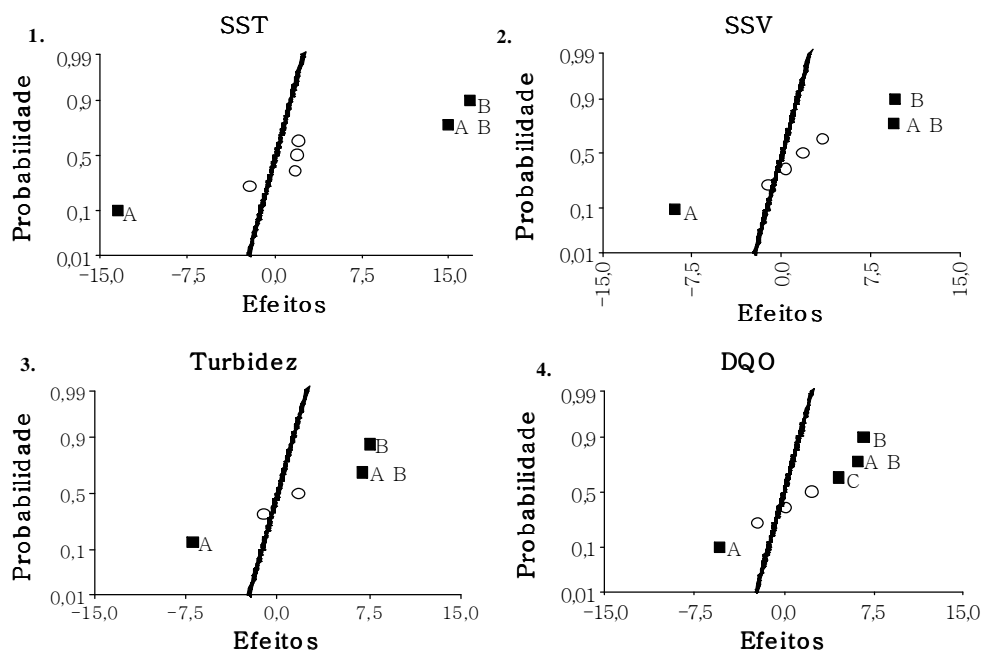
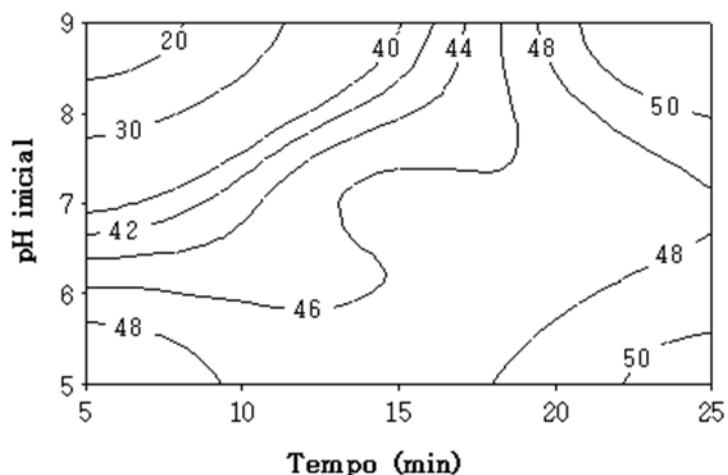


Figura 3 – Efeitos das variáveis na remoção de turbidez, DQO, SST, SSV representado no gráfico de probabilidade normal de média zero ($\alpha = 0,1$; A é o tempo de eletrólise; B é o pH inicial ajustado; C é a densidade de corrente elétrica).

Na Figura 4 é mostrado o efeito do tratamento por EC na remoção de DQO. A remoção de DQO em função do pH inicial do efluente e do tempo de eletrólise (Figura 4A), e em função do pH inicial e da densidade de corrente elétrica (j) (Figura 4B) mostra remoção de 50 % de DQO para a melhor condição, tempo de eletrólise superior a 23 minutos, densidade de corrente elétrica superior a $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e pH inicial próximo a 5,0.

A.



B.

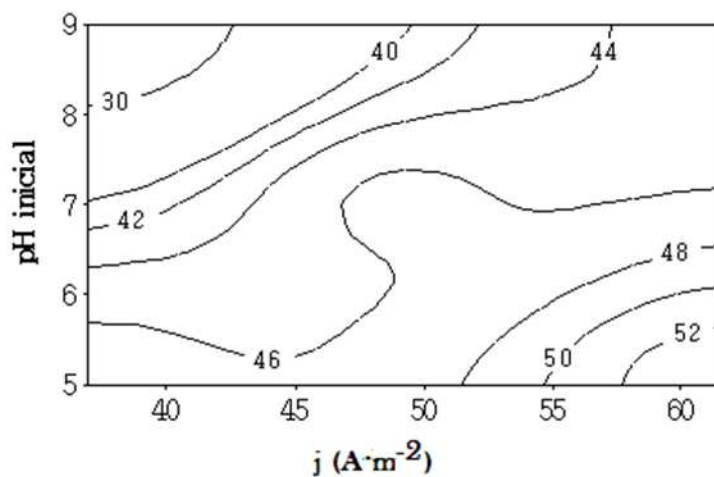


Figura 4 – Remoção de DQO em função da densidade de corrente, pH inicial e tempo de eletrólise.

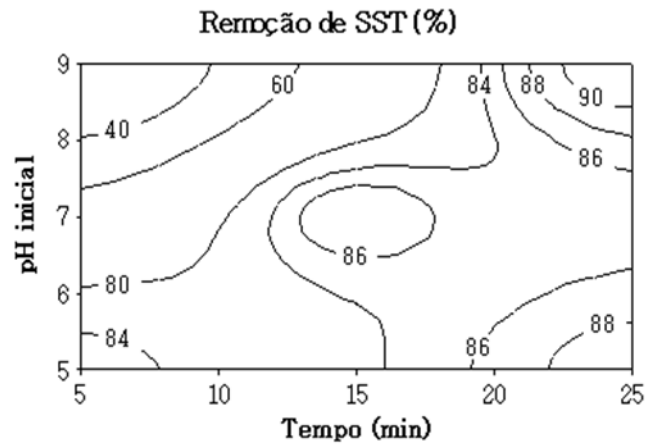
O modelo ajustado para eficiência de remoção de DQO está na equação 1:

$$Z = 76,8 - 10,6 pH - 2,17 t + 0,533 j + 0,447 pH t \quad (\text{Eq. 1}),$$

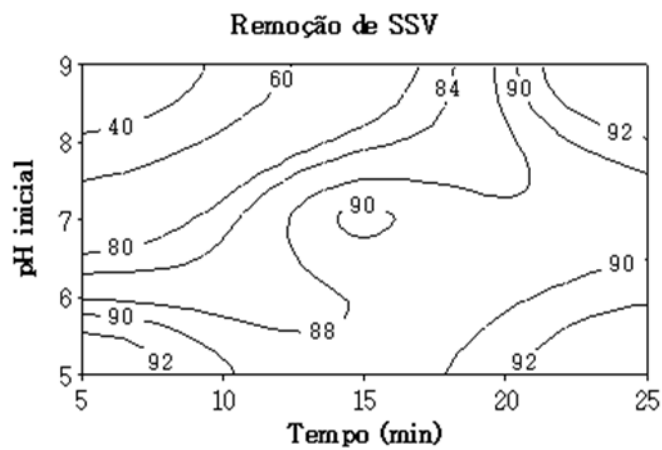
em que Z é a porcentagem de remoção de DQO; t é o tempo de eletrólise; pH é o pH inicial; e j é a densidade de corrente de corrente elétrica.

As porcentagens de remoção de turbidez, SST e SSV foram expressas em função do tempo de eletrólise e do pH inicial (Figura 5).

A.



B.



C.

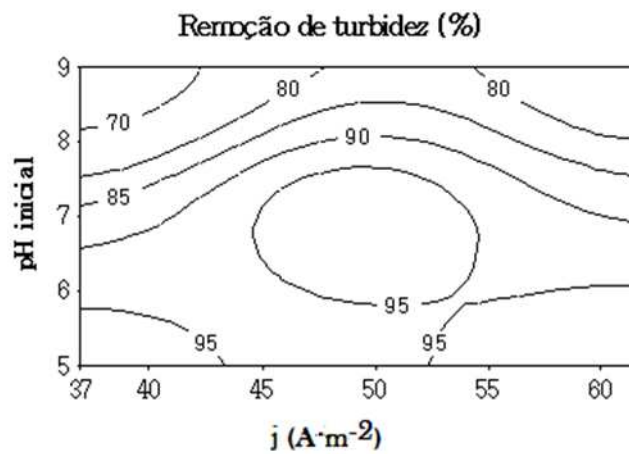


Figura 5 – Remoção de SST, SSV e turbidez em função do tempo de eletrólise e do pH inicial.

A maior remoção de DQO ocorreu para tempo de eletrólise de 23 minutos e pH inicial próximo a 5,0, para essa condição é possível remover 95 % de turbidez e aproximadamente 88 % de SS e 92 % de SSV. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Valente *et al.* (2012), pois os SSV constituem a principal fração do SS do efluente dessa indústria de laticínios. Os SST são os principais sólidos responsáveis pela turbidez do efluente.

Os modelos ajustados para eficiência de remoção de turbidez, SST e SSV em função do tempo de eletrólise e do pH inicial estão nas equações 2, 3 e 4:

$$W = 186 - 19,6 pH - 3,85 t + 0,811 pH t \quad (\text{Eq. 2}),$$

$$Y = 206 - 21,7 pH - 4,38 t + 0,811 pH t \quad (\text{Eq. 3}),$$

$$U = 188 - 17,6 pH - 3,41 t + 0,703 pH t \quad (\text{Eq. 4}),$$

em que W é a porcentagem de remoção de SST; Y é a porcentagem removida de SSV; U é a porcentagem de remoção de turbidez; t é o tempo de eletrólise; e pH é o pH inicial.

O pH final do efluente tratado por EC foi de aproximadamente 10,0 para tempo de eletrólise de 23 minutos, pH inicial de 5,0 e densidade de corrente de $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Esse aumento de pH também foi observado por Casillas *et al.* (2007) e foi devido ao hidróxido de alumínio produzido. A redução de DQO foi menor do que a encontrada por Kushwaha *et al.* (2010) e Tchamango *et al.* (2010), mas esses autores usaram efluente sintético que não reproduzia as condições reais de um efluente de laticínio. Sengil e Ozacar (2006) obtiveram redução de 98 % na DQO para efluente bruto de laticínio, muito superior aos valores encontrado nesse trabalho. Em seu trabalho, Sengil e Ozacar (2006) relataram que o efluente apresentava concentrações elevadas de SST. Já Valente *et al.* (2012) usando eletrodos de ferro relataram que EC apresenta alta eficiência de remoção de SST e baixa eficiência de remoção de SDT. O efluente da indústria de laticínios apresentou maior proporção de SDT, cerca de 80 % dos sólidos totais.

O modelo ajustado para o pH final do efluente tratado por EC, em função do tempo de eletrólise e do pH inicial, está na equação 5:

$$V = -2,02 + 1,42 pH + 0,473 t - 0,051 pH t \quad (\text{Eq. 5}),$$

em que V é o pH final; t é o tempo de eletrólise; e pH é o pH inicial.

A distância entre os eletrodos não apresentou efeito significativo para remoção de matéria orgânica nas condições testadas.

A fração de sólidos dissolvidos totais não foi eficientemente removida pelo tratamento por EC. Observou-se redução em média de 23,6 % na concentração de SDT, 27,10 % e 7,71 % na concentração de SDV e SDF, respectivamente. Ainda, o tratamento do efluente de laticínio por EC também apresentou baixa eficiência de remoção de ST, STV, STF e SSF, na média, 35,1, 39,3, 14,5 e 47,6 %, respectivamente. A análise de variância (ANOVA) para os modelos ajustados estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos de remoção de turbidez, SST, SSV, DQO e pH final

	GL	SQ	QM	F	p
Remoção de turbidez ^a					
Regressão	3	4992,20	1664,10	15,03	0,00
Resíduo	7	775,30	110,80		
Falta de ajuste	1	517,10	517,10	12,02	0,01
Erro puro	6	258,10	43,00		
Total	10	5767,50			
Remoção de SST ^b					
Regressão	3	6547,60	2182,50	22,01	0,00
Resíduo	7	694,1	99,20		
Falta de ajuste	1	526,60	526,60	18,86	0,01
Erro puro	6	167,50	27,90		
Total	10	7241,60			
Remoção de SSV ^c					
Regressão	3	7325,40	2441,80	19,52	0,00
Resíduo	7	875,50	125,10		
Falta de ajuste	1	389,50	389,50	4,81	0,07
Erro puro	6	486,00	81,00		
Total	10	8200,90			
Remoção de DQO ^d					
Regressão	4	2190,11	547,53	13,50	0,00
Resíduo	6	243,41	40,57		
Falta de ajuste	4	210,53	52,63	3,20	0,254
Erro puro	2	32,88	16,44		
Total	10	2433,52			
pH final ^e					
Regressão	3	33,34	11,13	10,37	0,01
Resíduo	7	7,51	1,07		
Falta de ajuste	1	0,00	0,00	0,00	0,98
Erro puro	6	7,51	1,25		
Total	10	40,89			

^a R² = 0,866; ^b R² = 0,904; ^c R² = 0,893; ^d R² = 0,900; ^e R² = 0,816; e α = 0,1.

A ANOVA mostrou que os modelos de regressão para remoção de turbidez, SST, SSV, DQO e pH final foram significativos ($\alpha = 0,1$). O teste da falta de ajuste mostrou que somente os modelos de regressão ajustados para remoção de DQO e pH final são adequados. Apesar dos outros modelos de regressão terem sido significativos, a falta de ajuste do modelo também foi significativo, mas isso é devido a grande variação das características das amostras em um estudo de caso real.

4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos e as análises estatísticas pode-se concluir que:

- A melhor condição de operação do tratamento por EC usando eletrodos de alumínio foi a utilização de tempo de eletrólise de 23 minutos, com pH inicial da amostra próximo a 5,0 e densidade de corrente elétrica de $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

- O tratamento do efluente em estudo por EC promoveu redução de 50 % de DQO, redução de 95 % de turbidez e aproximadamente 88 % de SST e 92 % de SSV. O pH final do efluente foi de aproximadamente 10,0. Observou-se redução em média de 23,6 % na concentração de SDT, 27,10 e 7,71 % na concentração de SDV e SDF, respectivamente. Ainda, o tratamento do efluente de laticínio por EC também apresentou baixa eficiência de remoção de ST, STV, STF e SSF, na média, 35,1, 39,3, 14,5 e 47,6 %, respectivamente.

5. Referências bibliográficas

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed., Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, v. 72, p. 1727-1733, 2008.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 51, p. 404-408, 2006.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 56, p. 204-211, 2007.

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

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 1663-1679, 2009.

GUVEN, G.; PERENDECI, A.; TANYOLA, A. Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater. *Chem. Eng. J.*, v. 151, p. 149-159, 2009.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. *Intern. J. Dairy Technol.*, v. 58, n. 2, p. 83-88, 2005.

KOBYA, M.; HIZA, H.; SENTURKA, E.; AYDINERA, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, p. 201-211, 2006.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residual disposal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 76, p. 198-205, 2010.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, v. 14, p. 1311-1317, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, v. 114, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC): Science and applications. *J. Hazard. Mater.*, v. 84, p. 29-41, 2001.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

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

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. *J. Environ. Sci. Heal. B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIN, M. M.; KESKINLER, B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *J. Hazard. Mater.*, v. 125, p. 160-165, 2005.

Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizando eletrodos de zinco

Resumo: Amostras de efluente líquido de uma indústria de laticínios foram coletadas usando metodologia de amostragem composta proporcional à vazão para aplicação do tratamento por eletrocoagulação. As variáveis operacionais foram o tempo de eletrólise, o pH do efluente e a densidade de corrente elétrica. O material de construção dos eletrodos foi o zinco. Um delineamento composto central com três fatores, densidade de corrente elétrica (j), tempo de eletrólise (t) e pH inicial, com dois níveis para cada fator e cinco repetições no ponto central foi realizado. Os níveis dos parâmetros operacionais j , t e pH inicial utilizados foram de $50,0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $116,7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 26,2 min e 73,8 min; 4,2 e 7,8; respectivamente. A distância entre eletrodos foi de 6 mm e a razão entre área do eletrodo e volume de efluente foi de $28,8 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$. O método foi avaliado quanto a eficiência de remoção da demanda química de oxigênio, de sólidos totais e suas frações, e também a turbidez. A melhor condição para tratamento do efluente foi densidade de corrente de $86,2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise próximo a 43,1 min e pH inicial da amostra de 7,2. A redução da demanda química de oxigênio foi de aproximadamente 58 %, remoção de turbidez de 91,3 %, remoção de sólidos suspensos totais de 76,8 % e sólidos suspensos voláteis na ordem de 81 %, e para sólidos totais a remoção foi de 25 %, para sólidos dissolvidos totais de 4,5 %, para sólidos suspensos fixos de 26,9 %. Os efeitos negativos do eletrodo de zinco foram o aumento da fração de sólidos dissolvidos fixos em aproximadamente 60 % e aumento do pH do efluente tratado para valores em torno de 11,0.

1. Introdução

A água na indústria de laticínios é usada em várias etapas do processamento, como limpeza, sanitização, aquecimento e arrefecimento. As indústrias de laticínios estão associados com a geração de grandes volumes de águas residuárias e este efluente contém leite e produtos lácteos com a água de lavagem (BASKARAN *et al.*, 2003; SARKAR *et al.*, 2006).

O efluente líquido da indústria de laticínios apresenta alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alta demanda química de oxigênio (DQO) e os níveis

de nutrientes são muito elevados (HAMDANI *et al.*, 2005). O volume de água residuária gerado na atividade pode variar de uma a cinco vezes o volume de leite processado, dependendo do produto final e do nível tecnológico da indústria de laticínios e com base na carga poluente que essas águas possuem, pode-se inferir que grandes impactos ambientais podem ser gerados se não forem adequadamente tratados e dispostos no ambiente (MATOS *et al.*, 2010).

No tratamento de efluentes de indústrias de laticínios são utilizados tratamentos biológicos, como lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, reator UASB, filtro anaeróbio, etc. (DEMIREL *et al.*, 2005). Processos biológicos aeróbios apresentam alto consumo de energia e efluentes tratados por processos biológicos anaeróbios, muitas vezes necessitam de tratamento adicional (KUSHWAHA *et al.*, 2011). Em relação aos processos físico-químicos, aqueles que apresentam melhor relação custo-benefício são a coagulação-floculação (AL-MUTAIRI *et al.*, 2004).

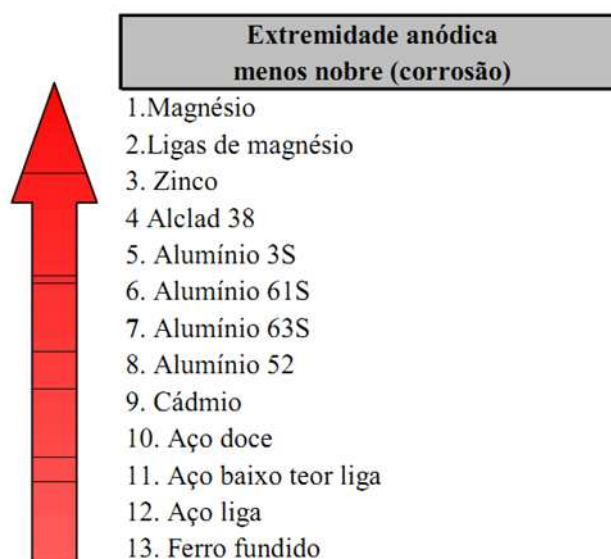
O tratamento de efluentes líquidos por eletrocoagulação (EC) é considerado um tratamento avançado, que apresenta alta eficiência, com reatores compactos e de fácil controle e operação (MOLLAH *et al.*, 2004).

Kobyá *et al.* (2007) estudaram a avaliação técnica e econômica do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria têxtil usando diferentes tipos de conexões entre os eletrodos. Concluíram que a conexão monopolar em paralelo apresenta melhor relação custo-eficiência para ambos os eletrodos avaliados, ferro e alumínio.

Em relação ao tipo de material usado na construção dos eletrodos tem sido empregado principalmente o ferro e o alumínio (ADHOUM; MONSER, 2004; CRESPILO *et al.*, 2004; BAYROMOGLU *et al.*, 2006; KOBYA *et al.*, 2006; ASSELIN *et al.*, 2008; DROGUI *et al.*, 2008; KUSHWAHA *et al.*, 2010; TCHAMANGO *et al.*, 2010; VALENTE *et al.*, 2012). Estudos com águas residuárias de diferentes indústrias mostram diferenças relevantes no custo do eletrodo usado no processo de eletrocoagulação, podendo o custo total do processo variar de 50 % a 80 % quando se usa ferro ou alumínio como material de construção observando uma eficiência de remoção de DQO semelhante (BAYRAMOGLU *et al.*, 2004; KOBYA *et al.*, 2007).

A tabela prática de nobreza (Figura 1) em relação à corrosão, é composta de metais e suas ligas, por isso tem um emprego mais amplo na engenharia. Os materiais estão ordenados em função do seu comportamento em relação ao meio.

Gentil (2003) apresenta essa ordem para uma solução salina de cloreto de sódio. Efluente líquido de indústrias de laticínios também apresentam cloreto de sódio na sua composição.



Fonte: Gentil (2003).

Figura 1 – Tabela prática de nobreza do material em solução salina.

Observa-se que o zinco é uma das alternativas ao ferro e ao alumínio, juntamente com o magnésio e suas ligas. O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de eletrodos de zinco para tratamento de efluente de laticínio por EC. A eficiência dos tratamentos foi avaliada por meio da capacidade de redução de DQO, redução de turbidez e de redução de sólidos totais (ST) e suas frações sólidos totais voláteis (STV); sólidos totais fixos (STF); sólidos suspensos totais (SST); sólidos suspensos voláteis (SSV); sólidos suspensos fixos (STF); sólidos dissolvidos totais (SDT); sólidos dissolvidos voláteis (SDV); e sólidos dissolvidos fixos (SDF). As variáveis operacionais estudadas foram densidade de corrente elétrica, pH do efluente e tempo de eletrólise.

2. Material e métodos

2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise

Foram utilizadas águas residuárias brutas, provenientes de uma indústria de laticínios (15.000 L de leite por dia). As águas de lavagem dos diferentes setores da

unidade eram reunidas em uma caixa de passagem, que foi selecionado como local de coleta de amostra. As amostras foram coletadas usando metodologia de amostragem composta proporcional à vazão. Os intervalos de coleta das subamostras foram de 1 hora no período de 8 às 13 horas. O pH da amostra composta foi medido. Os parâmetros avaliados nesse estudo também foram utilizados para caracterizar o efluente (ST, STV, STF, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, turbidez e DQO).

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico nº 5220 da APHA (2005). As amostras foram digeridas em um bloco digestor aquecido da marca MARCONI[®], modelo DRY BLOCK MA 4004. Realizou-se leitura de absorbância das amostras em espectrofotômetro GBC[®], modelo UV/VIS 911A a 600 nm.

As análises da concentração de sólidos das amostras foram realizadas segundo o método gravimétrico nº 2540 da APHA (2005). As medidas de pH foram realizadas pelo método potenciométrico utilizando aparelho digital portátil DIGIMED[®], modelo DMPH-2, de acordo com o método nº 4500 (H⁺) da APHA (2005). A medida de turbidez foi efetuada de acordo com o método nº 2130 da APHA (2005). Para a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro TECNOPON[®] modelo TB 1000.

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

Experimento foi realizado utilizando delineamento composto central com três fatores: densidade de corrente (j), tempo de eletrólise (t) e pH inicial com dois níveis para cada fator e cinco repetições no ponto central. O fatorial completo de dois níveis usando $\alpha = 1,6818$ foi composto por oito pontos cúbicos, seis pontos centrais e seis pontos axiais. Os níveis dos parâmetros operacionais j , t e pH inicial utilizados foram de $50,0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $116,7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 26,2 min e 73,8 min; 4,2 e 7,8, respectivamente (Tabela 1).

Foi mantida uma conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos para a aplicação de corrente contínua. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, próximo da temperatura média anual ($19 \text{ }^\circ\text{C}$) do local das instalações da indústria de laticínios.

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em batelada, em reator de vidro de diâmetro de 150 mm com eletrodos de zinco, conforme esquema mostrado

Tabela 1 – Condições de densidade de corrente (j), tempo de eletrólise (t) e pH inicial do efluente usados para os ensaios de eletrocoagulação

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
	pH inicial	t (min)	j (A·m ⁻²)	pH inicial	t (min)	j (A·m ⁻²)
1	0	-1,6818	0	6,0	10,0	83,4
2	-1	-1	-1	4,2	26,2	50,0
3	1	1	-1	7,8	73,8	50,0
4	-1	1	-1	4,2	73,8	50,0
5	0	1,6818	0	6,0	90,0	83,4
6	0	0	1,6818	6,0	50,0	139,4
7	0	0	0	6,0	50,0	83,4
8	1	1	1	7,8	73,8	116,7
9	1	-1	-1	7,8	26,2	50,0
10	0	0	0	6,0	50,0	83,4
11	0	0	0	6,0	50,0	83,4
12	0	0	0	6,0	50,0	83,4
13	-1,6818	0	0	3,0	50,0	83,4
14	1	-1	1	7,8	26,2	116,7
15	0	0	0	6,0	50,0	83,4
16	0	0	0	6,0	50,0	83,4
17	-1	1	1	4,2	73,8	116,7
18	0	0	-1,6818	6,0	50,0	27,3
19	1,6818	0	0	9,0	50,0	83,4
20	-1	-1	1	4,2	26,2	116,7

na Figura 2. O eletrodo foi construído com quatro placas (100 x 130 x 15 mm) de zinco, mantendo-se uma relação área do eletrodo e volume de efluente de 28,8 m²·m⁻³ em cada ensaio. Os níveis dos fatores utilizados nesse trabalho foram baseados em Valente *et al.* (2012), sendo a distância entre as placas dos eletrodos de 6 mm. A conexão foi em paralelo do tipo monopolar e aplicou-se corrente contínua constante.

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico n^o 5220 da APHA (2005). As amostras foram digeridas em bloco digestor MARCONI[®] modelo DRY BLOCK MA 4004. Realizou-se leitura de absorbância em espectrofotômetro GBC[®] modelo UV/VIS 911A a 600 nm. As análises dos teores de sólidos foram realizadas segundo o método gravimétrico n^o 2540 da APHA (2005). As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil DIGIMED[®] modelo DMPH-2, de acordo com o método n^o 4500 (H⁺) da APHA (2005). Realizou-se a medida de turbidez, de acordo com o método n^o 2130 da APHA (2005). Para a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro TECNOPON[®] modelo TB 1000.

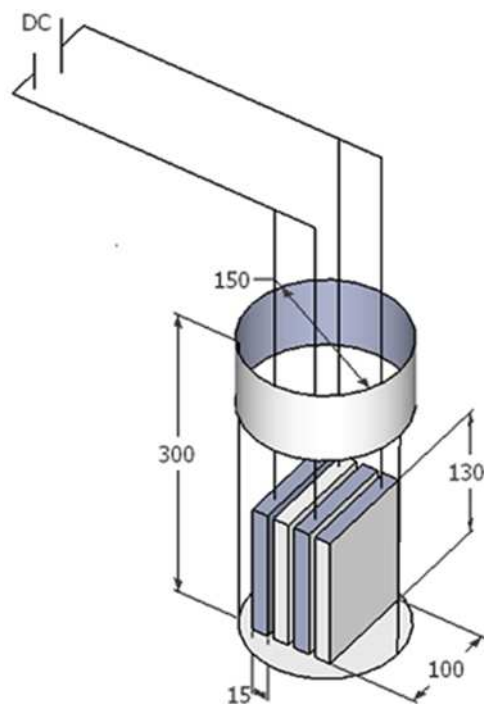


Figura 2 – Diagrama esquemático do reator de eletrocoagulação de bancada (medidas em mm)

Após cada ensaio foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos para evitar a formação dos filmes de passivação que reduzem a eficiência do tratamento. O pH da amostra foi ajustado às condições estipuladas no planejamento experimental, utilizando NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo o caso.

Os ensaios foram realizados sem agitação. Cessada a aplicação da corrente, após 20 minutos coletava-se uma amostra na profundidade média do reator para as análises de caracterização.

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada por meio do programa computacional MINITAB 15.0[®].

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente

A opção de amostragem composta proporcional à vazão foi em virtude da grande variação na composição dos efluentes das indústrias de laticínios. Observa-se, na Tabela, 2 as características físico-químicas do efluente em estudo.

Há predominância de material orgânico dissolvido, principalmente volátil e baixa concentração de sólidos dissolvidos fixos, resultados que estão de acordo com

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente do laticínio

Parâmetro Analisado	Faixa
pH	6,0 – 7,4
Turbidez (UNT)	2.000 – 2.080
DQO (mg·L ⁻¹)	5.015 – 5.078
Sólidos e frações (mg·L⁻¹)	
Sólidos totais (ST)	3.703 – 3.732
Sólidos totais voláteis (STV)	3.430 – 3.465
Sólidos totais fixos (STF)	265 – 280
Sólidos dissolvidos (SDT)	2.513 – 2.807
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	2.302 – 2.646
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	160 – 212
Sólidos suspensos (SST)	900 – 1.220
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	682 – 1.165
Sólidos suspensos fixos (SSF)	55 – 117
Sólidos sedimentáveis (SSed) (mL·L ⁻¹)	10 – 21

os encontrados por Valente *et al.* (2012). Os resultados do experimento estão expressos como porcentagem de remoção (Tabela 3). Observa-se que alguns ensaios apresentaram aumento na concentração de STF, SDT, SDF e SSF (valores negativos), indicando uma possível incorporação do material do eletrodo no efluente.

Tabela 3 – Porcentagem de remoção para os parâmetros avaliados no experimento e pH final

Ensaio	ST	STV	STF	SDT	SDV	SDF	SST	SSV	SSF	Turbidez	DQO	pH Final
1	18,6	23,8	-47,1	-4,1	3,7	-107,5	75,6	74,9	83,7	84,0	41,4	11,3
2	22,3	26,2	-26,5	1,7	6,1	-58,1	74,3	77,2	41,9	79,0	46,1	11,5
3	26,3	43,6	-193,4	8,3	21,8	-172,0	71,5	99,0	-239,5	96,1	59,1	12,2
4	23,3	25,9	-9,6	3,5	8,2	-58,1	73,0	71,0	95,3	96,0	58,2	11,3
5	27,9	30,4	-2,9	7,4	10,5	-33,3	79,4	80,9	62,8	54,5	15,4	11,6
6	30,1	32,3	1,5	2,6	6,0	-41,9	99,1	99,4	95,3	22,9	20,0	10,9
7	28,3	33,6	-38,2	11,3	13,8	-22,6	71,1	83,8	-72,1	98,1	49,3	10,9
8	24,4	30,4	-52,2	9,5	17,2	-93,5	61,9	64,0	37,2	22,5	54,9	11,1
9	23,3	28,9	-47,8	9,5	17,5	-97,8	57,9	57,7	60,5	97,6	48,4	11,3
10	24,2	27,1	-12,1	-1,4	1,5	-39,8	88,7	92,3	47,7	97,6	57,2	11,2
11	27,5	29,2	5,1	8,3	11,5	-33,3	75,4	74,3	88,4	83,9	50,2	11,2
12	25,8	28,8	-11,4	-0,2	2,6	-36,6	91,1	95,4	43,0	97,4	53,5	10,9

Continua...

Tabela 3, cont.

Ensaio	ST	STV	STF	SDT	SDV	SDF	SST	SSV	SSF	Turbidez	DQO	pH Final
13	25,5	31,2	-46,3	6,3	8,6	-24,7	73,7	88,5	-93,0	97,4	52,1	10,7
14	28,2	32,6	-27,9	6,3	12,6	-77,4	83,2	83,6	79,1	68,1	46,1	11,5
15	23,6	25,8	-4,4	8,3	9,9	-12,9	62,0	66,3	14,0	97,5	57,2	11,2
16	21,7	26,3	-36,8	4,3	8,0	-45,2	65,4	72,9	-18,6	96,6	60,0	11,6
17	18,2	29,3	-122,8	-4,1	8,3	-168,8	73,9	82,5	-23,3	78,3	60,0	11,1
18	18,5	24,7	-61,0	6,5	8,8	-24,7	48,6	65,3	-139,5	61,2	50,7	11,2
19	21,6	30,0	-85,3	-3,7	5,3	-123,7	85,1	92,8	-2,3	74,6	55,4	11,6
20	24,9	29,3	-30,9	8,6	10,8	-20,4	65,8	76,4	-53,5	96,8	47,9	11,2

3.2. Resultados dos ensaios

Os dados experimentais foram usados para avaliar os modelos polinomiais, linear e quadrático, para obtenção das equações de regressão. A análise de variância mostrou que somente os modelos quadráticos foram significativos para remoção de turbidez e SSF. Para todos os outros parâmetros de eficiência, nem o modelo linear, nem o modelo de 2^o grau foram significativos para um nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$).

A Tabela 4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo polinomial de 2^o grau para remoção de turbidez, SSF e DQO.

Tabela 4 – ANOVA para o modelo polinomial de 2^o grau para remoção de turbidez, SSF e DQO

	GL	SQ	QM	F	p
Remoção de turbidez ^a					
Regressão	9	9.755,1	1083,90	11,43	0,00
Resíduo	10	948,1	94,81		
Falta de ajuste	5	794,1	158,82	5,15	0,05
Erro puro	5	154,1	30,81		
Total	19	10.703,3			
Remoção de SSF ^b					
Regressão	9	10.2371	11.375	2,48	0,09
Resíduo	10	45.816	4.582		
Falta de ajuste	5	29.889	5.978	1,88	0,25
Erro puro	5	15.927	3.185		
Total	19	148.187			

Contnua...

Tabela 4, cont

	GL	SQ	QM	F	p
Remoção de DQO ^c					
Regressão	9	1.984,08	220,45	1,10	0,44
Resíduo	10	1.984,08	200,36		
Falta de ajuste	5	1.919,85	383,97	22,93	0,00
Erro puro	5	83,72	16,74		
Total	19	3.987,65			

^a R² = 0,911; ^b R² = 0,691; ^c R² = 0,498; e $\alpha = 0,05$.

Os modelos ajustados para remoção de turbidez e SSF foram:

$$X = -156,8 + 3,877 j + 2,588 t + 20,275 pH - 0,014 j^2 - 0,010 t^2 - 0,013 j t - 0,215 j pH \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Y = 24,57 - 5,08 j + 60,03 pH - 0,013 j^2 - 0,035 t^2 - 7,10 pH^2 - 0,037 j t + 1,06 j pH - 1,24 t pH \quad (\text{Eq. 2})$$

em que X é a porcentagem de remoção de turbidez; j densidade de corrente; pH o pH inicial ajustado; t o tempo de eletrólise; e Y a porcentagem de remoção de SSF.

Para a remoção de DQO os modelos polinomiais de 1^o e 2^o graus não foram significativos.

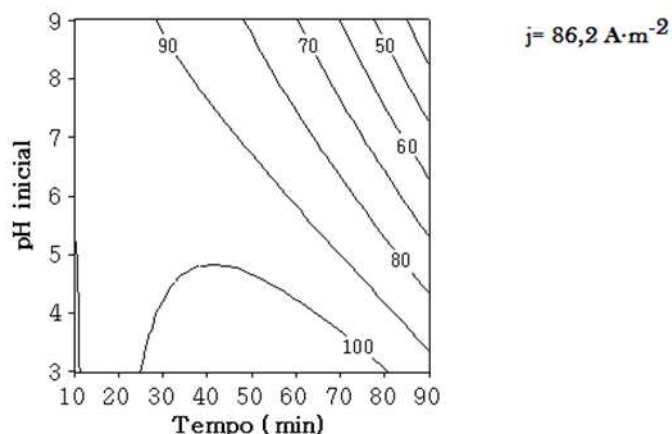
Na Figura 3 observa-se que ocorre máxima remoção de turbidez para a condição de tempo de eletrólise ente 20 min e 60 min, pH menor que 5,0 (Figura 3A) e densidade de corrente elétrica entre 50 A·m⁻² e 90 A·m⁻² (Figura 3B).

Na equação 1 é possível observar que o aumento de pH afeta positivamente a remoção de turbidez, mas apresenta uma interação negativa com a densidade de corrente elétrica.

Ocorreu o aparecimento de coloração esbranquiçada no efluente tratado por EC quando se usou os maiores níveis de tempo de eletrólise e densidade de corrente elétrica, que está diretamente relacionada a menor remoção de turbidez. A coloração esbranquiçada é, provavelmente, em virtude da maior concentração de hidróxido de zinco formado, conforme o gráfico de *Pourbaix* mostrado por Takeno (2005).

Na Figura 4 pode ser observado que a remoção de SSF apresenta comportamento diferente ao registrado para a remoção de turbidez. É possível avaliar que para a máxima redução de SSF, é necessário uso de densidade de corrente elétrica acima de 80 A·m⁻² (Figura 4A). Uma combinação de maior densidade de corrente elétrica com tempo de eletrólise menor promove aumento na remoção de SSF. A melhor condição para remoção de SSF foi pH inicial superior a 7,0 e tempo de eletrólise abaixo de 35 min (Figura 4B).

A.



B.

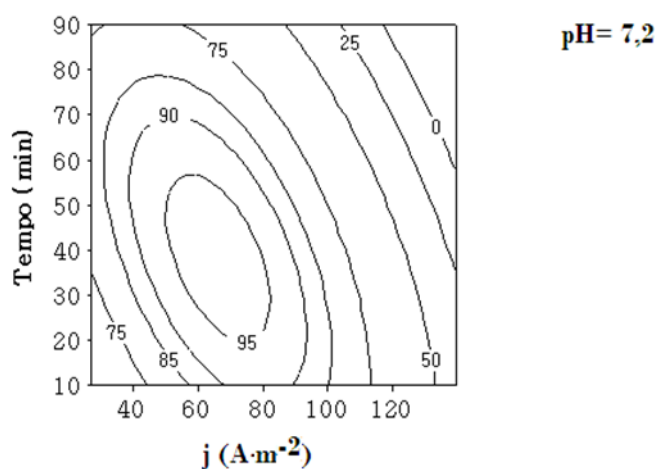


Figura 3 – Porcentagem de remoção de turbidez em função do tempo de eletrólise e do pH inicial, e em função do tempo de eletrólise e da densidade de corrente elétrica.

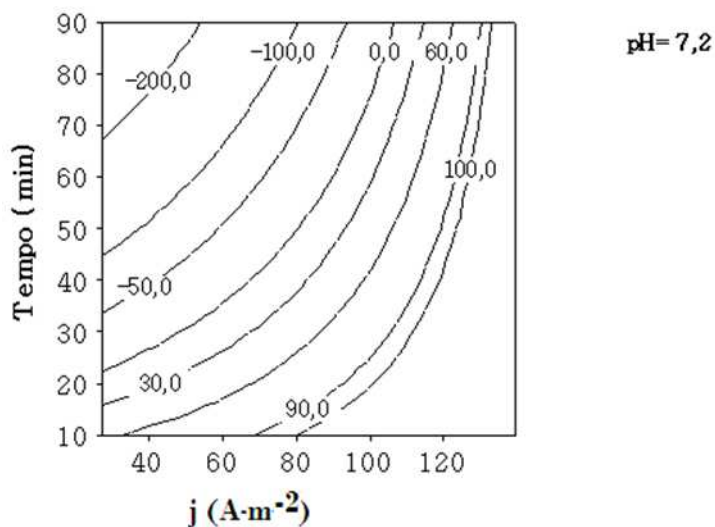
A Figura 5 mostra os efeitos das variáveis operacional na redução de DQO do efluente de uma indústria de laticínios. É possível observar que existe uma região na superfície de resposta que ocorre a maior remoção de DQO dada pelas condições que dão melhores resultados (Figura 5A).

A maior remoção de DQO ocorre para tempo de eletrólise entre 30 min e 55 min, e densidade de corrente elétrica entre $80 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figura 5B).

A Figura 6 mostra o efeito das variáveis, tempo de eletrólise e pH inicial do efluente na eficiência de remoção de DQO.

Observa-se, na Figura 6A, que o aumento do pH inicial do efluente aumenta a eficiência de remoção de DQO. A melhor condição de remoção de DQO ocorre para pH inicial do efluente maior que 7,5 e tempo de eletrólise próximo a 45 min (Figura 6B).

A.



B.

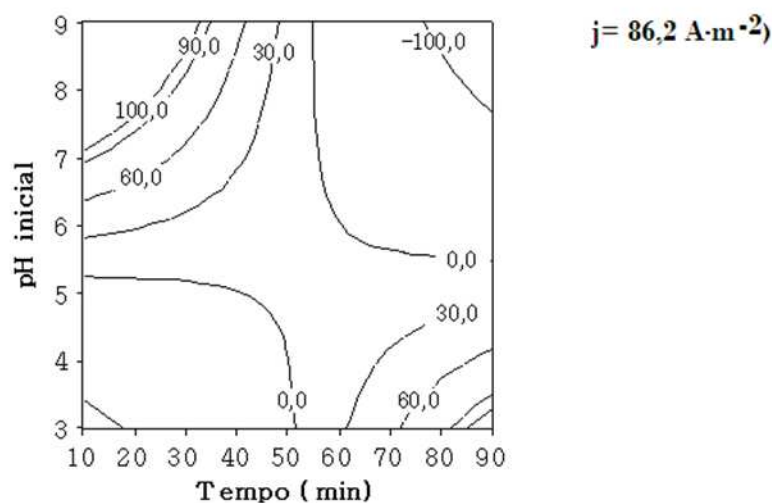
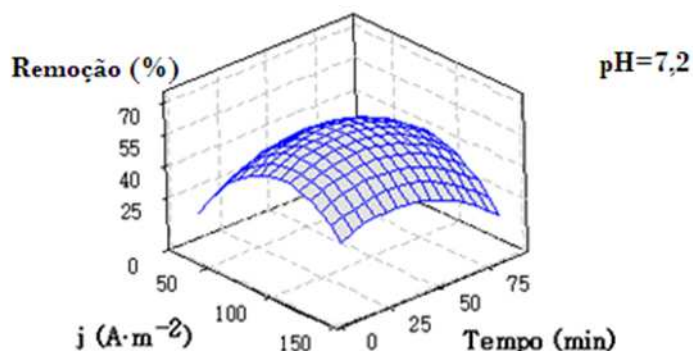


Figura 4 – Porcentagem de remoção de SSF em função densidade de corrente e tempo de eletrólise (A), em função do tempo de eletrólise e pH inicial (B).

Como o objetivo de obter a melhor condição operacional, as curvas de contorno para remoção dos parâmetros utilizados para avaliação da eficiência do método foram colocadas em um mesmo gráfico (Figura 7) usando o programa computacional MINITAB®. A DQO é um dos principais parâmetros para avaliar a eficiência de um tratamento quanto à remoção de matéria orgânica, por isso priorizou uma condição operacional que favorecesse a sua redução, mas que também resultasse em maior remoção das frações dos sólidos e da turbidez.

A melhor condição operacional foi densidade de corrente elétrica em torno de $86,2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise próximo a 43 min e pH inicial da amostra de aproximadamente 7,2. Essa condição de operação permitiu redução de DQO de

A.



B.

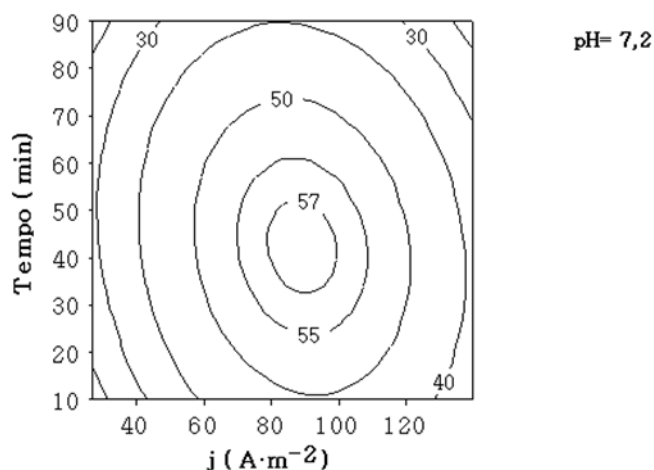
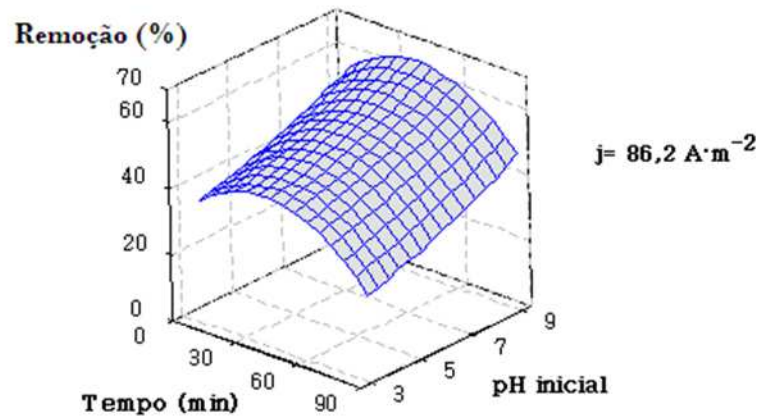


Figura 5 – Porcentagem de remoção de DQO em função densidade de corrente e tempo de eletrólise.

58 %, de turbidez de 91,3 %, de SST de 76,8 % e 81 % de SSV, 25 % de ST, 4,5 % de SDT e 26,9 % de SSF. Os efeitos negativos do eletrodo de zinco foram o aumento da fração de sólidos dissolvidos fixos em aproximadamente 60 % e aumento do pH do efluente tratado para valores próximos a 11,0.

Comparando os resultados nesse trabalho com os obtidos por Kushwaha *et al.* (2010), Tchamango *et al.* (2010) e Valente *et al.* (2012), que usaram eletrodos de ferro ou alumínio, conclui-se que os eletrodos de zinco apresentam praticamente a mesma eficiência de remoção de DQO. A exceção são os resultados obtidos por Sengil e Ozacar (2006) que apresentaram eficiência maior. Em seu trabalho, eles relataram que o efluente apresentava concentrações elevadas de SST. Valente *et al.* (2012) usando eletrodos de ferro relatou que EC apresenta alta eficiência de remoção de SST e baixa eficiência de remoção de SDT para efluente de uma indústria de laticínios. O efluente da indústria de laticínios em que se coletou as amostras para os ensaios apresentava maior concentração de SDT.

A.



B.

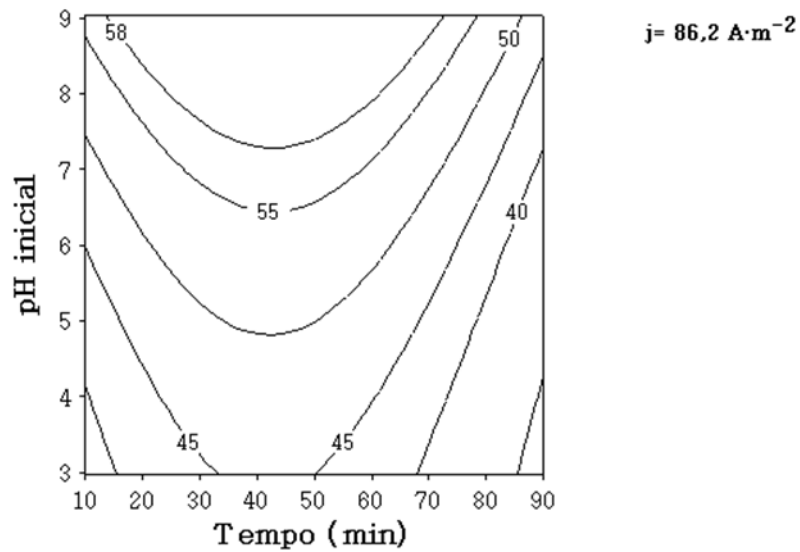
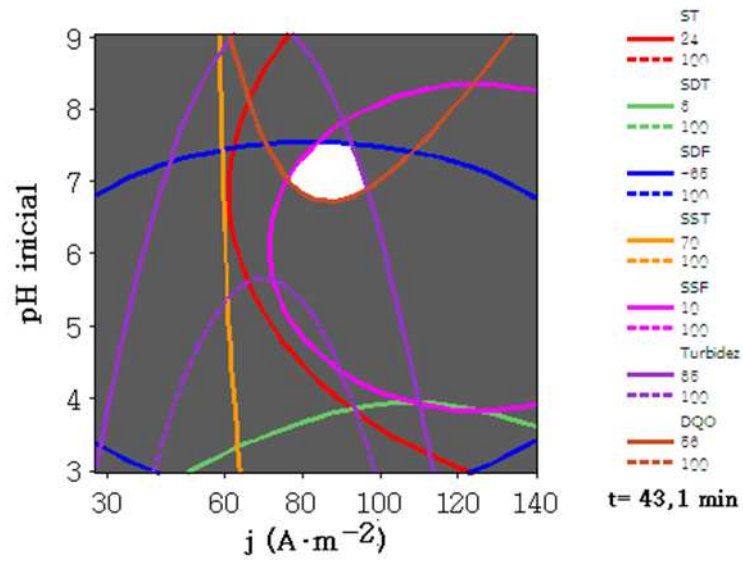


Figura 6 – Porcentagem de remoção de DQO em função do tempo de eletrólise, e em função do pH inicial.

A melhor condição operacional para eletrodos de zinco usou densidade de corrente elétrica e tempo de eletrólise maiores quando comparados com os resultados obtidos por Valente *et al.* (2012), o que acarreta um maior consumo de energia elétrica que é um dos componentes do custo operacional do tratamento. O pH final do efluente tratado também é um fator limitante para aplicação dessa tecnologia em virtude da necessidade de uma etapa adicional de neutralização antes da etapa seguinte de tratamento, principalmente se for uma etapa que envolva tratamento biológico.

A.



B.

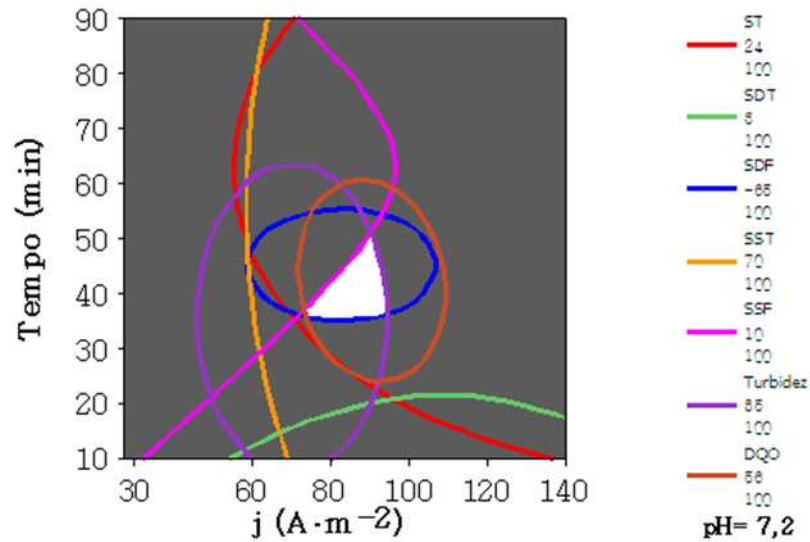


Figura 7 – Curvas de contorno para remoção de ST, SDT, SDV, SDF, SST, SSV, SSF, turbidez e DQO em função densidade de corrente elétrica (j), tempo de eletrólise, e do pH inicial.

4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos e análises estatísticas pode-se concluir que:

A melhor condição de operação do tratamento por EC usando eletrodos de zinco foi a utilização de tempo de eletrólise de 43,1 minutos, com pH inicial da amostra em torno de $pH = 7,0$ e densidade de corrente elétrica de $86,2 A \cdot m^{-2}$.

O tratamento do efluente em estudo por EC promoveu redução de 58 % DQO, remoção de 76,8 % na concentração de SST; 91,3 % de turbidez; e de 95 % de SSV. O pH final do efluente ficou em torno de 11,0.

Os efeitos negativos apresentados para o tratamento por EC do efluente dessa indústria de laticínios usando eletrodos de zinco foram: o aumento da fração de sólidos dissolvidos fixos em aproximadamente 60 % e aumento do pH do efluente tratado para valores próximo a 11,0.

5. Referências bibliográficas

ADHOUM, N.; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mil wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process.*, v. 43, p. 1275-1280, 2004.

AL-MUTAIRI, N. Z.; HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughter house wastewater treatment plant. *Bioresour. Technol.*, v. 95, p. 115-119, 2004.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed., Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, v. 72, p. 1727-1733, 2008.

BASKARAN, K.; PALMOWSKI, L. M.; WATSON, B. M. Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry. *Water Sci. Technol. Water Supply*, v. 3, p. 85-91, 2003.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 37, p. 117-125, 2004.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 51, p. 404-408, 2006.

BENSADOK, K.; EL HANAFI, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, p. 244-251, 2011.

CRISPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p.387-392, 2004.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem*, v. 40, p. 2583-2595, 2005.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, v. 61, p. 301-310, 2008.

GENTIL, V. *Corrosão*. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003. 341 p.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. *Int. J. Dairy Technol.*, v. 58, n. 2, p. 83-88, 2005.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, v. 148, p. 311-318, 2007.

KOBYA, M.; HIZA, H.; SENTURKA, E.; AYDINERA, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 2006, 190, 201-211.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residual disposal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 76, p. 198-205, 2010.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, v. 14, p. 1311-1317, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, v. 114, p. 199-210, 2004.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries: possibility of reuse. *Desalination*, v. 195, p. 141-152, 2006.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report n^o 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 287 p.

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

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. *J. Environ. Sci. Heal. B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

Predição da demanda química de oxigênio em efluente líquido de uma indústria de laticínios tratado por eletrocoagulação usando redes neurais artificiais

Resumo: Utilizou-se a técnica de eletrocoagulação para redução da demanda química de oxigênio de efluente de uma indústria de laticínios. Avaliaram-se os efeitos dos parâmetros operacionais, como, densidade de corrente elétrica, pH inicial do efluente, tempo de eletrólise e distância entre os eletrodos. As características do efluente, isto é, o teor de sólidos e suas frações, turbidez e demanda química de oxigênio também foram considerados. Uma rede neural artificial foi construída para modelar a demanda química de oxigênio após a operação de eletrocoagulação. A rede neural artificial treinada e validada apresentou coeficiente de correlação 0,96 entre valores preditos e experimentais. Fez-se a ordenação da importância relativa das variáveis de entrada para predição da demanda química de oxigênio após tratamento por eletrocoagulação. As características do efluente, concentração de sólidos dissolvidos e demanda química de oxigênio foram as variáveis de maior importância relativa. Pode-se concluir que a rede neural artificial prediz o valor da demanda química de oxigênio após o tratamento por eletrocoagulação. Na prática, os parâmetros operacionais podem ser ajustados de forma que se obtenha maior redução da demanda química de oxigênio, inclusive possibilitando a automação do processo de tratamento.

1. Introdução

Eletrocoagulação (EC) é um método eletroquímico que foi desenvolvido na tentativa de superar tecnologias tradicionais de tratamento de água e efluentes. O método é considerado relativamente simples, apresentando respostas consideradas seguras e a relação custo-eficiência é dependente de política confiável de fornecimento de energia elétrica (AKSU; TEZER, 2005; KUMAR *et al.*, 2006).

Essa alternativa de tratamento apresenta possibilidades de ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas físico-químicos tradicionais utilizando os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação e, adicionalmente, disponibilizar elementos que potencializam o método, tal como a geração de hidrogênio nas reações de eletrólise, de forma que um fluxo ascendente de microbolhas que interagem com todo o efluente (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

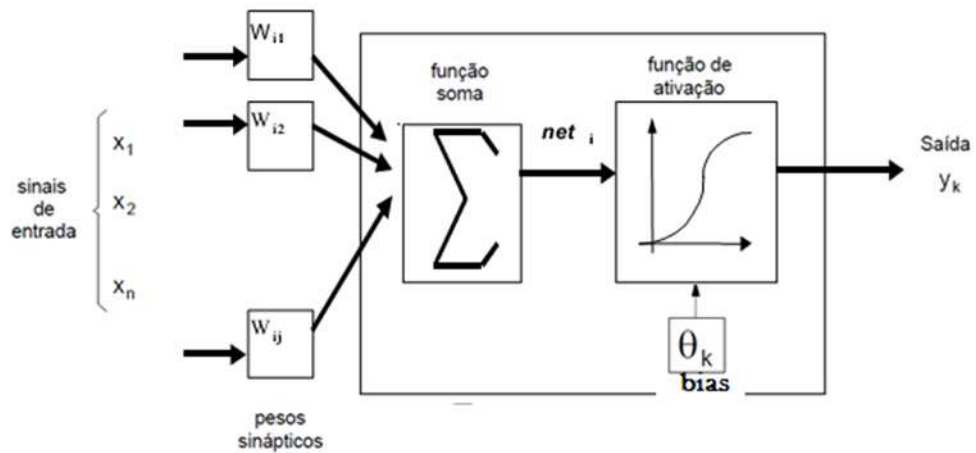
Em virtude da complexidade das reações envolvidas na EC há certa dificuldade na determinação dos parâmetros cinéticos, levando a algumas incertezas no projeto e aumento de escala dos reatores. Um modelo confiável para qualquer estação de tratamento de águas residuárias é essencial a fim de fornecer uma ferramenta para prever o seu desempenho e para controlar a operação do processo. Isso pode minimizar os custos de operação e assegurar a estabilidade do funcionamento da estação. Este processo é complexo e atinge um alto grau de não linearidade em virtude da presença de constituintes biológicos que apresentam grande variabilidade, tornando-o de difícil modelagem mecanística. Predizer os parâmetros operacionais de plantas convencionais usando técnicas experimentais também é um passo demorado e é um obstáculo para esses processos (ECKENFELDER, 2000).

Modelos preditivos descrevem a relação funcional entre as variáveis de entrada e variáveis de saída de um sistema. Quando aplicado em casos reais, normalmente é difícil definir um conjunto de variáveis de entrada que possam potencialmente afetar as de saída em um determinado processo. Muitas vezes, fica ainda mais complexo em virtude das interações entre os parâmetros relacionados (SINGH *et al.*, 2009).

As redes neurais artificiais (RNA) têm várias vantagens sobre os modelos fenomenológicos tradicionais ou modelos empíricos, pois não requerem que sejam estabelecidas condições de contorno. RNA desenvolvem um mapeamento das variáveis de entrada e saída, que podem ser usados para prever parâmetros de saída do sistema (ABER *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2009).

As RNA procuram desenvolver modelos computacionais com base na capacidade do cérebro humano. As principais características estão relacionadas à capacidade de aprender por exemplos, de interpolar e, ou, extrapolar com base em padrões fornecidos e de selecionar características específicas dentro do universo amostral (ABER *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2009; ELMOLLA *et al.*, 2010; KHATAEE *et al.*, 2010).

A unidade básica para o processamento de informações é o neurônio artificial, que pode receber uma ou mais entradas transformando-as em saídas. Cada entrada tem um peso associado que determina sua intensidade de influência no dado de saída (ABER *et al.*, 2009; ELMOLLA *et al.*, 2010; KHATAEE *et al.*, 2010). Na Figura 1 está ilustrada a organização de um neurônio artificial.



Fonte: adaptada de Vieira (2000).

Figura 1 – Representação de um neurônio artificial.

A RNA do tipo *Multilayer Perceptron* (MLP) é a mais empregada por ser muito versátil e capaz de resolver desde problemas simples até mais complexos. As camadas ocultas são inseridas entre as camadas de entrada e de saída em um número que pode ser ajustado em função da complexidade do problema, e da precisão desejada. Na definição da arquitetura de uma RNA consideram-se o número de camadas, o número de neurônios e a conexão entre os neurônios (DANESHVAR *et al.*, 2006; ABER *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2009; ELMOLLA *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de prever a DQO final de efluente de uma indústria de laticínios, em função das características iniciais desse efluente e das variáveis da operação do tratamento de EC usando modelagem por RNA. Além disso, verificar a importância relativa de cada uma das variáveis de entrada na DQO final do efluente após a EC.

2. Material e métodos

2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise

Foram utilizadas águas residuárias brutas provenientes de uma indústria de laticínios (15.000 L de leite por dia). As águas de lavagem dos diferentes setores da unidade eram reunidas em uma caixa de passagem, a qual foi selecionada como local de coleta de amostras.

As amostras foram coletadas usando-se a metodologia de amostragem proporcional à vazão (ACPV) e também por amostragem simples (AS). De um total de 275 amostras coletadas, 143 foram tomadas por ACPV e 132 por AS. Para formar as amostras compostas, foram realizadas coletas entre 8 e 17 horas em intervalos regulares de 1 hora. Amostras simples foram coletadas aleatoriamente ao longo deste intervalo de operação da indústria.

As análises de DQO foram realizadas de acordo com o método colorimétrico (nº 5200) da *American Public Health Association* (APHA, 2005). Amostras foram digeridas em um bloco digestor da marca MARCONI, modelo DryBlock MA 4004. A leitura de absorvância das amostras foram realizadas usando um espectrofotômetro GBC, modelo UV/VIS 911A no comprimento de onda de 600 nm.

As análises de sólidos e suas frações foram realizadas de acordo com o método gravimétrico 2540 da APHA (2005). A medida de pH foi efetuada usando o método potenciométrico 4500 (H⁺), com medidor digital portátil (DIGIMED DMPH, modelo 2), de acordo com a APHA (2005). A turbidez foi medida seguindo o método nº 2130 da APHA (2005) usando turbidímetro da TECNOPON (modelo TB 1000).

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

A partir dos ensaios realizados por Valente *et al.* (2012) foram realizados ensaios de EC em batelada utilizando um reator de vidro (300 x 200 x 135 mm) e eletrodos em alumínio. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, próximo à temperatura média anual ($19\text{ }^{\circ}\text{C}$) do local das instalações da indústria de laticínios. Após cada ensaio, a polaridade dos eletrodos foi invertida para evitar a passivação no eletrodo.

Os ensaios de EC para alimentar o *software* com as informações necessárias para definir a topologia da rede foram realizados de acordo com um planejamento experimental do tipo fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} com ponto central. Na Tabela 1 são mostrados os ensaios da EC para o efluente líquido de uma indústria de laticínios. Os ensaios tiveram três repetições e no ponto central nove repetições foram realizadas. Esse delineamento experimental teve o objetivo de gerar informações a respeito do comportamento do tratamento por EC com os diferentes níveis das variáveis operacionais.

Tabela 1 – Fatorial de meia fração para tratamento de efluente de laticínio por EC

Ensaio	pH Inicial	Tempo (min)	Densidade de Corrente (j) ($A \cdot m^{-2}$)	Distância entre Eletrodos (mm)
1	5,0	5,0	37,0	6
2	9,0	5,0	37,0	14
3	5,0	25,0	37,0	14
4	9,0	25,0	37,0	06
5	5,0	5,0	61,6	14
6	9,0	5,0	61,6	6
7	5,0	25,0	61,6	6
8	9,0	25,0	61,6	14
9	7,0	15,0	49,3	10
10	7,0	15,0	49,3	10
11	7,0	15,0	49,3	10

A partir da análise dos dados dos ensaios realizados, fixou-se a distância entre os eletrodos em 6 mm, pois não houve diferença de remoção de DQO entre as distâncias testadas; contudo maiores distâncias implicam em maior consumo de energia elétrica o que reforça a escolha. Um delineamento composto central rotacional com três blocos foi conduzido com objetivo de obter os efeitos das variáveis operacionais (j, t e pH) na região que apresentou os melhores resultados dos ensaios anteriores. Esse planejamento experimental (Tabela 2) foi realizado com duas repetições. Os blocos correspondem às amostras coletadas em dois dias diferentes de processamento.

Tabela 2 – Variáveis operacionais e seus níveis no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios por EC para um afastamento de eletrodos de 6 mm

Variáveis	Níveis				
	- 1,633	-1	0	1	+ 1,633
Tempo de eletrólise (min)	5,0	10,0	16,5	23,0	27,1
pH	4,2	4,5	5,0	5,5	5,8
Densidade de corrente elétrica ($A \cdot m^{-2}$)	46,5	49,2	53,5	57,8	60,5

A partir da análise dos dados dos ensaios realizados observou-se a necessidade de ampliar a faixa de tempo de eletrólise usado, ocorrendo o mesmo para a faixa de pH. Por isso, outro planejamento experimental foi realizado seguindo um delineamento composto central rotacional com blocos e com repetição dos ensaios dentro dos blocos (Tabela 3).

Tabela 3 – Variáveis operacionais e seus níveis no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios por EC: para um afastamento de eletrodos de 6 mm

Variáveis	Níveis				
	- 1,633	-1	0	1	+ 1,633
Tempo de eletrólise (min)	2,0	9,4	21,0	32,6	40,0
pH	3,0	3,6	4,5	5,4	6,0
Densidade de corrente elétrica ($A \cdot m^{-2}$)	12,3	21,9	37,0	52,0	61,6

Para melhorar a generalização da rede, foram realizados ensaios adicionais, fixando a densidade de corrente em $55,4 A \cdot m^{-2}$, o pH inicial em 5,0 e a distância entre os eletrodos em 6 mm. Variou-se o tempo de eletrólise entre (10 e 50 min) e as amostras de efluente passaram a ser coletadas também por amostragem simples, com o objetivo de promover uma maior variabilidade nos dados de entrada referente às características do efluente. Ainda, com o objetivo de aumentar a variabilidade na entrada de dados, algumas amostras que foram usadas nos ensaios anteriores, foram tratadas por EC sem ajuste do pH. Assim, foram completados 275 condições de entrada de dados para treinar, validar e testar a rede neural artificial.

O pH das amostras foi ajustado, quando necessário, com NaOH ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) ou H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), para adequar o efluente às diferentes condições dos ensaios experimentais.

2.3. Modelagem em RNA

A RNA foi construída com o *software* MATLAB[®]. Para o ajuste da rede usou-se uma função de transferência sigmoideal (tansig) com algoritmo de treinamento Levenberg-Maquardt. Para o desenvolvimento da arquitetura da RNA foram usados os 275 ensaios de tratamento do efluente do laticínio por EC distribuídos aleatoriamente nos subgrupos treinamento (165 ensaios), validação (55 ensaios) e teste (55 ensaios).

O número de neurônios de entrada foi definido pelas variáveis de entrada que eram as características do efluente ST, SST, SDT, turbidez e DQO inicial, além das variáveis operacionais do tratamento pH inicial, tempo de eletrólise, distância entre eletrodos e densidade de corrente elétrica. A variável de saída foi a DQO obtida após o tratamento do efluente por EC.

O número de camadas ocultas e o número de neurônios nessas camadas foram definidos por meio de tentativas e erros, e a melhor rede foi a que apresentou maior eficiência de predição dos valores de DQO final. Na maioria das vezes, uma camada oculta é suficiente para resolução dos problemas (ELMOLLA *et al.*, 2010). Segundo Fletcher e Goss (1993), um número apropriado de neurônios na camada oculta pode ser encontrado entre $[2\sqrt{n} + m$ a $2n + 1]$ em que, n é o número de neurônios na camada de entrada e m é o número de neurônios na camada de saída.

2.4. Ordenação da importância relativa das variáveis de entrada da RNA

Para ordenar as variáveis em estudo em termos de importância relativa sobre o valor da variável de saída DQO após tratamento por EC, foi usada a equação de Garson (KAUR *et al.*, 2005):

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left(\left(\frac{|W_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} \right) |W_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{N_h} \left(\frac{|W_{km}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} \right) |W_{mn}^{ho}| \right\}} \quad (\text{Eq. 1}),$$

em que I_j é a importância relativa da j -ésima variável de entrada sobre a variável de saída; N_i e N_h o número de neurônios na camada de entrada e na camada oculta, respectivamente; W o peso das conexões: os sobrescritos i , h e o referem-se às camadas de entrada, oculta e de saída, respectivamente; e os subscritos k , m e n referem-se aos neurônios da camada de entrada, oculta e de saída, respectivamente.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente

Amostras obtidas por ACPV foram usadas por serem mais representativas das características do efluente, uma vez que na indústria de laticínios há uma grande variação na composição das águas residuárias, em virtude da diversidade de produtos que podem ser elaborados ao longo de um mesmo dia de operação da planta. Também influem de modo específico na composição do efluente, a qualidade da matéria-prima, os procedimentos de limpeza adotados, o nível tecnológico dos processos de

fabricação, o sistema de gestão da qualidade utilizado, entre outros. Amostras obtidas por AS também foram avaliadas para que o treinamento da RNA abrangesse os picos de variação de composição do efluente que podem ocorrer ao longo do período de operação da indústria. O intervalo de variação dos resultados das análises de composição do efluente está descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Intervalo de variação das variáveis usadas na construção da RNA

Variáveis	Faixa (Mínimo - Máximo)
Variáveis de entrada	
Sólidos (mg.L ⁻¹)	
Sólidos totais (ST)	114 – 9.298
Sólidos dissolvidos (SDT)	105 – 7.425
Sólidos suspensos (SST)	9 – 8.540
Turbidez (TURB, UNT)	38,8 – 7.240
DQO (mg.L ⁻¹)	356,1 – 6.923,8
pH inicial	3,0 - 11,1
Tempo de eletrólise (t, min)	2 – 50
Densidade de corrente (j, A.m ⁻²)	12,3 - 61,6
Distância entre eletrodos (d, mm)	6 – 14
Variável de saída	
DQO final (mg.L ⁻¹)	45,1 - 4407,2

3.2. Predição da DQO final em RNA

Para construção da RNA usou-se como variáveis de entrada sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos (SDT), turbidez (TURB), DQO do efluente, tempo de eletrólise (t), pH inicial (pH), densidade de corrente elétrica (j) e distância entre eletrodos (d). A variável de saída foi a DQO após tratamento por EC.

As variáveis foram normalizadas X_i entre 0 e 1 usando a equação 2:

$$X_i = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (\text{Eq. 2}),$$

em que para qualquer variável em estudo, o valor x representa o valor observado; $\min(x)$ é o menor valor para esta variável; e $\max(x)$ o maior valor.

Várias RNA foram testadas para determinar o número de neurônios na camada oculta e sua função transferência. A seleção de um número adequado de neurônios é muito importante, pois um número excessivo de neurônios pode levar à memorização dos resultados (*overfitting*) pela RNA, enquanto poucos neurônios podem levar à perda da capacidade de generalização da rede.

O desempenho das RNA foi avaliado por meio da equação 3, que permite o cálculo do erro quadrático médio (MSE) para os dados de treinamento e validação. O coeficiente de correlação entre valores preditos e experimentais foi adequado ($R > 0,95$) para todos os dados de treinamento, validação e teste.

$$MSE = \frac{1}{Q} \sum_{k=1}^Q (t(k) - a(k))^2 \quad (\text{Eq. 3}),$$

em que Q é o número de ensaios; $t(k)$ o valor observado experimentalmente; e $a(k)$ o valor calculado usando a RNA.

A estrutura da rede que apresentou melhor resultado para predição da DQO final (Tabela 5) foi composta de três camadas: uma de entrada, com nove neurônios constituídos por características da amostra (ST, SDT, SST, TURB, DQO) e parâmetros operacionais (t, pH, j e d); uma oculta com dez neurônios; e outra de saída com único neurônio, a DQO do efluente após tratamento por EC (Figura 3).

Tabela 5 – Parâmetros de avaliação de desempenho na seleção da arquitetura da RNA

Neurônios na Camada Oculta	MSE	R Treinamento	R Validação	R Teste
1	0,00756	0,9064	0,8204	0,9285
2	0,00599	0,9313	0,9270	0,9206
5	0,00515	0,9294	0,9229	0,9381
10	0,00406	0,9671	0,9566	0,9560
20	0,00370	0,9838	0,9150	0,9508

Várias arquiteturas de RNA foram avaliadas utilizando como parâmetros de desempenho o erro quadrático médio (MSE) e os coeficientes de correlação entre os dados experimentais e preditos durante treinamento, validação e teste da rede. Na Tabela 5 estão representados os resultados desempenho para algumas das RNA construídas. Observa-se que o aumento do número de neurônios na camada oculta implica em redução do MSE, mas para a RNA com 20 neurônios na camada oculta verificou-

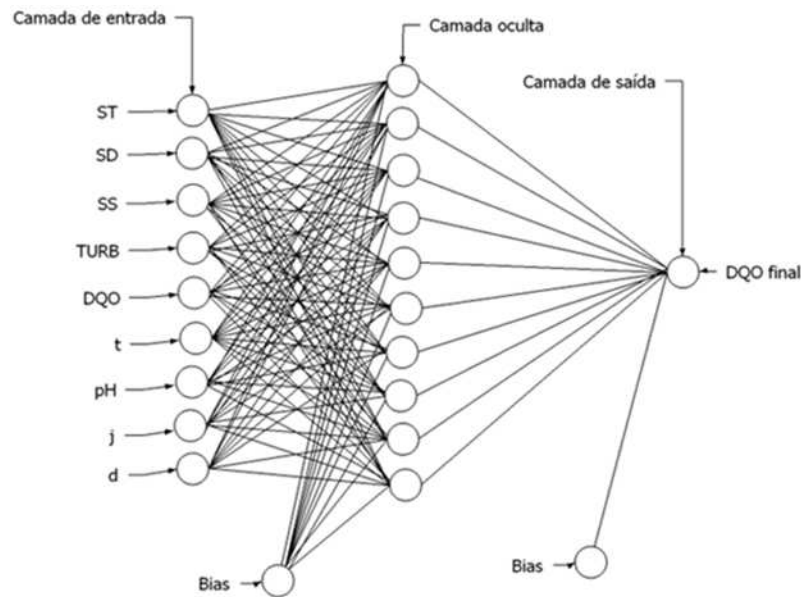


Figura 3 – Estrutura final da RNA construída.

se maior variação do coeficiente de correlação (R) entre os grupos de treinamento, validação e teste. Esse comportamento apresentado está relacionado com *overfitting* dos dados. O coeficiente de correlação para o grupo de dados usados no treinamento é maior que para o grupo de dados utilizados na validação da rede, indicativo da “memorização” dos dados durante o treinamento. Por isso, realizou-se a escolha da RNA com dez neurônios na camada oculta.

A Figura 4 mostra a comparação entre os valores experimentais e preditos usando a RNA para todos os dados usados para treinamento, validação e teste.

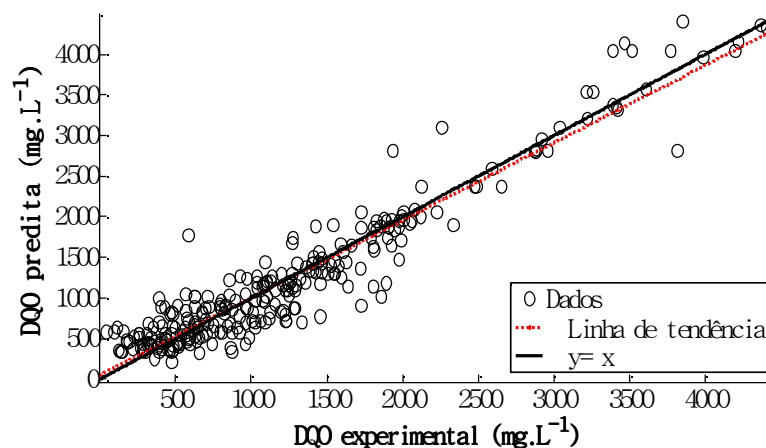


Figura 4 – Comparação entre valores experimentais e preditos.

Os dados preditos mostram que a RNA construída reproduz de forma adequada a DQO final para o tratamento do efluente da indústria de laticínios utilizada

como referência. Observa-se que para valores de DQO inferiores a 2.500 mg.L^{-1} há maior correlação entre valores experimentais e valores preditos, indicando que a RNA apresenta resultados ainda melhores para o tratamento de efluente por EC para situações típicas de uma indústria de laticínios, apesar de predizer de forma adequada para valores esporádicos, valor de DQO final maior que 2.500 mg.L^{-1} . Isto pode ser confirmado pelo desvio da linha de tendência em relação a reta ($y = x$) para valores de DQO final maiores que 2.500 mg.L^{-1} .

3.3. Importância relativa das variáveis de entrada na DQO final

Os pesos das conexões da RNA construídos foram usados para montar a matriz mostrada na Tabela 6. Essa matriz foi usada para ordenar a importância relativa das variáveis de entrada na variável de saída, a DQO final. Para o tratamento do efluente do laticínio por EC, obteve-se a seguinte importância relativa usando a equação 1 (Figura 5).

Os resultados mostram que a principal variável que determina o valor da DQO final é a concentração de sólidos dissolvidos, e em segundo lugar DQO inicial do efluente. Casillas *et al.* (2007) explicaram que compostos orgânicos podem ser eficientemente removidos quando reagem com íons liberados durante a EC que formam compostos insolúveis, como é o caso dos sólidos suspensos, óleos e graxas e também os coliformes fecais. Por outro lado, a DQO permanece praticamente a mesma, ou seja, não há remoção, quando compostos solúveis e miscíveis não reagem com os íons liberados e permanecem em solução.

Glicose, lactose, sacarose e outros compostos similares que compõem os SDT do efluente de laticínio não são removidos por EC. Portanto, indústrias de laticínios que possuem linhas de produção que aumentam a proporção de SST no efluente, podem obter melhores resultados no tratamento de efluente por EC. Entre as principais linhas de produção que contribuem para o aumento de SST estão a de produção de queijo tipo mussarela, a de produção de doce de leite, a linha de produção de manteiga e a linha de produção de requeijão. No entanto, indústrias de laticínios que descartam o soro de leite juntamente com o efluente apresentará menor eficiência do tratamento por EC em virtude da concentração de lactose.

Em relação aos parâmetros operacionais, a distância entre os eletrodos, tempo de eletrólise e a densidade de corrente elétrica apresentaram praticamente a

Tabela 6 – Matriz pesos entre as camadas de entrada e oculta (W1) e pesos entre as camadas oculta e de saída (W2) para estrutura final da RNA

Neurônio	W1 (pesos)									Bias	W2 (pesos)	
	Variáveis de Entrada										Neurônio	Pesos
	ST	SDT	SST	TURB	DQO	pH	t	j	d			
1	0,5314	1,5444	0,8491	-0,2339	0,2400	-0,1477	-0,0849	-0,5950	-0,2811	-2,1511	1	0,2924
2	0,0569	-2,4764	2,0831	0,5804	1,2971	0,6512	-2,2263	-2,2311	0,1091	-1,2899	2	0,7984
3	1,0533	0,2385	-0,1348	1,5879	-0,2867	0,4575	-0,7574	-1,0830	0,6058	1,5732	3	1,1485
4	0,6718	-1,3086	0,7642	1,6816	0,2379	0,4733	-0,5126	-0,4099	-0,8265	-0,1257	4	-1,2978
5	1,9085	-0,0521	-1,9278	0,6405	0,0085	0,5555	-0,3880	-0,4618	0,6673	0,0601	5	0,4778
6	0,7538	-0,8559	1,2868	-0,2657	1,4361	0,4360	0,2314	0,4787	-0,8617	0,6033	6	1,2458
7	0,6322	0,3974	0,9429	0,0015	0,7791	-0,6392	0,8223	-1,3459	-0,0484	-0,5326	7	0,2767
8	0,0732	-2,7674	0,3517	0,5399	-1,9086	-0,3905	0,9500	0,2752	-1,2775	2,5174	8	1,6702
9	0,0358	-0,4627	0,6275	0,4174	-0,7759	-0,5797	0,2308	0,8513	-0,4533	0,2376	9	0,8435
10	0,0185	0,8346	-0,1730	-0,1730	0,1756	-0,3442	-1,0668	0,6585	0,4126	2,1789	10	0,4796
											Bias*	0,5362

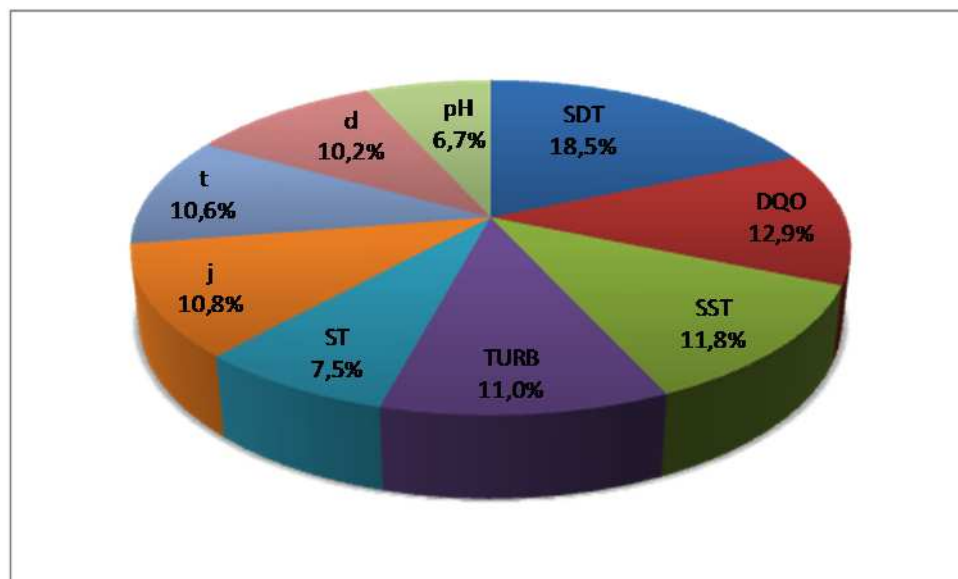


Figura 5 – Importância relativa das variáveis de entrada na DQO final.

mesma importância relativa. O pH foi o parâmetro operacional de menor importância, mas ainda considerado necessário para o melhor desempenho do tratamento por EC, pois valores elevados de pH dificultam a liberação dos íons de alumínio.

Os resultados indicam que as características do efluente de laticínio têm importância relativa superior aos parâmetros operacionais que normalmente são estudados no tratamento de águas residuárias por EC. Portanto, a RNA irá permitir economia de tempo e redução no custo operacional, pois permitirá simular o sistema de tratamento por EC para as características do efluente e com isso ajustar as condições operacionais adequadas para obter os melhores resultados, ou seja, menor valor de DQO final.

3.3.1. Efeito das variáveis operacionais na DQO final

Os efeitos das variáveis operacionais tempo de eletrólise, distância entre eletrodos, densidade de corrente elétrica e pH inicial do efluente estão na Figura 6.

O pH é um importante parâmetro no tratamento de efluente por EC (DANESHVAR *et al.*, 2003; DANESHVAR *et al.*, 2006; CASILLAS *et al.*, 2007). O efeito do pH inicial na remoção de DQO do efluente de laticínio pode ser observado na Figura 6A. À medida que se aumenta o pH implica em aumento no valor da DQO final. Esse comportamento dos dados estão de acordo com o observado por outros autores, como Daneshvar *et al.* (2004). Em pH baixo há maior facilidade de

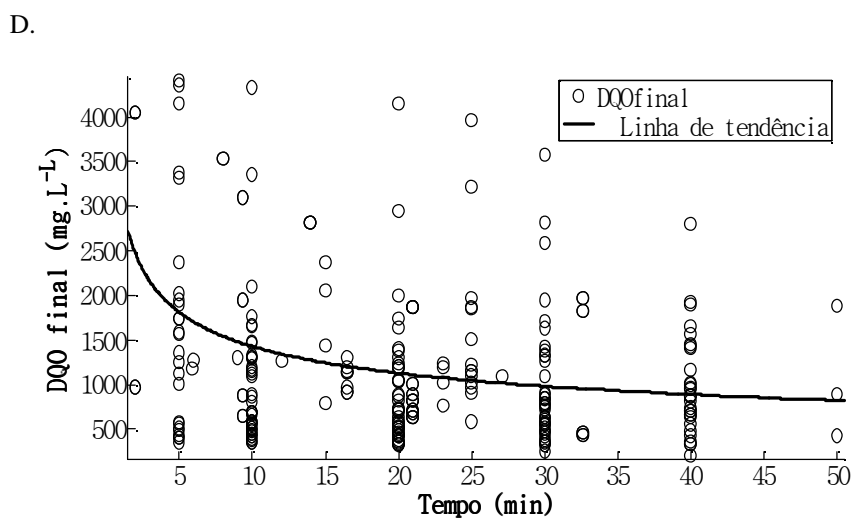
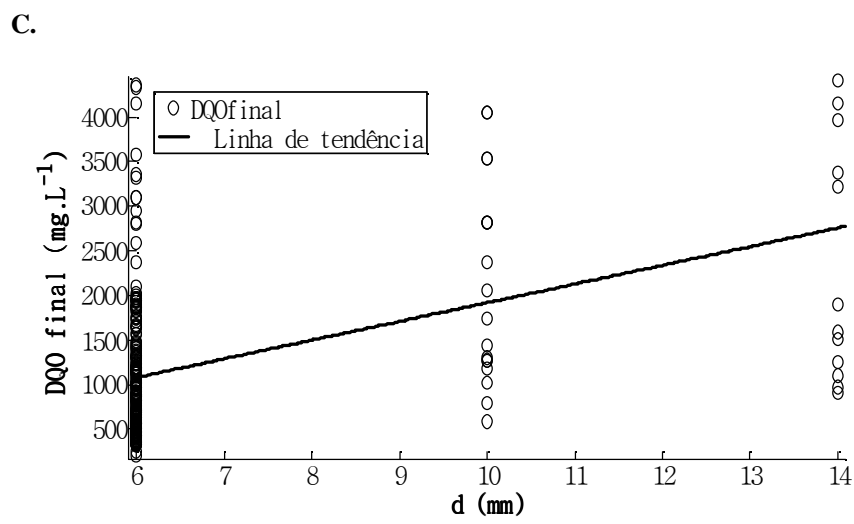
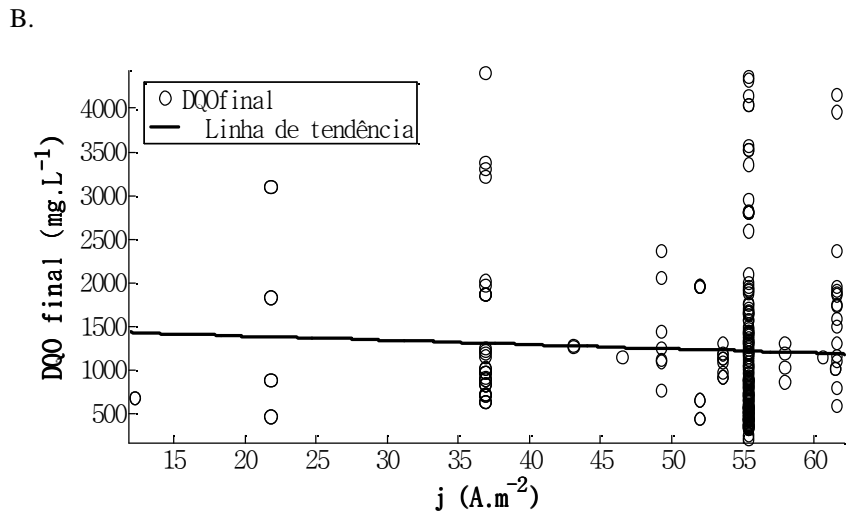
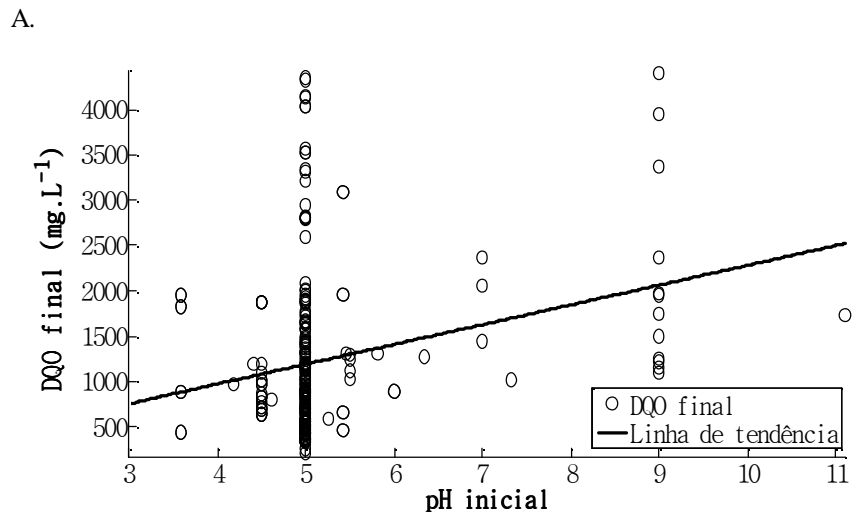


Figura 6 – Efeito das variáveis operacionais na DQO final predita.

liberação dos íons Al^{3+} , os quais são essenciais para a neutralização de cargas, adsorção e, ou, precipitação na forma de hidróxido de alumínio, que são responsáveis pela redução de DQO, ou seja, obter DQO final menor (CASILLAS *et al.*, 2007).

Segundo Bennajah (2007), o alumínio pode formar complexos com a matéria orgânica natural, como ácido húmico, proteínas, micelas e colóides e a reação ocorre preferencialmente em meio ácido ($pH < 4,5$) do que em meio alcalino ou neutro.

Em processos eletroquímicos a densidade de corrente determina a taxa de produção do coagulante, a produção e o tamanho das bolhas do gás hidrogênio, e isto afeta o tamanho dos flocos (DANESHVAR *et al.*, 2004). Os dados obtidos (Figura 6B) indicam que, para as condições experimentais de densidade de corrente, não houve efeito relevante no valor da DQO final. Esses dados diferem daqueles apresentados pela Figura 5 que estabelece que a densidade de corrente elétrica com importância relativa considerável quando comparado aos outros parâmetros operacionais.

De acordo com os resultados (Figura 6C), a menor distância entre eletrodos leva a melhores resultados de DQO final. Para uma mesma potência aplicada aos eletrodos, menores distâncias promovem maior geração de íons Al^{3+} . Outro fator importante relacionado à distância entre eletrodos é o custo operacional. Quanto menor a distância, menor o custo operacional, em virtude da menor potência necessária para gerar o agente coagulante. O tempo de eletrólise determina a concentração de íons Al^{3+} em solução. As reações químicas no reator de eletrocoagulação são a oxidação do metal no anodo e a redução de água no catodo. Portanto, a massa de metais dissolvidos formada durante a eletrólise a uma corrente constante obedece a Lei de Faraday.

Observa-se, na Figura 6D, que o valor de DQO final diminui rapidamente nos primeiros 15 minutos e após esse período, o valor de DQO final diminui mais lentamente tendendo a manter-se constante após 25 minutos de aplicação de corrente elétrica. Isto provavelmente se deve à fração de SST que é mais facilmente removida na fase inicial do tratamento (15 min iniciais) e após este intervalo de tempo permanece no efluente uma grande fração de SDT cuja remoção é mais lenta e mais difícil. Esses resultados também foram observados por Valente *et al.* (2012). Desta forma, estabelecer um limite para tratamento pode ser possível. Observa-se que após 25 min, a eficiência na diminuição do valor de DQO final deixa de ser compensador se se leva em conta o custo de operação do processo.

3.3.2. Efeito das características do efluente na DQO final

Os efeitos das características do efluente, ST, SST, SDT, turbidez e DQO, estão representados nas Figuras 7 e 8. Na Figura 7A observa-se que para um pequeno aumento na concentração de ST no efluente bruto, implica em aumento na DQO final do efluente tratado por EC para as condições testadas. Os íons Al^{3+} reagem com os sólidos para formar os flocos; portanto, quanto maior a concentração de sólidos totais, maior quantidade de íons necessários para a formação dos flocos, mas é importante ressaltar que a proporção entre as frações que constituem os ST, os SDT e os SST são mais importantes que a própria concentração de ST, pois os SDT do efluente da indústria de laticínios em estudo praticamente não foram removidos por EC, enquanto os SST foram removidos quase na totalidade.

Os SDT constituem uma parte dos ST, apresentam dimensões menores quanto comparados aos SST. Os compostos que constituem essa fração são, por exemplo, sacarose, lactose, que não são removidos por EC como avaliado por Casillas *et al.* (2007) e Valente *et al.* (2012). A concentração de SDT foi a variável que apresentou maior importância relativa. Um aumento na concentração desses sólidos implica em DQO final elevada porque essa fração de sólidos não é removida (Figura 7B).

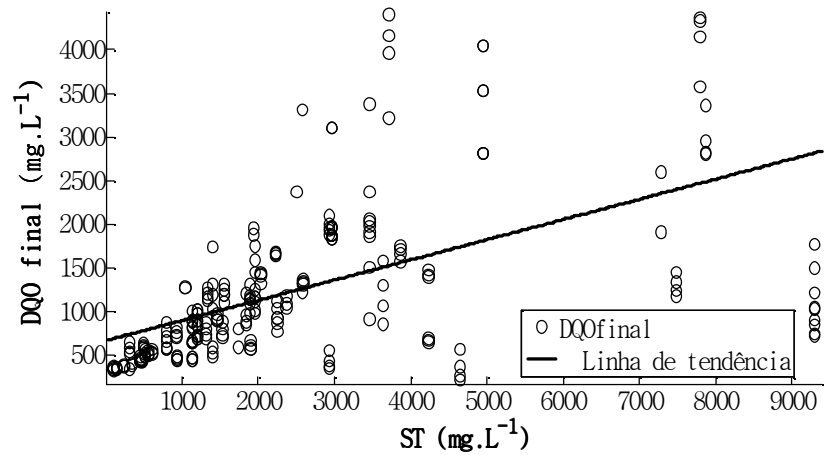
Os SST são fáceis de serem removidos em virtude da sua constituição no efluente da indústria de laticínios, como lipídeos e proteínas, que são facilmente removidos por EC, como avaliado por Casillas *et al.* (2007). Esses sólidos não apresentaram influência considerável na DQO final do efluente (Figura 7C).

A turbidez do efluente é caracterizada, principalmente, pela presença de compostos que constituem os sólidos suspensos. O efeito da turbidez na DQO final apresentou comportamento semelhante aos sólidos em suspensão (Figura 6D).

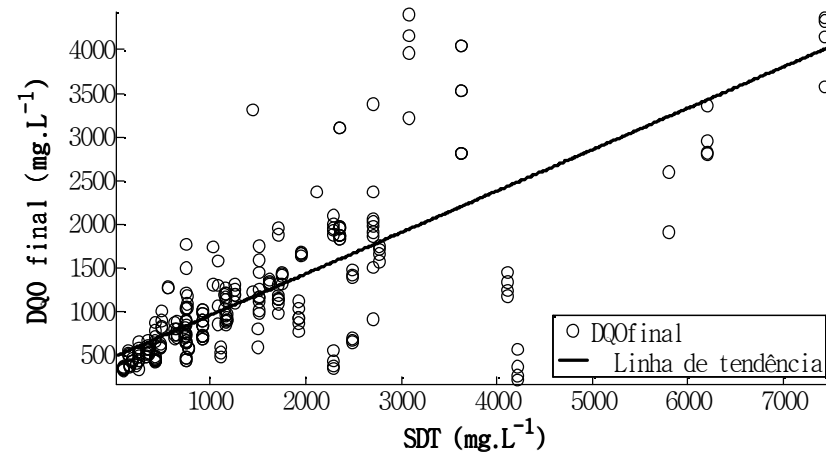
A Figura 8 mostra o efeito da DQO inicial do efluente da indústria de laticínios na DQO final após tratamento por EC. A DQO inicial apresentou a segunda maior importância relativa. Um aumento da DQO inicial implica em aumento da DQO final.

Comparando os resultados obtidos por Sengil e Ozacar (2006) com trabalhos de outros pesquisadores, como Kushwaha *et al.* (2010), Tchamango *et al.* (2010) e Bensadok *et al.* (2011) que trabalharam com EC para tratamento de efluente da indústria de laticínios, é possível observar uma ampla variação na eficiência de

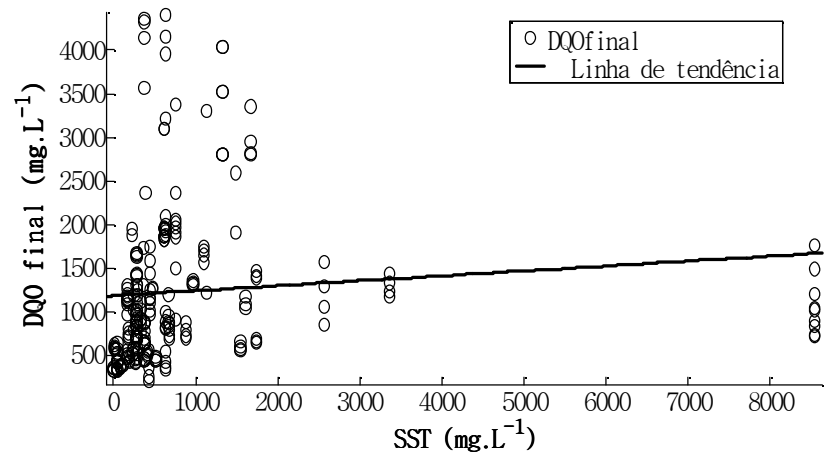
A.



B.



C.



D.

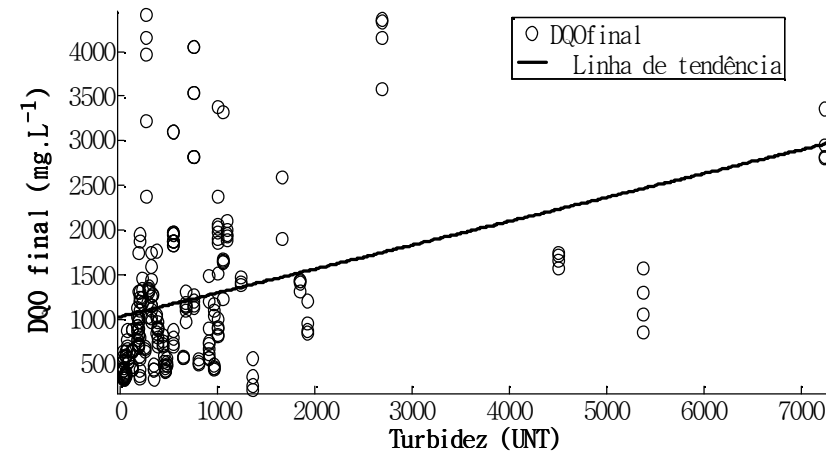


Figura 7 – Efeito das características do efluente na DQO final.

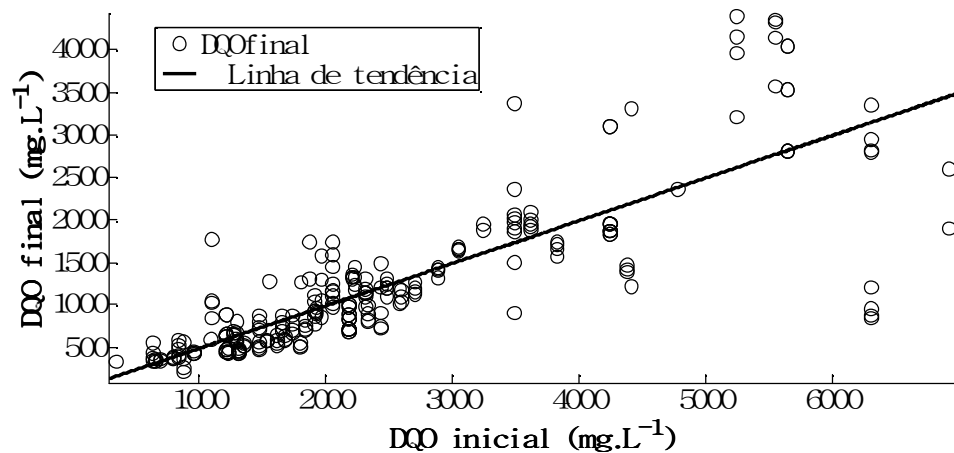


Figura 8 – Efeito da DQO inicial na DQO final após tratamento por EC.

remoção de DQO. O presente trabalho veio confirmar essa variação na eficiência de remoção de DQO, pois as características do efluente realmente são importantes para o tratamento por EC, como já relatado por Casillas *et al.* (2007) e Valente *et al.* (2012).

Os resultados obtidos confirmaram a necessidade de estudos que avaliem como as características dos efluentes afetam os parâmetros operacionais, podendo assim, levar ao aperfeiçoamento do tratamento do efluente de laticínio por EC. A modelagem por RNA pode ser uma ferramenta de fundamental importância, pois permite a simulação do tratamento para o efluente com suas características específicas.

4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

1. As redes neurais artificiais podem ser usadas como ferramenta para predição da DQO final no tratamento de efluente da indústria de laticínios por EC.
2. A avaliação da importância relativa das variáveis de entrada pelo método de ranqueamento de Garson indica que as características do efluente apresentam maior importância relativa que os parâmetros operacionais estudados normalmente.
3. A variável que apresentou maior importância relativa na DQO final foi a concentração de SDT (18,5 %), em segundo lugar a variável DQO inicial do efluente (12,9 %).

4. A RNA foi eficiente para predição do tratamento do efluente de laticínio por EC, o que permite simular em ambiente virtual as melhores condições operacionais para cada efluente reduzindo o tempo de tratamento e consequentemente, o custo operacional.

5. Referências bibliográficas

ABER, S.; AMANI-GHADIM, A. R.; MIRZAJANI, V. Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *J. Hazard. Mater.*, v. 171, p. 484-490, 2009.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.*, v. 40, p. 1347-1361, 2005.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed., Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

BENNAJAH, M. *Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift*. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007. Tese de doutorado.

BENSADOK, K.; EL HANAfi, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, p. 244-251, 2011.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 56, p. 204-211, 2007.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *J. Hazard. Mater. B.*, v. 112, p. 55-62, 2004.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.*, v. 31, p. 153-162, 2003.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; DJAFARZADEH, N. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater. B.*, v. 137, p. 1788-1795, 2006.

ECKENFELDER, W. W. *Industrial water pollution control*. 3. ed. Boston: McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 2000.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M.; ELTOUKHY, M. M. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, v. 179, p. 127-134, 2010.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 1663-1679, 2009.

FLETCHER, D.; GOSS, E. Forecasting with neural networks: an application using bankruptcy data. *Inform. Manage.*, v. 24, p. 159-167, 1993.

KAUR, K.; KAUR, A.; MALHOTRA, R. Alternative Methods to Rank the Impact of Object Oriented Metrics in Fault Prediction Modeling using Neural Networks. *Intern. J. Engin. Appl. Sci.*, v. 1, p. 99-104, 2005.

KHATAEE, A. R.; ZAREI, M.; POURHASSAN, M. Bioremediation of malachite green from contaminated water by three microalgae: Neural network modeling. *Clean*, v. 38, p. 96-103, 2010.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Biosorption of Malachite Green a Cationic Dye onto Pithophora sp., a Fresh Water Algae. *Dyes Pigm.*, v. 69, p. 101-107, 2006.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by eletrochemical treatment and residual disposal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 76, p. 198-205, 2010.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

SINGH, K. P.; BASANT, A.; MALIK, A.; JAIN, G. Artificial neural network modeling of the river water quality: A case study. *Ecol. Model.*, v. 220, p. 888-895, 2009.

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

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. *J. Environ. Sci. Heal. B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

VIEIRA, C. A. O. *Accuracy of remote sensing classification of agricultural crops: a comparative study*. 2000. 352 f. Tese de doutorado, University of Nottingham,

Avaliação do custo de energia elétrica e de material no tratamento de efluente de uma indústria de laticínios por eletrocoagulação

Resumo: Neste trabalho foi avaliado o efeito das variáveis operacionais da eletrocoagulação, pH inicial do efluente, tempo de eletrólise e densidade de corrente elétrica, nos elementos de custo operacional custo de energia elétrica, custo de desgaste dos eletrodos de alumínio e reagentes para ajuste do pH. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um delineamento experimental composto central rotacional ($\alpha = 1,633$) para três fatores em dois níveis. A melhor condição para remoção de 70 % de DQO com menor custo operacional foi densidade de corrente elétrica de $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tempo de eletrólise de aproximadamente 23 minutos e pH em torno de 6,0. O custo do tratamento, referente aos elementos de custo operacional, para remoção de 70 % de DQO foi de aproximadamente R\$ 2,68 por metro cúbico. O desgaste do eletrodo é o principal componente do custo entre os elementos avaliados.

1. Introdução

A tecnologia de tratamento de efluente líquido usando eletrólise, também denominada eletrocoagulação (EC), é uma alternativa promissora em virtude da eficiência de remoção de substâncias em efluentes industriais. Essa tecnologia possibilita ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas tradicionais, visto que utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação e floculação, porém adicionalmente disponibiliza elementos que potencializam o tratamento, pois há geração de hidrogênio nas reações de eletrólise, que forma um fluxo ascendente de microbolhas que interagem com todo o efluente (MOLLAH *et al*, 2004; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

Na indústria de laticínios há poucos trabalhos utilizando a EC para tratamento do efluente líquido (SENGIL; OZACAR, 2006; KUSHWAHA *et al.*, 2010; TCHAMANGO *et al*, 2010; BENSADOK *et al*, 2011; VALENTE *et al.*, 2012;). Entre esses trabalhos somente três fizeram alguma avaliação do custo do tratamento por EC.

Sengil e Ozacar (2006) usaram eletrodos de ferro para tratamento de água residuária de uma indústria de laticínios localizada na Turquia. O consumo estimado

de eletrodo foi 0,0204 g e o consumo de energia foi 0,003 kWh, ambos por quilograma de DQO removida para ensaios realizados em laboratório.

Em um estudo usando leite em pó para preparar a água residuária de uma indústria de laticínio, Kushwaha *et al.* (2010) verificaram que o custo referente ao consumo de energia elétrica e desgaste do eletrodo ficou entre 0,072 e 2,55 dólares americanos. Na melhor condição operacional houve redução de 70 % de DQO.

Bensadok *et al.* (2011) também usaram leite em pó para preparar o efluente da indústria de laticínios. A remoção de DQO foi de 80 % com consumo de energia elétrica de 0,03 kWh por quilograma de DQO removida do efluente.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito das variáveis operacionais da eletrocoagulação (pH inicial do efluente; tempo de eletrólise e densidade de corrente elétrica) nos elementos de custo operacional custo de energia elétrica, custo de desgaste dos eletrodos de alumínio e reagentes para ajuste do pH.

2. Material e métodos

2.1. Caracterização do efluente: amostragem e análise

Foram utilizadas águas residuárias brutas provenientes de uma indústria de laticínios (15.000 L de leite por dia). As águas de lavagem dos diferentes setores: pasteurização, doce de leite, iogurte, manteiga, requeijão cremoso, além da área de recepção, era direcionada para uma caixa de passagem, local onde as amostras foram coletadas. As amostras foram coletadas usando metodologia de amostragem composta proporcional à vazão. Os intervalos de coleta das subamostras foram de 1 hora no período de 8 às 17 horas que correspondia ao horário de operação da indústria no turno diurno. As subamostras coletadas foram sendo acondicionadas e mantidas sob refrigeração até que fosse atingido o volume necessário. O pH foi medido na amostra composta. Os parâmetros avaliados nesse estudo também foram utilizados para caracterizar o efluente (ST, STV, STF, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, turbidez e DQO).

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico nº 5220 da APHA (2005). As amostras foram digeridas em um bloco digestor aquecido da marca MARCONI®, modelo DRY BLOCK MA 4004. Realizou-se leitura de

absorbância das amostras em espectrofotômetro GBC[®] modelo UV/VIS 911A a 600 nm.

As análises da concentração de sólidos das amostras foram realizadas segundo o método gravimétrico nº 2540 da APHA (2005). A medida de pH foi realizada pelo método potenciométrico utilizando aparelho digital portátil DIGIMED[®], modelo DMPH-2, de acordo com o método nº 4500 (H⁺) da APHA (2005). A medida de turbidez foi efetuada de acordo com o método nº 2130 da APHA (2005). Para a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro TECNOPON[®] modelo TB 1000.

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em batelada usando um modelo de reator construído em vidro e eletrodos em alumínio conforme esquema mostrado em Valente *et al.* (2012). O eletrodo em alumínio foi construído com oito placas (130 x 200 x 1,5 mm), mantendo-se uma relação entre a área do eletrodo e o volume de efluente de 27 m²·m⁻³ em cada ensaio. Foi mantida uma conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos para a aplicação de corrente contínua. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em 20 °C ± 2 °C, próximo à temperatura média anual (19 °C) do local das instalações da indústria de laticínios. A distância entre os eletrodos foi de 0,6 cm.

Após cada ensaio foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos. O pH da amostra foi ajustado às condições estipuladas no planejamento experimental, utilizando NaOH (1 mol·L⁻¹) ou H₂SO₄ (0,05 mol·L⁻¹) segundo o caso.

Cessada a aplicação da corrente, esperava-se 20 min, o tempo necessário para a separação das fases por flotação, coletava-se uma amostra na profundidade média do reator para as análises de caracterização do efluente.

2.3. Planejamento experimental

O planejamento experimental foi um delineamento composto central rotacional ($\alpha = 1,633$) para três fatores, em dois níveis para cada fator e ponto central, com duas repetições por bloco e cinco no ponto central. Os blocos correspondem as

amostras coletadas em três dias diferentes de produção. O planejamento foi estabelecido usando o *software* MINITAB 15[®]. Os níveis das variáveis operacionais estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis operacionais e seus níveis no tratamento efluente líquido da indústria de laticínios por EC

Variáveis	Níveis				
	- 1,633	-1	0	1	+ 1,633
Tempo de eletrólise (min)	2,0	9,4	21,0	32,6	40,0
pH	3,0	3,6	4,5	5,4	6,0
Densidade de corrente elétrica ($A \cdot m^{-2}$)	12,3	21,9	37,0	52,0	61,6

2.4. Avaliação de elementos de custo

Para avaliar o custo foram considerados os parâmetros desgaste do eletrodo, custos de energia elétrica e reagente necessário para ajuste do pH inicial do efluente.

Para avaliar o desgaste do eletrodo no início de cada ensaio eles foram pesados. Ao final da operação de EC, os eletrodos foram limpos com detergente neutro, lavados com acetona para remover lipídeos da superfície. Outras impurezas foram removidas por meio da imersão em solução de ácido clorídrico ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) por 5 min e secos em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para, então, determinar o peso final (BAYRAMOGLU *et al.*, 2004; BAYRAMOGLU *et al.*, 2006).

O consumo de energia elétrica no reator durante a eletrólise foi quantificado por meio da aplicação da Lei de Ohm, em que a potência consumida (P) é o produto da diferença de tensão (V) multiplicada pela corrente elétrica (i).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do efluente

As características físico-químicas do efluente líquido de uma indústria de laticínios utilizado nos testes experimentais é mostrada na Tabela 2. As amostras do efluente do laticínio apresentaram alta concentração de matéria orgânica, principalmente a fração que corresponde aos sólidos dissolvidos voláteis. Estas características

estão de acordo com outros autores (DEMIREL *et al.*, 2005; HAMDANI *et al.*, 2005; MATOS *et al.*, 2010; VALENTE *et al.*, 2012).

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente líquido do laticínio

Características Analisadas	Faixa
pH	3,0 – 8,2
Turbidez (UNT)	123 – 549
DQO (mg·L ⁻¹)	951 – 3.170
Sólidos e suas frações (mg·L ⁻¹)	
Sólidos totais (ST)	1.138 – 2.972
Sólidos totais voláteis (STV)	896 – 2.739
Sólidos totais fixos (STF)	233 – 264
Sólidos dissolvidos (SDT)	761 – 2.353
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	527 – 2.177
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	177 – 234
Sólidos suspensos (SST)	285 – 619
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	209 – 562
Sólidos suspensos fixos (SSF)	8 – 76
Sólidos sedimentáveis (SSed, mL·L ⁻¹)	0,1 – 15

3.2. Ensaios de eletrocoagulação

Os resultados dos ensaios de EC para avaliar a remoção de DQO e o custo operacional do tratamento referente ao consumo de energia elétrica e material estão na Tabela 3.

A análise de variância para remoção de DQO usando o modelo quadrático é está na Tabela 4.

O modelo quadrático ajustado aos dados de remoção de DQO é mostrado na equação 6.1:

$$Y = -7,9 + 2,76 t + 3,74 pH + 0,016 j^2 - 0,052 j t \quad (\text{Eq. 1}),$$

em que Y é a porcentagem de remoção de DQO; t o tempo de eletrólise (min); e j a densidade de corrente elétrica ($A \cdot m^{-2}$).

De acordo a equação 1 observa-se que o aumento no tempo de eletrólise promove o aumento na eficiência de remoção de DQO do efluente para valores de densidade de corrente elétrica mais baixos, pois o aumento da densidade de corrente aumenta o termo referente a interação entre densidade de corrente elétrica e tempo de

Tabela 3 – Redução de DQO (%), experimental e calculada, e custo operacional para os ensaios realizados

Ensaio	Bloco	t (min)	pH	j (A·m ⁻²)	R _e	R _c	Custo (R\$.m ⁻³)
1	3	40,0	4,5	37,0	77,72	64,27	5,71
2	3	21,0	4,5	37,0	43,18	48,39	2,61
3	3	21,0	4,5	61,6	67,65	60,34	4,52
4	3	21,0	6,0	37,0	53,26	54,00	2,54
5	3	21,0	3,0	37,0	41,74	42,78	2,05
6	3	21,0	4,5	12,3	64,05	55,88	1,41
7	3	2,0	4,5	37,0	18,30	32,51	0,38
8	3	21,0	4,5	61,6	64,05	60,34	2,44
9	3	21,0	4,5	12,3	57,57	55,88	0,96
10	3	21,0	6,0	37,0	60,45	54,00	2,69
11	3	21,0	4,5	37,0	51,10	48,39	2,34
12	3	21,0	3,0	37,0	48,94	42,78	1,93
13	3	21,0	4,5	37,0	46,06	48,39	2,61
14	3	21,0	4,5	37,0	47,00	48,39	2,39
15	3	40,0	4,5	37,0	75,49	64,27	5,15
16	3	2,0	4,5	37,0	24,10	32,51	0,29
17	1	9,4	3,6	21,9	30,00	28,48	0,80
18	1	21,0	4,5	37,0	54,35	48,39	2,66
19	1	21,0	4,5	37,0	49,41	48,39	2,77
20	1	32,6	3,6	52,1	43,90	50,65	6,59
21	1	9,4	5,4	52,1	55,59	56,20	3,72
22	1	21,0	4,5	37,0	50,00	48,39	6,10
23	1	32,6	3,6	52,1	51,88	50,65	14,79
24	1	9,4	5,4	52,1	60,53	56,20	3,97
25	1	9,4	3,6	21,9	29,65	28,48	1,83
26	1	32,6	5,4	21,9	76,59	72,82	5,98
27	1	21,0	4,5	37,0	55,00	48,39	6,28
28	1	32,6	5,4	21,9	62,40	72,82	5,67
29	2	21,0	4,5	37,0	54,82	48,39	6,09
30	2	9,4	3,6	52,1	56,67	49,47	3,84
31	2	32,6	3,6	21,9	56,67	66,09	5,87
32	2	9,4	5,4	21,9	29,62	35,21	2,03
33	2	32,6	5,4	52,1	52,59	57,38	12,93
34	2	32,6	3,6	21,9	54,08	66,09	10,58
35	2	21,0	4,5	37,0	53,33	48,39	6,11
36	2	9,4	5,4	21,9	47,04	35,21	1,82
37	2	9,4	3,6	52,1	53,33	49,47	3,75
38	2	21,0	4,5	37,0	57,04	48,39	5,68
39	2	32,6	5,4	52,1	45,90	57,38	14,07
40	2	21,0	4,5	37,0	54,82	48,39	6,91

R_e é a porcentagem de redução de DQO experimental e R_c a de redução de DQO calculada.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta referente a remoção de DQO

	GL	SQ	QM	F	p
Regressão	5	4676,3	935,27	16,98	0,00
Linear	3	2996,8	998,95	18,14	0,00
Quadrática	1	360,5	360,53	6,55	0,01
Interação	1	1319,0	1318,97	23,95	0,00
Resíduo	34	1872,2	55,07		
Falta de ajuste	9	1244,0	138,22	5,50	0,00
Erro puro	25	628,2	25,13		
Total	39	6548,6			

$R^2 = 0,714$.

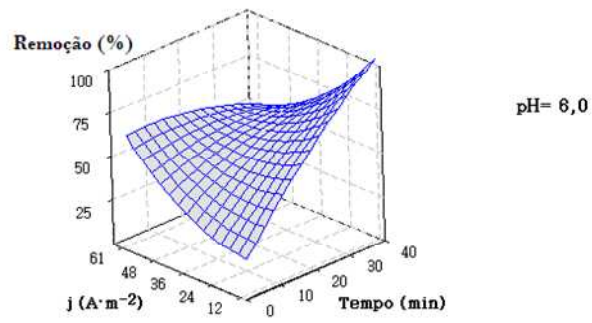
eletrólise que possui efeito negativo na remoção de DQO. Para valores de densidade de corrente elétrica próximos a $60 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, o tempo de eletrólise apresenta menor efeito na remoção de DQO, como pode ser observado na Figura 1.

Na Figura 1A é possível observar que a maior remoção de DQO ocorreu para densidade de corrente elétrica de $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e tempo de eletrólise de 40 min. No entanto, observando a Figura 1B verifica-se que tempo de eletrólise superior a 28 minutos e densidade de corrente elétrica menor que $25 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ são suficientes para atingir a remoção de 80 % de DQO.

Em relação ao pH inicial do efluente, observa-se que o aumento no valor dessa variável pode promover aumento de eficiência de remoção de DQO do tratamento, mas com efeito menos expressivo que o tempo de eletrólise (Figura 2A). Esse comportamento da eficiência do método EC em relação à variável pH pode ser uma grande vantagem. A coagulação química é muitas vezes ineficaz para o tratamento do efluente líquido de laticínios devido a grande variação de pH que reduz a eficiência de remoção da matéria orgânica. Ainda, observa-se na Figura 2B que à medida que se aumenta o pH inicial do efluente, pode-se usar um menor tempo de eletrólise.

Observou-se que para os ensaios que usaram tempo de eletrólise elevado (40 min) e alta densidade de corrente ($61,6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), houve formação de espuma em virtude do maior volume de gás produzido. Para essa condição de tratamento por EC, o volume de espuma gerado pode ser um problema, pois o vento pode carregar esse material para outros setores da estação de tratamento, ou ainda para a área industrial e sua vizinhança.

A.



B.

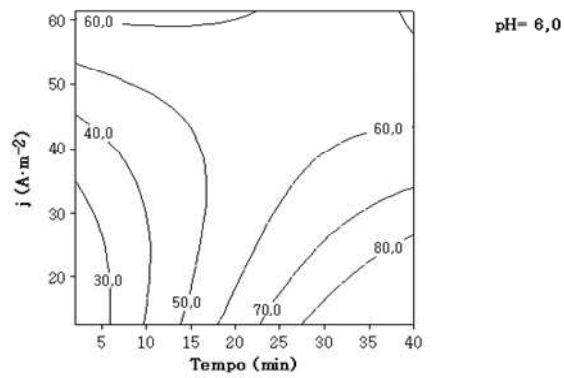
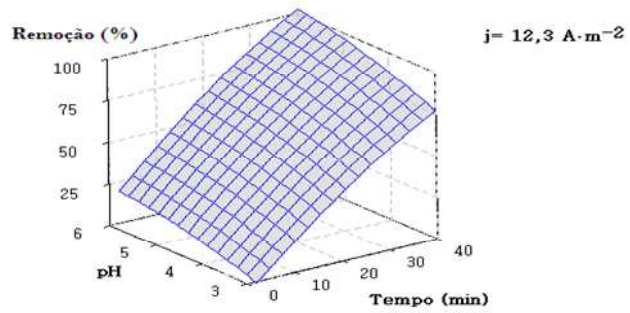


Figura 1 – Efeito das variáveis operacionais tempo de eletrólise e densidade de corrente elétrica na remoção de DQO em porcentagem.

A.



B.

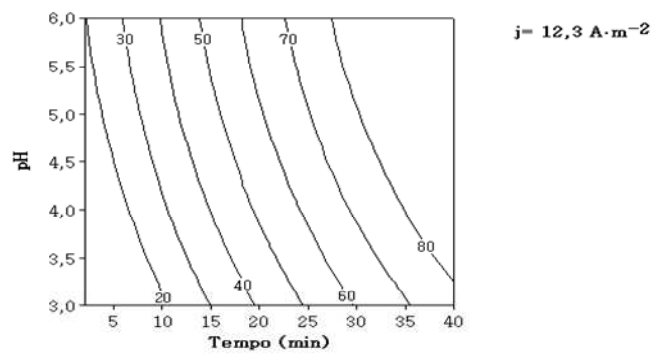


Figura 2 – Efeito das variáveis operacionais tempo de eletrólise e densidade de corrente elétrica na remoção de DQO em porcentagem.

Para os ensaios que foram realizados em pH igual a 3,0 verificou-se que ocorria flotação e sedimentação. Para os outros ensaios a separação dos flocos foi por flotação.

3.3. Avaliação de elementos de custo

Os parâmetros econômicos usados para o cálculo dos elementos de custo do tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros usados no cálculo do custo operacional do tratamento por EC

Variáveis	
Energia elétrica (R\$/kW.h)	0,33
Material	
Eletrodo de alumínio (R\$/kg)	5,40
H ₂ SO ₄ (R\$/kg)	23,00
NaOH (R\$/kg)	30,00

A análise de variância para o custo operacional usando o modelo linear é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise de variância (ANOVA) do modelo linear de superfície de resposta para o custo operacional

	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	2	241,0	120,48	19,10	0,00
Linear	2	241,0	120,48	19,10	0,00
Resíduo	36	233,4	6,31		
Falta de ajuste	11	117,2	19,54	5,21	0,00
Erro puro	25	116,2	3,75		
Total	39	474,4			

$R^2 = 0,501$.

A ANOVA mostrou que o modelo de regressão linear para elementos de custo foi significativo ($\alpha = 0,1$). O teste da falta de ajuste foi significativo, o que mostra que o modelo pode não ser adequado pois há grande variância.

O modelo linear para o custo operacional do tratamento por EC é mostrado na equação 2:

$$Z = -3,67 + 0,23 t + 0,091 j \quad (\text{Eq. 2}),$$

em que Z é o custo operacional ($\text{R}\$\cdot\text{m}^{-3}$) do tratamento do efluente por EC; t o tempo de eletrólise (min); e j a densidade de corrente elétrica ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$).

O modelo mostra que tanto o aumento do tempo de eletrólise, quanto o aumento da densidade de corrente elétrica aumentam o custo operacional do tratamento do efluente da indústria de laticínios por EC. Tal comportamento é melhor visualizado na Figura 3. Estes resultados estão de acordo com Bayramoglu *et al.* (2004) e Bayramoglu *et al.* (2006).

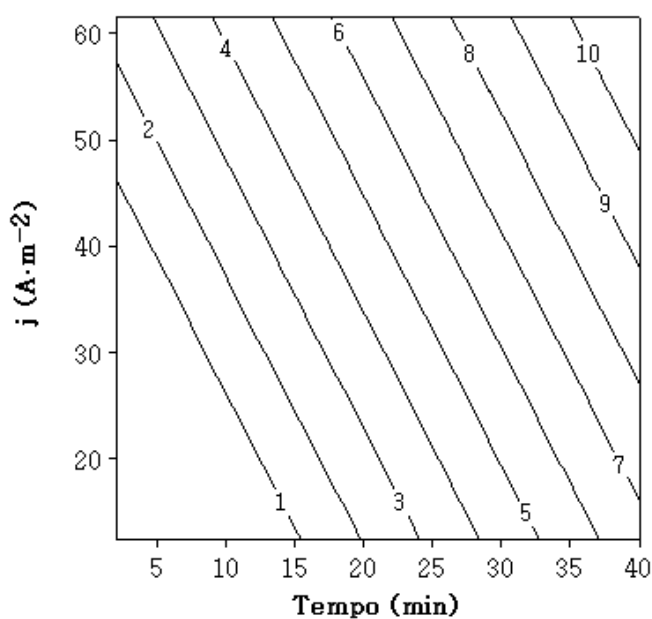


Figura 3 – Efeito do tempo de eletrólise e da densidade de corrente elétrica no custo operacional ($\text{R}\$\cdot\text{m}^{-3}$).

Como o objetivo é maximizar a eficiência de remoção de DQO e minimizar o custo, fez-se o uso da ferramenta de otimização do *software* MINITAB®. Para remoção de 70 % de DQO, a melhor condição operacional foi tempo de eletrólise de 23 min, pH inicial de 6,0 e densidade de corrente elétrica de $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. O custo referente aos elementos de custo foi de aproximadamente $\text{R}\$ 2,68$ por metro cúbico de efluente tratado. Os resultados para remoção de 70 % de DQO estão na Figura 4.

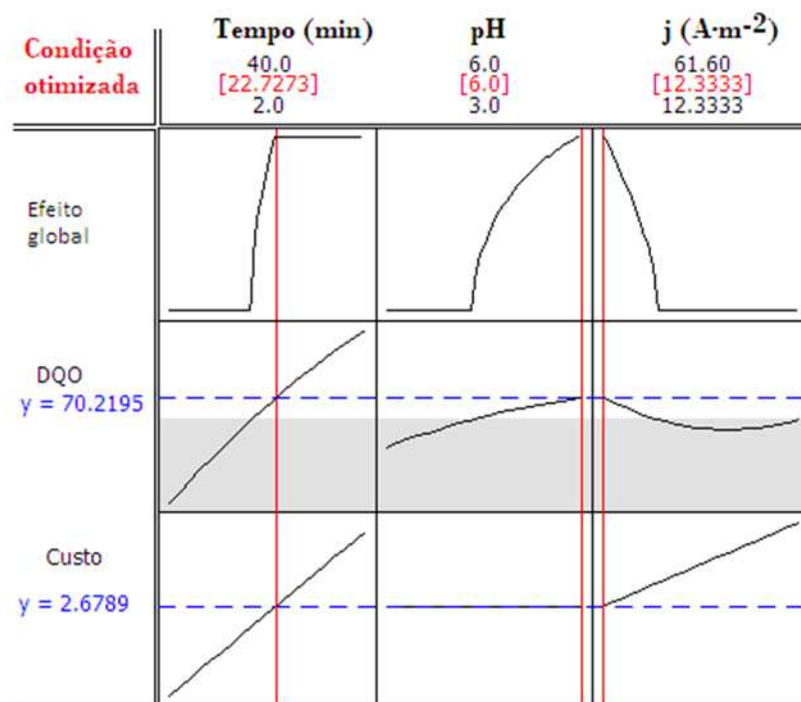


Figura 4 – Maximização de remoção de DQO e minimização do custo do tratamento por EC.

O gráfico da Figura 4 mostra que o aumento de tempo de eletrólise aumenta a remoção de DQO, mas também aumenta o custo de tratamento. O pH inicial da amostra somente apresenta efeito para remoção de DQO. O aumento de densidade de corrente elétrica aumenta o custo e diminui a remoção de DQO para a condição avaliada. O efeito global corresponde ao comportamento da função que maximiza a remoção de DQO e minimiza o custo. O melhor resultado é apresentado entre os níveis das variáveis.

A utilização dessa ferramenta do *software* MINITAB[®] permitiu obter dados para a construção do gráfico que relaciona o custo com a remoção de DQO (Figura 5).

Observa-se aumento considerável no custo operacional para um pequeno aumento na remoção de DQO. Para remoção de 50 % de DQO, o custo operacional foi menor que R\$ 1,00 por metro cúbico de efluente tratado. Enquanto para remoção de aproximadamente 70 % na DQO, o custo operacional fica próximo de R\$ 2,70 por metro cúbico de efluente tratado. Esse comportamento observado do aumento do custo operacional sugere que a EC para tratamento de efluente da indústria de laticínios deva ser usada como parte de um processo de tratamento. A eficiência de

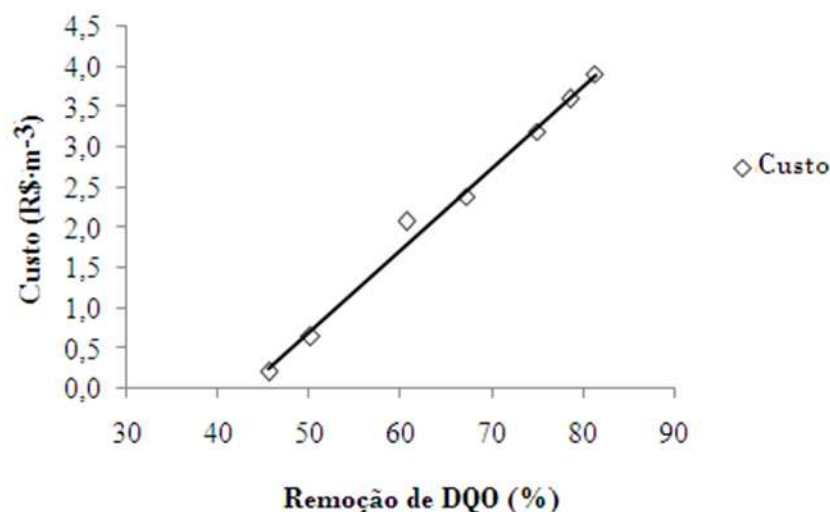


Figura 5 – Custo operacional em função da remoção de DQO.

remoção de SST por EC como avaliado por Valente *et al.* (2012) combinado com tratamento biológico para remoção de SDT parece ser a solução.

Para avaliar a contribuição do desgaste do eletrodo e do consumo de energia elétrica no custo operacional do tratamento por EC, fez-se o cálculo da porcentagem que cada um desses custos representavam em cada um dos ensaios.

Realizou-se uma análise estatística para avaliar o efeito das variáveis operacionais na porcentagem do custo de energia elétrica e na porcentagem do custo referente ao desgaste do eletrodo. Somente a densidade de corrente elétrica foi significativa a 10 % de probabilidade. A Figura 6 mostra como cada um desses custos afetam o custo operacional em função da densidade de corrente elétrica usada.

O principal componente do custo em avaliação para o tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios foi o custo referente ao desgaste do eletrodo, principalmente quando se aplica densidade de corrente elétrica próximo a $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Alguns trabalhos (BAYRAMOGLU *et al.*, 2004; BAYRAMOGLU *et al.*, 2006; KOBYA *et al.*, 2006) relatam que o maior custo do tratamento por EC é devido ao elevado consumo de energia elétrica. Na verdade essa afirmação é relativa porque o custo operacional depende dos níveis das variáveis em estudo. Nesse trabalho para densidade de corrente elétrica de $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, o custo referente ao desgaste do eletrodo foi de aproximadamente 90 % do custo avaliado.

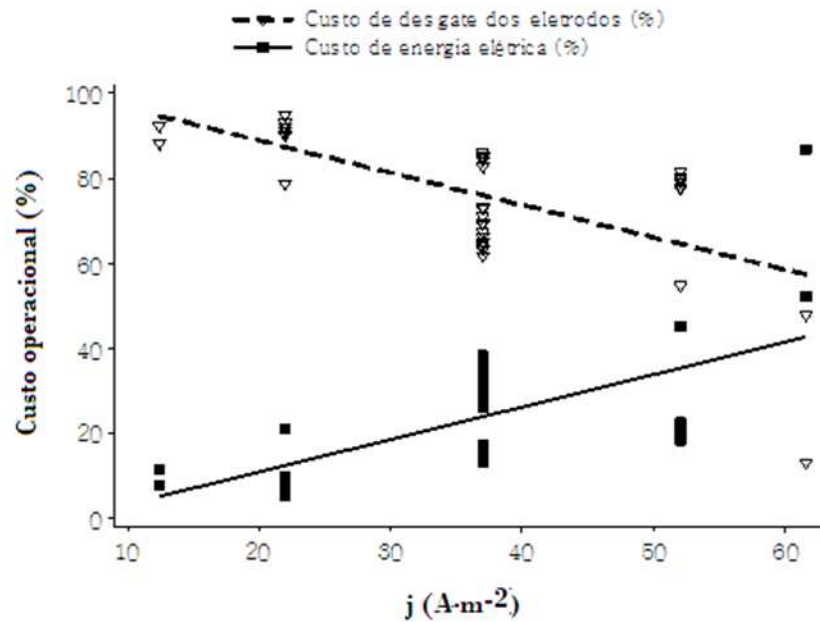


Figura 6 – Contribuição dos custos de energia elétrica e de consumo de eletrodos no custo operacional em função da densidade de corrente elétrica.

No trabalho de Kushwaha *et al.* (2010) o custo do tratamento por EC para efluente de laticínio usando eletrodos de ferro foi de aproximadamente R\$ 5,00 por metro cúbico de efluente tratado para redução de 70 % na DQO. Esse trabalho apresenta custo operacional de R\$ 2,68 por metro cúbico de efluente tratado usando eletrodos de alumínio. Apesar de usar alumínio como material de construção que é mais caro que o ferro, o custo operacional foi menor. Isso provavelmente ocorreu devido a densidade de corrente elétrica usada por Kushwaha *et al.* (2010), foi muito maior ($270 A \cdot m^{-2}$).

Esse estudo inicial sobre o custo referente aos elementos de custo operacional do tratamento de efluente da indústria de laticínios por EC permite avaliar a possibilidade do uso dessa tecnologia. Para uma melhor estimativa do custo operacional é necessário realizar uma avaliação de um reator em escala maior.

4. Conclusões

1. O custo operacional para tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios foi de R\$ 2,68 por metro cúbico de efluente tratado para remoção de 70 % de DQO.

2. As variáveis operacionais que foram significativas para o custo operacional foram a densidade de corrente elétrica e o tempo de eletrólise.

3. O custo referente ao desgaste do eletrodo é o principal componente do custo operacional, principalmente quando se usa densidade de corrente elétrica próximo a $12,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

5. Referências bibliográficas

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21. ed., Washington, DC:American Public Health Association, 2005.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 37, p. 117-125. 2004.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 51, p. 404-408, 2006.

BENSADOK, K.; EL HANAFI, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, p. 244-251. 2011.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.*, v. 40, p. 2583-2595, 2005.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 1663-1679, 2009.

HAMDANI, A; MOUNTADAR, M; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. *Intern. J. Dairy Technol.*, v. 58, n. 2, p. 83-88, 2005.

KOBYA, M.; HIZA, H.; SENTURKA, E.; AYDINERA, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, p. 201-211, 2006.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residual disposal. *Sep. Purif. Technol.*, v. 76, p. 198-205, 2010.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S; LOMONACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, v. 14, p. 1311-1317, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, v. 114, p. 199-210, 2004.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, p. 1197-1205, 2006.

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

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes, *J. Environ. Sci. Heal. B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

3. CONCLUSÕES GERAIS

1. Eletrodos de zinco, ferro e alumínio apresentam eficiência semelhante na remoção de DQO, sendo que o eletrodo de ferro apresentou a desvantagem de promover coloração no efluente tratado. O eletrodo de zinco apresentou a desvantagem da necessidade de maior tempo de eletrólise e maior densidade de corrente quando comparado aos outros eletrodos;

2. As RNAs foram capazes de prever com eficiência ($R > 0,95$) a DQO após o tratamento por EC utilizando como variáveis de entrada: as características da amostra (ST, SDT, SST, turbidez e DQO inicial) e as variáveis operacionais (pH inicial, tempo de eletrólise, densidade de corrente elétrica e distância entre eletrodos).

3. A aplicação do método de Garson permitiu ordenar as variáveis de entrada de acordo com sua importância relativa no valor da DQO final do efluente tratado por EC. Além disso, permitiu confirmar que as características das amostras são importantes para a eficiência do tratamento por eletrocoagulação. A concentração de sólidos dissolvidos e a DQO inicial foram as variáveis que apresentaram maior importância relativa;

4. O custo operacional do tratamento do efluente líquido da indústria de laticínios por EC usando eletrodos de alumínio ficou em aproximadamente R\$ 2,68 por metro cúbico de efluente tratado para remoção de 70 % da DQO. O custo referente ao desgaste dos eletrodos foi o principal responsável pela composição do custo operacional;

5. A distância entre os eletrodos não apresentou efeitos significativos na eficiência do tratamento por EC, mas distâncias menores promovem menor consumo de energia elétrica.