



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS UTILIZANDO  
ELETROFLOCULAÇÃO COM  
ELETRODOS DE ALUMÍNIO E FERRO**

MAURÍCIO PIOVESAN

LAGES, 2017

**MAURÍCIO PIOVESAN**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO  
ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO E FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de  
Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Alexandre Tadeu Paulino

Coorientador: Dr. Gilmar Conte

**LAGES, SC  
2017**

Piovesan, Maurício  
Tratamento de efluentes industriais utilizando  
eletrofloculação com eletrodos de alumínio e ferro/  
Maurício Piovesan. - Lages , 2017. 90 p.

Orientador: Alexandre Tadeu Paulino  
Co-orientador: Gilmar Conte  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado  
de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Ambientais, Lages, 2017.

1. Eletrofloculação. 2. Tratamento. 3. Efluente.  
I. Tadeu Paulino, Alexandre. II. Conte, Gilmar. ,  
.III. Universidade do Estado de Santa Catarina,  
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Ciências Ambientais. IV. Título.

MAURÍCIO PIOVESAN

**TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO  
ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO E FERRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

**BANCA EXAMINADORA**



Orientador:

Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino  
Universidade do Estado de Santa Catarina



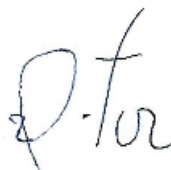
Coorientador:

Prof. Dr. Gilmar Conte  
Universidade do Estado de Santa Catarina



Membro:

Prof. Dr. Valter Antônio Becegato  
Universidade do Estado de Santa Catarina



Membro:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida  
Universidade Estadual de Maringá

Lages, 31 de Julho de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela força, coragem e por iluminar o meu caminho.

A minha família pelo apoio incondicional e suporte nas horas difíceis.

A minha namorada Luísa Lima Bertoletti pelos momentos felizes, amor e compreensão.

Ao professor Alexandre Tadeu Paulino pela amizade, ensinamentos e paciência.

Ao professor Valter Antônio Becegato pela disposição em ajudar.

Agradeço as professoras Viviane Aparecida Spinelli Schein e Indianara Fernanda Barcarolli por cederem os laboratórios de pesquisa para a conclusão deste trabalho.

A Universidade Estadual de Santa Catarina e todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais por me receberem e proporcionarem essa experiência.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos colegas e agora amigos de mestrado, mesmo aqueles com quem não tive muito contato, por tornarem o dia a dia mais agradável.

Ao professor Vitor de Cinque Almeida, Valter Antônio Becegato e Viviane Trevisan pela prestatividade em avaliar este trabalho.

## CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

### **Artigo publicado:**

MELCHIORS, M. S.; PIOVESAN, M.; BECEGATO, V. R.; BECEGATO, V. A.; TAMBOURGI, E. B.; PAULINO, A. T. **Treatment of wastewater from the dairy industry using electroflocculation and solid whey recovery.** Journal of Environmental Management, v. 182, p. 574-580, 2016.

### **Apresentação de trabalho na forma de pôster:**

PIOVESAN, M.; VIEIRA, R. M.; PAULINO, A. T. **Eletrofloculação aplicada ao efluente de papel tissue.** In: XXIII Encontro de Química da Região Sul, 2016.

PIOVESAN, M.; PAULINO, A. T. **Eletrofloculação aplicada tratamento de chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro.** In: I Simpósio Sul em Ciências Ambientais, 2017.

### **Artigos para serem submetidos:**

PIOVESAN, M.; PAULINO, A. T. **Tratamento de chorume por eletrofloculação utilizando eletrodos de alumínio e ferro.**

PIOVESAN, M.; PAULINO, A. T. **Tratamento de efluente de papel tissue por eletrofloculação e o reaproveitamento da água e das fibras de celulose.**

## RESUMO

PIOVESAN, Maurício. **Tratamento de efluentes industriais utilizando eletrofloculação com eletrodos de alumínio e ferro**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais – Área: **Gestão, Monitoramento e Controle Ambiental**). Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages – SC, 2017.

Atendendo as necessidades de fomento, compreensão e o estabelecimento de novas tecnologias que auxiliem na gestão dos recursos naturais, teve-se como objetivo nesse trabalho estudar a eletrofloculação no tratamento de efluentes a partir de diferentes matrizes poluidoras. Foi montado um reator em escala laboratorial e investigado o efeito das principais variáveis que impulsionam o desempenho da técnica eletrolítica, tais como o material que compõe os eletrodos (alumínio ou ferro), o pH inicial da solução aquosa, o potencial aplicado e o tempo de operação do sistema. O primeiro efluente estudado foi o de laticínio e as eficiências de remoção de turbidez e DQO foram  $97,00 \pm 0,02$  e  $99,60 \pm 3,00 \times 10^{-4}$  %, respectivamente, utilizando eletrodos de alumínio. Com eletrodos de ferro estes valores foram de  $97,40 \pm 0,01$  e  $99,10 \pm 1,00 \times 10^{-4}$  %, respectivamente. Subsequentemente, a eletrofloculação foi aplicada em um lixiviado de chorume proveniente de um lixão desativado. Este efluente apresentou características opostas ao primeiro, com elevados teores de compostos dissolvidos e solúveis, o que dificultou a remoção dos poluentes. As maiores eficiências foram observadas nos testes utilizando eletrodos de alumínio e resultaram em remoções de  $91,69 \pm 0,90$ ,  $80,16 \pm 0,59$  e  $74,74 \pm 0,75$  % para turbidez, cor e DQO, respectivamente. Para os eletrodos de ferro, as maiores remoções foram de  $86,58 \pm 1,56$  % para turbidez,  $70,09 \pm 1,44$  % para cor e  $55,69 \pm 4,7$  % para DQO. Por último, foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  para avaliar a sensibilidade dos parâmetros operacionais no tratamento de um efluente proveniente de indústria de papel, caracterizado pelo alto teor de fibras de celulose. Com eletrodos de alumínio, a capacidade de remoção da turbidez foi de  $96,56 \pm 0,56$  % e a capacidade de remoção de DQO foi de  $92,14 \pm 0,34$  %. Para os eletrodos de ferro as eficiências foram de  $92,89 \pm 0,32$  % para turbidez e  $90,76 \pm 0,34$  % para DQO. De modo geral, verificou-se que a eletrofloculação possui alta capacidade de depuração para os mais distintos efluentes industriais e permite o reaproveitamento da água tratada e a valoração dos resíduos sólidos por meio do uso da química limpa.

**Palavras-chave:** Eletrofloculação. Tratamento. Laticínio. Chorume. Papel. Celulose.

## ABSTRACT

PIOVESAN, Maurício. **Wastewater treatment processes using electroflocculation with aluminum and iron electrodes.** Master's degree (Master's Degree in Environmental Sciences – Area: Management, Monitoring and Environmental Control). Santa Catarina State University, Graduate Program in Environmental Science, Lages – SC, 2017.

The aim of this work was to study the electroflocculation in the treatment of wastewaters from different polluting matrices. Properties such as electrode composition, initial pH of aqueous solution, applied potential and time of electroflocculation were studied using a laboratory reactor. The efficiencies of removal of turbidity and COD from dairy wastewater were  $97.00 \pm 0.02$  and  $99.60 \pm 3.00 \times 10^{-4}$  %, respectively, using aluminum electrodes. The efficiencies of removal of turbidity and COD applying iron electrodes were  $97.40 \pm 0.01$  and  $99.10 \pm 1.00 \times 10^{-4}$  %, respectively. The efficiencies of removal of turbidity, color and COD from leachate collected in a landfill were  $91.69 \pm 0.90$ ,  $80.16 \pm 0.59$  and  $74.74 \pm 0.75$  %, respectively, using aluminum electrodes. The efficiencies of removal of turbidity, color and COD using iron electrodes were  $86.58 \pm 1.56$ ,  $70.09 \pm 1.44$  and  $55.69 \pm 4.7$  %, respectively. High concentrations of dissolved and soluble solids in the landfill leachate interfered in the process of removal of pollutants. Lastly, a  $2^3$  factorial design was applied for evaluating operating parameters in the treatment of wastewater from industry of tissues containing high concentrations of fiber and cellulose. The efficiencies of removal of turbidity and COD were  $96.56 \pm 0.56$  and  $92.14 \pm 0.34$  %, respectively, using aluminum electrodes. The efficiencies of removal of turbidity and COD using iron electrodes were  $92.89 \pm 0.32$  and  $90.76 \pm 0.34$  %, respectively. In a general way, it was concluded that electroflocculation could be applied in the treatment of wastewaters from different polluting matrices with high performance, recovering water and solid residues by mean of clear chemistry.

**Keywords:** Electroflocculation. Treatment. Dairy. Leachate. Tissue paper.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Aparato esquemático de um reator monopolar de eletrofloculação.....	21
Figura 1.2. Desenho esquemático dos mecanismos envolvidos na eletrofloculação .....	24
Figura 1.3. Diagrama de solubilidade do alumínio de acordo com o pH da solução .....	25
Figura 1.4. Diagrama de solubilidade do ferro em função do pH da solução .....	26
Figura 2.1. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função do tempo de eletrofloculação para o efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; distância entre os eletrodos de 2,0 cm; intensidade do potencial elétrico de 5,0 V e agitação magnética de 50 rpm. ....	35
Figura 2.2. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função do pH inicial do efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: intensidade do potencial elétrico de 5,0 V; 60 minutos de eletrofloculação, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm.....	36
Figura 2.3. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função da intensidade de potencial elétrico aplicado para o efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: distância entre os eletrodos de 2,0 cm; 60 minutos de eletrofloculação; pH inicial 5,0 e agitação de 50 rpm.....	38
Figura 2.4. Amostra do efluente sintético (a) e real de laticínio (b) e após a eletrofloculação com eletrodos de ferro (c) e alumínio (d). Parâmetros experimentais: potencial elétrico de 5,0 V; pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm. ....	39
Figura 3.1. Resultados das variações no tempo de eletrofloculação em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; distância entre os eletrodos de 2,0 cm, potencial aplicado de 5,0 V e agitação magnética de 50 rpm. ....	47
Figura 3.2. Resultados das variações no potencial elétrico em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm. ....	49
Figura 3.3. Resultados das variações no pH inicial em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: potencial elétrico aplicado de 6,0 V; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm. ....	51

Figura 3.4. Evolução do tratamento do chorume por eletrofloculação utilizando eletrodos de alumínio. Parâmetros experimentais: potencial elétrico 6,0 V; pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm. ....	54
Figura 3.5. Evolução do tratamento do chorume por eletrofloculação utilizando eletrodos de ferro. Parâmetros experimentais: potencial elétrico 6,0 V; pH inicial 6,0; tempo de eletrofloculação de 60 min; distância entre os eletrodos de 2 cm e agitação de 50 rpm. ....	54
Figura 4.1. Diagrama de Pareto apresentando os termos significativos na remoção da turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de alumínio.....	66
Figura 4.2. Distribuição normal dos resíduos para turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de alumínio. ....	68
Figura 4.3. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da turbidez (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de alumínio.....	69
Figura 4.4. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da DQO (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de alumínio.....	69
Figura 4.5. Diagrama de Pareto apresentando os termos significativos na remoção da turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de ferro. ....	71
Figura 4.6. Distribuição normal dos resíduos para turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de ferro. ....	72
Figura 4.7. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da turbidez (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de ferro. ....	73
Figura 4.8. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da DQO (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de ferro. ....	73
Figura 4.9. Aspecto visual do efluente de papel tissue antes (a) e após a otimização com os eletrodos de alumínio (b) e ferro (c). Parâmetros experimentais alumínio: potencial elétrico 5,0 V; pH inicial 5,0; tempo de 50 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm. Parâmetros experimentais ferro: potencial elétrico 5,0 V; pH inicial 6,0; tempo de 50 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm. ....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Caracterização da DQO, turbidez e pH das amostras de efluente bruto e sintético de laticínio e os valores de referência estabelecidos pelas regulamentações brasileiras.....	34
Tabela 2.2. Valores de turbidez, DQO, pH e temperatura após a eletrofloculação sob as condições operacionais otimizadas.....	39
Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos do lixiviado de chorume comparados com a legislação brasileira para o lançamento em corpos hídricos.....	46
Tabela 3.2. Valores de turbidez, cor, DQO e pH final após a eletrofloculação sob as condições operacionais propostas.....	52
Tabela 4.1. Variáveis independentes com os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental. ....	61
Tabela 4.2. Delineamento composto central rotacional (DCCR) 2 <sup>3</sup> , com três variáveis independentes, quatro repetições no ponto central (C) e seis pontos axiais para remoção dos poluentes responsáveis pela turbidez e DQO do efluente bruto de papel tissue. ....	62
Tabela 4.3. Caracterização da turbidez, DQO, pH, temperatura e condutividade do efluente de papel tissue e os valores de referência estabelecidos pelas regulamentações brasileiras. ....	64
Tabela 4.4. Resultados do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> na remoção dos parâmetros turbidez (%) e DQO (%) utilizando eletrodos de alumínio e ferro.....	65
Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) para os fatores pH inicial (x1), potencial elétrico (x2) e tempo de eletrofloculação (x3) em função das respostas turbidez e DQO utilizando eletrodos de alumínio. ....	66
Tabela 4.6. Resultado da ANOVA para os modelos ajustados de turbidez e DQO com eletrodos de alumínio. ....	67
Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para os fatores pH inicial (x1), potencial elétrico (x2) e tempo de eletrofloculação (x3) em função das respostas turbidez e DQO utilizando eletrodos de ferro. ....	71
Tabela 4.8. Resultado da ANOVA para os modelos ajustados de turbidez e DQO com eletrodos de ferro. ....	72
Tabela 4.9. Valores de turbidez, DQO e do consumo de eletricidade e massa dos eletrodos após a eletrofloculação sob as condições operacionais propostas. ....	76

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
1.1.1 Objetivo Geral .....	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	17
<b>1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
1.3.1 Coagulação e floculação.....	18
1.3.2 Tratamento biológico .....	19
<b>1.4 TRATAMENTO ELETROLÍTICO.....</b>	<b>20</b>
1.4.1 Reator eletrolítico .....	21
<b>1.5 MECANISMOS DE ELETROFLOCULAÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.5.1 Geração de íons .....	22
1.5.2 Hidrólise dos cátions .....	22
1.5.3 Eletrólise da água e formação de microbolhas .....	23
<b>1.6 PARÂMETROS OPERACIONAIS .....</b>	<b>24</b>
1.6.1 pH .....	24
1.6.1.1. <i>Solubilidade do alumínio</i> .....	25
1.6.1.2. <i>Solubilidade do ferro</i> .....	25
1.6.1.3. <i>Capacidade tampão</i> .....	26
1.6.2 Tensão .....	27
1.6.3 Condutividade .....	27
1.6.4 Espaçamento entre os eletrodos .....	27
1.6.5 Agitação.....	27
1.6.6 Temperatura.....	28
<b>1.7 VANTAGENS E LIMITAÇÕES .....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>29</b>

<b>2.1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
2.2.1	Preparo da amostra sintética .....	31
2.2.2	Coleta do efluente bruto.....	31
2.2.3	Medidas de turbidez, pH e temperatura .....	31
2.2.4	Demanda Química de Oxigênio.....	32
2.2.5	Reator de eletrofloculação .....	32
2.2.6	Estudo das condições operacionais ideais .....	33
2.2.7	Procedimento experimental .....	33
2.2.8	Análise de variância.....	33
<b>2.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
2.3.1	Caracterização das amostras sintéticas e reais .....	34
2.3.2	Efeito do tempo de contato .....	34
2.3.3	Efeito do pH inicial.....	36
2.3.4	Efeito do potencial elétrico .....	37
2.3.5	Eletrofloculação do efluente bruto.....	38
<b>2.4</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>40</b>
	<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
3.2.1	Coleta das amostras .....	43
3.2.2	Metodologias analíticas .....	43
3.2.3	pH e condutividade .....	44
3.2.3.1.	<i>Turbidez e cor aparente .....</i>	<i>44</i>
3.2.3.2.	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO).....</i>	<i>44</i>
3.2.4	Reator de eletrofloculação .....	45
3.2.5	Estudo das condições operacionais.....	45
3.2.6	Procedimento experimental .....	45

3.2.7	Análise da variância .....	46
<b>3.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
3.3.1	Caracterização do lixiviado de chorume .....	46
3.3.2	Efeito do tempo de eletrofloculação.....	47
3.3.3	Efeito do potencial elétrico.....	49
3.3.4	Efeito do pH inicial do efluente .....	50
3.3.5	Eletrofloculação do chorume nas condições propostas.....	52
<b>3.4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>56</b>	
<b>4.1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
4.2.1	Coleta das amostras .....	58
4.2.2	Metodologias analíticas.....	59
4.2.2.1.	<i>Turbidez e condutividade .....</i>	<i>59</i>
4.2.2.2.	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....</i>	<i>59</i>
4.2.3	Reator de eletrofloculação.....	60
4.2.4	Procedimento experimental.....	60
4.2.5	Otimização do sistema.....	61
4.2.6	Custos de operação.....	63
7.2.9	Perda de massa .....	63
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
4.3.1	Caracterização do efluente bruto de papel tissue .....	64
4.3.2	Resultados do planejamento experimental .....	64
4.3.2.1.	<i>Alumínio .....</i>	<i>66</i>
4.3.2.2.	<i>Ferro .....</i>	<i>70</i>
4.3.3	Consumo energético .....	74
4.3.4	Consumo de massa dos eletrodos.....	74
4.3.5	Sistema otimizado .....	75

<b>4.4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>5.1</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>78</b>

## **CAPÍTULO 1.**

### **1.1. INTRODUÇÃO GERAL**

A crise ambiental considera três aspectos básicos: crescimento populacional, geração de energia e a ausência de tratamento para os resíduos produzidos. Estima-se que até 2050 a população mundial deverá ser de 9 a 11 bilhões de pessoas demandando serviços e recursos naturais (CALIJURI e CUNHA, 2013). Este fato tende a agravar os conflitos socioambientais já existentes, como a disputa por água, ar e solo. Portanto, é de suma importância reduzir o consumo e melhorar a qualidade dos efluentes sólidos, líquidos e gasosos dispostos no meio ambiente (DI BERNARDO e PAZ, 2008).

A expansão das atividades industriais, apesar de suprir as necessidades básicas da população e fortalecer a economia do estado, causa passivos ambientais que contribuem para a deterioração do meio ambiente (HARIF et al., 2012). O planalto catarinense, por exemplo, concentra um polo industrial que se destaca pelo grande número de empreendimentos ligados à cadeia produtiva da madeira, além dos segmentos metalúrgico, lácteo, têxtil, cervejeiro e de alimentos (SEBRAE, 2013). Diante disso, o descarte inadequado dos resíduos gerados por estas atividades implicam em efeitos nocivos ao meio ambiente e custo elevado com ações corretivas e mitigadoras (UKIWE et al., 2014).

Os métodos convencionais adotados em estações de tratamento de efluentes (ETE's) e de águas (ETA's) são baseados em técnicas físico-químicas e biológicas que promovem a separação do lodo e da água residuária. Estes processos, no entanto, demandam a adição de agentes químicos de coagulação e floculação, tais como os sais de ferro, alumínio e polímeros (BORBA et al., 2010). Este modelo é responsável pela geração de uma poluição secundária, na qual ocorre a inserção de compostos iônicos indesejados que acabam alterando o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor (CRESPILO e REZENDE, 2004). Eis que surge então a necessidade por incorporação, descentralização e automatização de novas tecnologias e fazem com que desafios e oportunidades apareçam principalmente nos países em desenvolvimento.

A eletrofloculação é uma técnica eletroquímica emergente que utiliza a eletricidade para que ocorra a corrosão dos eletrodos metálicos, em detrimento aos produtos químicos utilizados no tratamento de água e efluentes (BUTLER et al., 2011). Essa técnica tem a excelente vantagem de gerar lodo menos tóxico, uma vez que todo o processo é automatizado



pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos e apenas espécies  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  podem ser solubilizadas (BARRERA-DÍAZ et al., 2011). Também oferece a possibilidade de ser facilmente distribuída, requer uma quantidade menor de produtos químicos e o seu sistema compacto concentra diversos fenômenos em um único reator (NAJE et al., 2016). Apesar disso, ainda carecem estudos que comparem o desempenho da eletrofloculação em efluentes com características distintas e busque adaptar o reator eletrolítico para cada caso em particular (MOLLAH et al., 2004).

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Avaliar as eficiências de um reator eletrolítico no tratamento de efluentes com características distintas, sendo estas dos segmentos lácteo, papaleiro e do chorume gerado em lixões desativados e/ou aterro controlado.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- a. Montar um reator de eletrofloculação em escala laboratorial.
- b. Caracterizar os efluentes em função dos parâmetros físico-químicos;
- c. Otimizar as variáveis operacionais como pH inicial, potencial aplicado e tempo de eletrólise;
- d. Determinar a eficiência do tratamento utilizando eletrodos de alumínio e ferro;
- e. Estimar a viabilidade de reaproveitamento dos resíduos e o lançamento do efluente tratado em corpo receptor.

### 1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A deterioração dos recursos hídricos é responsável por uma série de doenças de veiculação hídrica que atingem até 65 % das internações pediátricas na rede pública (CALIJURI e CUNHA, 2013). A ausência de investimentos em obras de saneamento é a principal causa da degradação da qualidade ambiental (UKIWE et al., 2014). Consequentemente, há emissão de efluentes com elevados teores de matéria orgânica, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Suspensos (SS), Sólidos Dissolvidos (SD), agentes patogênicos e toxicidade (BARRERA-DÍAZ et al., 2012). Quando não são tratados e descartados de forma inapropriada, estes efluentes podem comprometer os processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios e causar a depleção do oxigênio dissolvido, dando início a uma série de impactos negativos ao ambiente e a sociedade em geral (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Os poluentes presentes nos efluentes líquidos encontram-se na forma de matéria em suspensão, particulada ou dissolvida (NAJE et al., 2016). Assim, os sistemas de tratamento (ETE e ETA) são constituídos de unidades de tratamento sequencialmente dispostas, nas quais ocorrem a remoção dos sólidos e conversão dos poluentes em compostos inócuos (BARRERA-DÍAZ et al., 2012). Em todos esses processos, forma-se a biomassa (lodo biológico) que é aglomeração das partículas que se encontravam dispersas e em repulsão no sistema estável. O lodo gerado na unidade de tratamento deve ser separado da corrente líquida por sedimentação ou flotação (HARIF et al., 2012).

A desestabilização da solução é conseguida através do tratamento físico-químico, onde há a adição de polímeros e insumos, responsáveis pela coagulação, floculação e sedimentação/flotação do material sólido em suspensão e/ou dissolvido. Estas partículas apresentam tamanhos na faixa de 0,0001  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  e possuem fundamental importância devido a sua relação área/volume extremamente elevada, o que lhes confere carga elétrica superficial e facilidade para adsorver substâncias (VERMA et al., 2012; CALIJURI e CUNHA, 2013).

#### 1.3.1. Coagulação e floculação

A coagulação ocorre quando um agente coagulante é adicionado na massa líquida com o objetivo de neutralizar as forças de repulsão que atuam sobre as partículas em suspensão. Já a floculação consiste na aglomeração dos colóides, formando um floco maior e mais denso

(NAJE et al., 2016). Um floculante é, portanto, um estimulante da coagulação que acelera a formação, coesão e densidade do floco (DI BERNARDO e PAZ, 2008).

Os coagulantes mais utilizados no Brasil são os cátions multivalentes de alumínio e de ferro nas formas de sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico, interagindo com os poluentes carregados negativamente (VAZ et al., 2010). Contudo, existem desvantagens na utilização destes sais, tais como a adição de contra íons indesejados na solução (CRESPILHO e REZENDE, 2004). O alumínio, por exemplo, é tipicamente vendido como sulfato de alumínio  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$  e o ferro como cloreto férrico  $FeCl_3 \cdot 6(H_2O)$ . Porém, a dosagem de 1 g de  $Al^{3+}$  ou 1 g de  $Fe^{3+}$  leva a adição simultânea de 8,57 e 1,91 g de indesejáveis contra íons na solução, respectivamente. Ou seja, os responsáveis pela coagulação são apenas uma parcela do montante adicionado à massa líquida e quando esses valores são extrapolados para uma tonelada de sulfato de alumínio, por exemplo, trata-se de apenas 51,7 Kg do cátion  $Al^{3+}$  enquanto o restante são as espécies que acompanham o íon para manter a neutralidade elétrica do composto (FARREL et al., 2009). Além disso, deve-se considerar o custo dos reagentes empregados, a disposição do lodo em aterros especiais e a baixa remoção de DQO promovida por este método (HARIF et al., 2012).

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), o lodo gerado é classificado como classe IIA (não inerte) e deve ser disposto em aterro específico para resíduo classe IIA, onerando os custos com transporte e disposição. Como não são biodegradáveis, estas espécies podem resultar em uma poluição secundária cumulativa, oferecendo toxicidade às águas superficiais e subterrâneas (DEMIREL et al., 2005; UKIWE et al., 2014). O alumínio em concentrações acima de  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$  pode trazer sérios riscos à saúde humana, enquanto o limite máximo permitido para o ferro é de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). O uso de sais metálicos e de polímeros químicos nas etapas de coagulação e floculação também causa desequilíbrios ao meio ambiente devido às concentrações dos ânions e aumento da condutividade do efluente (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

### 1.3.2. Tratamento biológico

Grandes complexos industriais podem ou não gerar simultaneamente efluentes biodegradáveis (BARRERA-DÍAZ et al., 2008). O tratamento biológico busca reproduzir os mecanismos naturais de oxidação e estabilização da matéria orgânica que ocorrem na natureza em reatores controlados (METCALF e EDDY, 2003). Porém, existem condições em que o uso de microrganismos não é suficiente ou mesmo viável. Alguns exemplos disso são as grandes flutuações de matéria orgânica, presença de compostos refratários ou substâncias

inibidoras da biodecomposição, necessidade de área para os tanques de aeração e/ou lagoas de tratamento e longos tempos de detenção necessários (PANIZZA e CERISOLA, 2009; UKIWE et al., 2014). Diante disso, é necessário explorar alternativas para o tratamento de efluentes que não sejam restritos ao metabolismo bacteriano. Por esses motivos, diversas pesquisas têm procurado alternativas ao tratamento comumente adotado, dentre elas encontra-se a eletrofloculação (DEMIREL et al., 2005; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; UKIWE et al., 2014).

#### **1.4. TRATAMENTO ELETROLÍTICO**

A aplicação de potenciais elétricos no tratamento de águas foi proposta pela primeira vez no Reino Unido em 1889 (CHEN, 2004). Apesar dos primeiros estudos sobre esse tema datarem do século XIX, a eletrofloculação ainda sofre restrições devido às abordagens equivocadas quanto aos parâmetros de operação e custos relativos à energia elétrica consumida (KHALED et al., 2015). A técnica, no entanto, vem sendo reavaliada nos últimos anos devido às inúmeras limitações que surgem durante o tratamento convencional, tais como a limitação da área útil, baixa eficiência frente a compostos refratários e menor remoção de coloides (UKIWE et al., 2014; NAJE et al., 2016).

A eletroquímica estuda as reações que produzem corrente elétricas e os fenômenos ocorridos durante essa transferência de elétrons, chamados de oxirredução. A espécie química que perde elétrons é oxidada, permanecendo com o número de oxidação maior, enquanto a que recebe esses elétrons é reduzida, e o seu número de oxidação torna-se menor (TICIANELLI e GONZALES, 2005). Essa transferência está diretamente relacionada à transformação de energia química em energia elétrica ou vice-versa, e as espécies envolvidas podem sofrer alterações na sua forma, tamanho e cor (MENESES et al., 2012).

A eletrofloculação é um dos métodos eletroquímicos usados no tratamento de água e efluentes industriais (DEMIRCI et al., 2015). Através dela é possível remover sólidos suspensos, bactérias, algas, moléculas orgânicas dissolvidas como corantes, detergentes, gorduras, óleos, graxas e também remover parcialmente elementos-traço presentes em efluentes industriais (CARMONA et al., 2006; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; UKIWE et al., 2014; NAJE et al., 2016). Há um consenso na literatura científica de que a eletrofloculação é mais eficiente na remoção de partículas coloidais quando comparada aos métodos de tratamento convencionais, pois o potencial elétrico aplicado inicialmente cria um campo elétrico sobre os poluentes, colocando toda a solução em movimento e aumentando a

eficiência da coagulação (DJEDIDI et al., 2009; HARIF et al., 2012; BARRERA-DÍAZ et al., 2012). Outra vantagem é que o tratamento por eletrofloculação não gera nenhum subproduto tóxico ou ácido, enquanto a adição de 1,0 mol de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  resulta em 3,0 mol de  $\text{H}^+$  na solução (HOLT et al., 2002; FARREL et al., 2009).

#### 1.4.1. Reator eletrolítico

Um reator eletrolítico é composto por, no mínimo, dois eletrodos com polaridades diferentes, conectados entre si por uma fonte de energia externa e imersos em uma solução específica, como demonstrado na Figura 1.1. O polo positivo é o ânodo e o polo negativo é o cátodo (BUTLER et al., 2011).

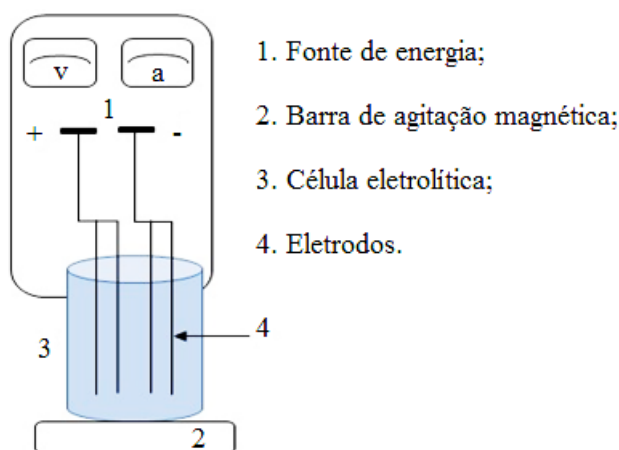


Figura 1.1. Aparato esquemático de um reator monopolar de eletrofloculação. Fonte: do autor.

### 1.5. MECANISMOS DE ELETROFLOCULAÇÃO

O processo eletrolítico é relativamente simples e tem início quando um potencial elétrico é aplicado entre dois eletrodos capazes de gerar uma corrente elétrica na solução (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009). A interface entre os eletrodos e a solução iônica representa o contato e o caminho para o fluxo de elétrons, os quais são induzidos a partir do ânodo (polo positivo) e abandonam a solução pelo cátodo (polo negativo) (TICIANELLI e GONZALES, 2005). O tratamento completo compreende as seguintes etapas: i) geração de íons; ii) hidrólise dos cátions, iii) desestabilização dos contaminantes; iv) eletrólise da água, e v) flotação das impurezas (CRESPILHO e REZENDE, 2004; KOBAYASHI et al., 2006; NAJE et al., 2016).

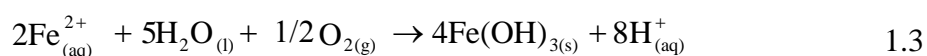
### 1.5.1. Geração de íons

O potencial elétrico aplicado inicialmente tem como função causar a corrosão do material que compõe o anodo, liberando os íons metálicos para a solução. Esse processo é conhecido como oxidação anódica e caracteriza a principal diferença para o método convencional (MOUEDHEN et al., 2008). Neste caso, é utilizada a eletricidade em detrimento aos coagulantes químicos e floculantes normalmente empregados (BUTLER et al., 2011). Logo, o material que compõe o anodo determina o coagulante desejado. Geralmente são empregados eletrodos de alumínio ou ferro, por serem os sais normalmente utilizados na coagulação convencional, além de possuírem preço acessível, ampla disponibilidade e alta eficiência (HOLT et al., 2005; VERMA et al., 2012).

Quando se utiliza eletrodos de alumínio ou ferro, os íons liberados são o  $\text{Al}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$ . Nas Equações 1.1 e 1.2 estão apresentadas as reações de oxidação do alumínio e do ferro, respectivamente (ARSLAN-ALATON et al., 2008; BARRERA-DÍAZ et al., 2012).



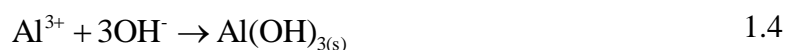
Embora o ferro seja liberado como  $\text{Fe}^{2+}$ , ele rapidamente é oxidado para  $\text{Fe}^{3+}$  pelo oxigênio dissolvido na água. A oxidação de 1,0 mol de  $\text{Fe}^{2+}$  consome 1,0 mol de  $\text{H}^{+}$  (FARREL et al., 2009; BARRERA-DIAZ et al., 2011) (Equação 1.3).



### 1.5.2. Hidrólise dos cátions

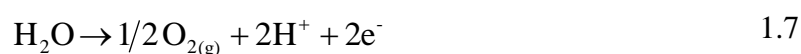
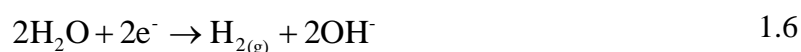
A eletrólise da água produz hidroxilas, que reagem imediatamente com os cátions livres. Os íons lixiviados do anodo iniciam o processo de desestabilização dos coloides e também são facilmente dissociados em água, formando produtos iônicos hidratados e mais efetivos, chamados de hidróxidos metálicos (AQUINO NETO et al., 2011). Após a dissociação do metal, as moléculas de água que circundam o átomo sofrem hidrólise e são substituídas por hidroxilas  $\text{OH}^{-}$ , formando novos produtos de acordo com o pH da solução. Estes hidróxidos metálicos coagulam e, em seguida, floculam e precipitam no estado sólido

(VERMA et al., 2012; CHATURVEDI, 2013). Também pode ocorrer a formação de cadeias de hidróxidos sob condições ideais de pH e dosagem de íons (CAÑIZARES et al., 2008). A reação de hidrólise do alumínio e do ferro é apresentada pelas Equações 1.4 e 1.5, respectivamente (KOBAYASHI et al., 2006; CHATURVEDI, 2013).



### 1.5.3. Eletrólise da água e formação de microbolhas

A outra grande diferença entre a eletrofloculação e o tratamento convencional é geração dos gases eletrolíticos via eletrólise da água (HARIF et al., 2012). No cátodo, ela é reduzida para hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ) (Equação 1.6), enquanto no anodo é oxidada para oxigênio gasoso ( $\text{O}_2$ ) (Equação 1.7) (CHATURVEDI, 2013). A flotação ocorre em decorrência da colisão dos sólidos com as microbolhas, que agem como um reagente químico e facilitam a ascensão dos poluentes para a superfície do reator. As microbolhas produzidas são extremamente pequenas e podem ser controladas pela tensão aplicada (PASCHOAL e TREMILIOSI, 2005; FOUAD 2014).



Todas estas etapas encontram-se resumidas esquematicamente na Figura 1.2.

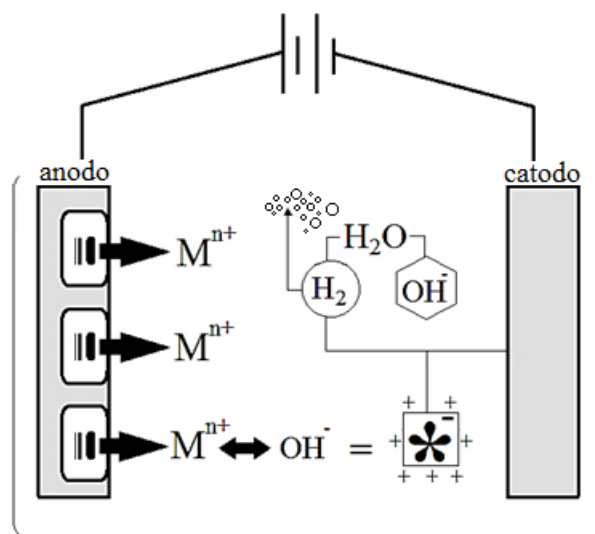


Figura 1.2. Desenho esquemático dos mecanismos envolvidos na eletrofloculação. Fonte: do autor.

## 1.6. PARÂMETROS OPERACIONAIS

A viabilidade técnica e econômica de qualquer sistema de tratamento está diretamente relacionada à quantidade de poluentes removidos e aos custos operacionais (NAJE et al., 2016). Dentre os principais parâmetros que influenciam no tratamento eletrolítico estão o pH da solução, o potencial elétrico aplicado, o material dos eletrodos e o tempo de residência no reator (BENSADOK et al., 2008). Outros fatores como a distância entre o anodo e o catodo, agitação, temperatura e condutividade da solução também podem afetar o desempenho desta técnica (CAÑIZARES et al., 2008).

### 1.6.1. pH

O efeito do pH é refletido principalmente nas reações de hidrólise sofridas pelos íons (KHALED et al., 2015). A especiação do alumínio e do ferro no ambiente aquático é bastante complexa e se refere aos diferentes estados físicos e formas químicas que estes metais podem assumir (CERQUEIRA et al., 2009). A solubilidade dos íons é indesejada para qualquer sistema de tratamento e é afetada por uma ampla variedade de parâmetros, incluindo o pH, a temperatura, a concentração de carbono orgânico dissolvido e a presença de complexos ligantes (METCALF e EDDY, 2003; CHATURVEDI, 2013). Por isso a seleção do material que compõe os eletrodos é fundamental para ajustar o reator as suas especificidades (BARRERA-DÍAZ et al., 2012). A reatividade destas espécies é objeto de inúmeros estudos e só pode ser compreendida a nível molecular com o conhecimento das suas propriedades geométricas, eletrônicas e termodinâmicas (GUIMARÃES, 2005).



### 1.6.1.1. Solubilidade do alumínio

Analisando o diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH, observa-se que diversos complexos podem ser formados (Figura 1.3). Em pH ácido o alumínio encontra-se predominantemente no estado iônico  $\text{Al}^{3+}$ . Esses cátions reagem discretamente com diversos ânions, tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e também com a sílica e a matéria orgânica. Elevando-se o pH do meio, o cátion  $\text{Al}^{3+}$  reage com os íons  $\text{OH}^-$ , formando diferentes espécies monoméricas como  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e poliméricas como  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  e  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{35}^{5+}$  (CHATURVEDI, 2013). Em valores de pH 4,5, uma concentração de 0,025 mg de Al por L de solução pode complexar aproximadamente 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de compostos orgânicos dissolvidos. Essa capacidade de assimilação aumenta conforme o pH da solução também aumenta, e o menor índice de solubilidade é atingido próximo ao pH 6. Sob condições alcalinas, no entanto, a solubilidade do alumínio aumenta e a afinidade com o material orgânico dissolvido diminui (BENSADOK et al., 2008; BARRERA-DÍAZ et al., 2012 KOBAYASHI et al., 2014).

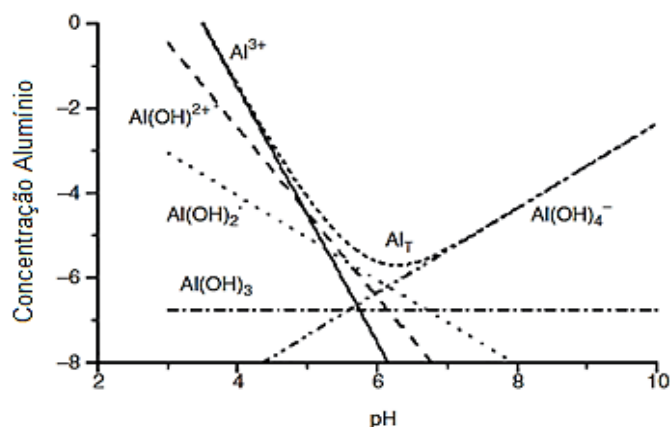


Figura 1.3. Diagrama de solubilidade do alumínio de acordo com o pH da solução. Fonte: NAJE et al., 2016.

### 1.6.1.2. Solubilidade do ferro

O ferro ocorre na forma bivalente/ferrosa ou na forma trivalente/férrica, dependendo do estado de oxidação. Em contato com a água, o ferro é submetido à hidrólise, e diferentes espécies iônicas podem coexistir em solução, incluindo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$  (GOMES et al., 2009; CHATURVEDI, 2013). Em uma escala de pH de 6 a 8, as quantidades de ferro solúvel que teoricamente podem estar presentes em

solução estão abaixo de 0,010 ppm. No entanto, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  pode exceder 100,0 ppm em pH 5, por exemplo. O grau de dissociação dos hidróxidos férricos ( $\text{Fe(OH)}_3$ ) e ferrosos  $\text{Fe(OH)}_2$  depende do mecanismo de interação com o oxigênio dissolvido e com a molécula de água (CASILLAS et al., 2007; ARSLAN-ALATON et al., 2008). A solubilidade mínima do hidróxido férrico  $\text{Fe(OH)}_3$  encontra-se próxima ao pH 7 (Figura 1.4).

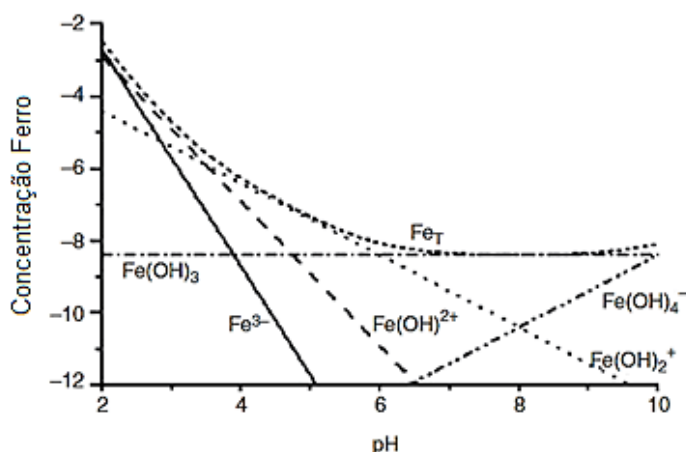


Figura 1.4. Diagrama de solubilidade do ferro em função do pH da solução. Fonte: NAJE et al., 2016.

#### 1.6.1.3. Capacidade tampão

Existe um consenso de que a eletrofloculação tende a neutralizar o pH do meio reacional (CHEN et al., 2000; KOBAYASHI et al., 2006). Esta variação depende principalmente do pH inicial. Quando o pH inicial é ácido, o pH final tende a ser superior ao inicial, enquanto que em valores de pH inicial  $\geq 8$ , o pH final tende a diminuir e ficar abaixo do inicial (MOUEDHEN et al., 2008). O aumento do pH em meio ácido é atribuído à ascensão do gás hidrogênio gerado pelo cátodo, ou seja, há diminuição de prótons ( $\text{H}^+$ ), enquanto os íons de hidróxidos ficam disponíveis (OTENIO et al., 2010; FOUAD 2014). Mesmo que estes íons sejam utilizados para formar as espécies de coagulação, ocorre a permanência de uma determinada quantidade, conduzindo ao aumento do pH. Porém, quando o meio inicial possui caráter alcalino, a produção de íons hidróxidos reduz consideravelmente, permanecendo estável. Dessa maneira, a dinâmica dos íons metálicos também oscila ao longo do tratamento (CHEN et al., 2000; DEMIRCI et al., 2015).

### 1.6.2. Tensão

A dissolução sofrida pelo anodo está diretamente relacionada à voltagem aplicada por uma fonte de energia externa (HARIF et al., 2012).. Portanto, a quantidade de íons em solução pode ser controlada automaticamente (MOUEDHEN et al., 2008). Para evitar desperdícios de eletricidade, os valores de tensão devem considerar também a natureza do efluente que se deseja tratar e o espaçamento entre os eletrodos que compõe o reator eletrolítico. Estes dois parâmetros facilitam a difusão e transporte dos íons e minimizam a importância da diferença de potencial (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

### 1.6.3. Condutividade

A condutividade contribui para o transporte iônico das cargas elétricas e facilita a mobilidade da corrente elétrica (KHALED et al., 2015). Quanto maior a condutividade, maiores são as chances de ocorrer reações que reduzam ou oxidem as substâncias presentes no efluente e menor será a resistência encontrada (DANESHVAR et al., 2004).

### 1.6.4. Espaçamento entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos traça o caminho que a corrente terá que percorrer para entrar e sair da solução. Esta condição faz com que aumente ou diminua os custos operacionais, pois uma maior diferença de potencial deverá ser aplicada para que a dissipação de energia seja superada (OZYONAR e KARAGOZOGLU, 2012). No entanto, distâncias muito curtas entre os eletrodos podem dificultar a difusão dos íons e a homogeneização do efluente (CRESPILHO e REZENDE, 2004). A formação de depósitos de matéria orgânica ou microbolhas sobre os eletrodos deve ser observada, pois pode reduzir os sítios ativos e a velocidade das reações (MOUEDHEN et al., 2008).

### 1.6.5. Agitação

A completa homogeneização do efluente influencia o desempenho dos reatores de eletrofloculação, pois facilita a floculação dos sólidos suspensos e reduz as chances de passivação ou acúmulos sobre os eletrodos (DEMIRCI et al., 2015). Geralmente são utilizadas fontes mecânicas, tais como os agitadores para prover a mistura (KOBYA et al., 2003).

#### 1.6.6. Temperatura

A elevação da temperatura é inevitável no tratamento por eletrofloculação e pode ser justificada devido à resistência do eletrodo à passagem de corrente elétrica, principalmente nos ensaios com maior tempo de eletrofloculação e valores de tensão (VERMA et al., 2012). Isso implica em um maior consumo energético e consequentemente maior custos de operação (OTENIO et al., 2010). No entanto, existem efeitos positivos relacionados a esse aumento, tais como o favorecimento da ascensão das microbolhas formadas, cinética das reações, ruptura e oxidação de compostos orgânicos e o aumento da condutividade (CHEN, 2004).

### 1.7. VANTAGENS E LIMITAÇÕES

Os benefícios de utilizar a eletrofloculação incluem a compatibilidade ambiental, margem operacional, segurança, acessibilidade, automatização, menor volume de lodo gerado, flocos maiores e estáveis, sistema compacto, uso de elétrons, elevada remoção de coloides, oxidação parcial de alguns poluentes e o fato de que a eletrofloculação pode ser convenientemente utilizada como uma alternativa descentralizada em zonas rurais ou isoladas, em conjunto com células fotovoltaicas (CRESPILHO e REZENDE, 2004; NAJE et al., 2016). As principais limitações são as manutenções periódicas dos eletrodos e o custo com energia elétrica (AVSAR et al., 2007; UKIWE et al., 2014).

## CAPÍTULO 2.

### TRATAMENTO DE EFLUENTE LÍQUIDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIO POR ELETROFLOCULAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

#### RESUMO

No presente trabalho foi estudado o processo de eletrofloculação no tratamento do efluente líquido de uma indústria de laticínio. O sistema de eletrofloculação foi realizado utilizando eletrodos de alumínio e/ou ferro, variando-se as seguintes condições experimentais: tempo de eletrólise, pH inicial do efluente e voltagem aplicada por uma fonte de energia externa. A redução da demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e pH após o tratamento foram os parâmetros analisados. As melhores condições experimentais para a redução da DQO e turbidez do efluente, utilizando eletrodos de alumínio e/ou ferro foram tensão de 5,0 V, distância entre os eletrodos de 2,0 cm, tempo de operação de 60 minutos e pH inicial igual a 5. As eficiências de redução da matéria orgânica medidas para a DQO e turbidez com eletrodos de alumínio foram de  $97,00 \pm 0,02$  e  $99,60 \pm 3,00 \times 10^{-4} \%$ , respectivamente, com pH final de 6,72. As eficiências medidas com eletrodos de ferro foram  $97,40 \pm 0,01$  e  $99,10 \pm 1,00 \times 10^{-4} \%$ , respectivamente, com pH final de 7,38. Portanto, a eletrofloculação pode ser considerada uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes provenientes das indústrias de produtos lácteos quando comparado aos métodos de tratamento convencionais. Nesse caso, a água utilizada nos processos de produção de alimentos e lavagem de equipamentos pode ser recuperada para outros fins ou apropriadamente descartada. Além disso, é possível recuperar o soro de leite para produção de suplementos alimentares. Dessa forma, o tratamento por eletrofloculação leva a uma produção de alimentos ambientalmente adequada e sustentável.

**Palavras-chave:** Eletrofloculação. Efluentes. Água. Tratamento. Laticínio. Soro.

## 2.1. INTRODUÇÃO

A atividade de industrialização do leite em derivados lácteos é responsável pela geração de efluentes com elevada carga de matéria orgânica (SARKKA et al., 2015). A presença de substâncias como lactose, polissacarídeos, substratos fermentáveis e gorduras podem comprometer o meio ambiente caso não sejam adequadamente tratadas e separadas antes da disposição final (HOLT et al., 2002; AZZOLINI e FABRO, 2013). As propriedades do efluente bruto da indústria de laticínios variam de acordo com as características dos alimentos produzidos e das tecnologias utilizadas (GERALDINO, 2014). Por exemplo, uma água residual gerada a partir do beneficiamento do leite contém valores médios para DQO próximos a 3000 mg L<sup>-1</sup> (MATOS et al., 2010). Em setores onde há a produção de queijos, este valor pode alcançar 50000 mg L<sup>-1</sup> (GAVALA et al., 1999). Enquanto os efluentes oriundos de indústria de curtume e contendo emulsão de óleo podem conter 4000 mg L<sup>-1</sup> (MURUGANTHAN et al., 2004) e 14000 mg L<sup>-1</sup> (MOSTEFA e TIR, 2004; HOSNY, 1996), respectivamente.

O tratamento dos resíduos tem sido uma grande preocupação deste segmento industrial, principalmente em relação às altas concentrações de proteínas e lipídios presentes, resultando em uma série de problemas, como pH alcalino, coloração escura, elevados valores de DQO e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (DROGUI et al., 2008). O tratamento convencional consiste na adição de insumos químicos para desestabilizar os colóides, seguido de decantadores ou flotadores para a separação das fases. No entanto, esse modelo é responsável por gerar uma poluição secundária devido à adição de contra íons indesejados na solução. O resultado é um grande volume de lodo potencialmente tóxico e sem viabilidade de reutilização (BORBA et al., 2010).

Dessa maneira, os processos eletroquímicos como a eletrofloculação tem despertado bastante interesse no tratamento de efluentes. Neste método não há a adição de agentes químicos floclantes, o que evita a formação de lodo residual (FLECK et al., 2013). A aplicação de um potencial sob dois eletrodos imersos possibilita a dissolução do polo negativo (anodo) e lixiviação dos cátions metálicos para a massa líquida. Os aditivos são substituídos por bolhas de gás H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> geradas durante a redução da molécula da água no polo positivo (catodo), possibilitando ampla reciclagem das proteínas e lipídios contidos no leite (CRESPILHO e REZENDE, 2004). O processo eletroquímico também apresenta uma eficiência superior às tecnologias comumente adotadas devido a capacidade de associar

efeitos complementares às reações de oxidação/redução, promovendo um componente mecânico ao tratamento (HARIF e ADIN, 2007).

A seleção apropriada dos parâmetros operacionais é de suma importância para aumentar a eficácia e reduzir os custos inerentes ao processo. Nesse capítulo, foi realizada a aplicação da eletrofloculação no tratamento de efluente líquido de indústria de beneficiamento de leite e derivados, utilizando como variáveis operacionais do sistema: tempo de operação, pH inicial do efluente e o potencial inicial aplicado por uma fonte de corrente contínua. A eficiência do método foi avaliada pelas medidas de turbidez, DQO e pH antes e depois de cada processo.

## **2.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.2.1. Preparo da amostra sintética**

Um efluente sintético contendo  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  de leite em pó integral foi preparado em solução aquosa. O objetivo dessa amostra foi simular o efluente encontrado na indústria de laticínios. A caracterização foi realizada determinando-se turbidez, DQO e pH.

### **2.2.2. Coleta do efluente bruto**

A coleta do efluente bruto foi realizada na estação de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios localizada na região oeste de Santa Catarina, responsável pela pasteurização do leite e produção de derivados. Após a coleta, as amostras foram acidificadas até pH 2,0 e acondicionadas em refrigerador para posterior caracterização em termos de turbidez, DQO e pH.

### **2.2.3. Medidas de turbidez, pH e temperatura**

Para ensaios de turbidez foi utilizado um turbidímetro portátil (Nephelometric Turbidity Unit, modelo TB 1000P Ms Tecnonon Special Equipaments) e os valores obtidos em NTU (Unidade Nefolométrica de Turbidez). Os valores de pH foram medidos utilizando um pHmetro de bancada (Tecnonon mPA 210) previamente calibrado com soluções tampão e com compensação automática de temperatura  $\pm 0,01$ .

#### 2.2.4. Demanda Química de Oxigênio

Os valores da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas utilizando-se o método calorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2012). Primeiramente, foram preparados os reagentes 1 e 2 de acordo com as seguintes metodologias. O reagente 1 foi preparado adicionando 10,216 g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em 500,0 mL de água deionizada. Subsequentemente, foi introduzido 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) e 33,30 g de sulfato de mercúrio (II). Completou-se o volume para 1,0 L com água deionizada. Em seguida, preparou-se o reagente 2 dissolvendo-se lentamente 5,50 g de sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) em 543,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Para a curva de calibração foram dissolvidos 0,853 g de biftalato de potássio em 1,0 L de água deionizada. Esta solução é equivalente a uma DQO de  $1000\text{ mg L}^{-1}$  de  $O_2$ . A partir da solução de biftalato de potássio foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de 200,0; 400,0; 500,0; 600,0 e  $1000,0\text{ mg L}^{-1}$ .

Para a análise de DQO, foi introduzido em um tubo de digestão 1,2 mL de reagente 1, 2,8 mL do reagente 2 e 2,0 mL de amostra. Finalmente, as alíquotas foram digeridas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  em bloco de digestor durante 2 horas e depois resfriadas até a temperatura ambiente. As medidas de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-VIS (Femto Cirrus 80 SA) com o comprimento de onda de 600 nanômetros (nm), e os valores correlacionados com a curva de calibração de biftalato de potássio.

#### 2.2.5. Reator de eletrofloculação

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados em batelada. Para isso, foi utilizado um béquer de vidro com capacidade de 600,0 mL para simulação de uma célula eletrolítica. A geometria circular do béquer favorece a inexistência de zonas ociosas. Em cada tratamento foi utilizado 500,0 mL de efluente bruto e um par de eletrodos de alumínio ou ferro conectados a uma fonte de alimentação digital (Quimis/Q-297-2) para aplicação de uma corrente contínua (CC). A conexão elétrica entre a fonte de alimentação e os eletrodos foi feita por fios de cobre isolados. Os eletrodos possuíam área geométrica de  $105\text{ cm}^2$  ( $15\text{ cm} \times 7,0\text{ cm} \times 0,1\text{ cm}$ ). A distância entre as placas dos eletrodos foi de 2,0 cm. Por último, utilizou-se um agitador magnético (Fisatom 752A) para manter a agitação de 50 rpm durante a operação eletrolítica.



### 2.2.6. Estudo das condições operacionais ideais

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados com eletrodos de alumínio e ferro e observado as variações no tempo de eletrolise (20, 40 e 60 min), pH inicial (5,0, 6,0 e 7,0) e a intensidade do potencial aplicado (4,0, 5,0 e 6,0 V). As melhores condições encontradas nos testes com a solução sintética foram empregadas no tratamento do efluente real de laticínios.

### 2.2.7. Procedimento experimental

Utilizou-se ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajustar o pH inicial do efluente. Foram adicionados 500,0 mL de amostra na célula eletrolítica, com os eletrodos dispostos verticalmente e conectados à fonte de energia externa, dando início aos respectivos tratamentos. Após o tempo específico de eletrofloculação, o sistema foi desligado por 60 minutos até a separação das fases. Ao final do processo, uma alíquota do líquido tratado era coletada na parte mediana da célula e caracterizada, determinando-se os valores de turbidez, DQO e pH.

A eficiência do processo foi avaliada através da comparação entre os parâmetros encontrados antes e depois. A Equação 2.1 representa o cálculo utilizado.

$$E = \frac{Eb - Et}{Eb} \times 100 \quad 2.1$$

Onde:

E é a eficiência do tratamento (%);

Eb é o parâmetro do efluente bruto; e

Et é o parâmetro do efluente tratado.

### 2.2.8. Análise de variância

A análise de variância (ANOVA) foi realizada utilizando-se o teste de Tukey (teste-t) em um nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. Caracterização das amostras sintéticas e reais

Na Tabela 2.1 são apresentados os resultados da caracterização físico-química da amostra sintética e real do efluente de laticínio. Os valores médios de DQO, turbidez e pH para o efluente sintético foram  $8302,9 \pm 83,2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $2195 \pm 0,5 \text{ NTU}$  e  $6,89 \pm 0,005$ , respectivamente. Enquanto para o efluente real foram de  $4682,7 \pm 16,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $1126 \pm 0,5 \text{ NTU}$  e  $10,2 \pm 0,010$ . Estes dados foram comparados com o estabelecido pelas legislações estaduais do Rio Grande do Sul e Santa Catarina e a nível federal pela resolução do Conama para lançamento de efluentes e encontram-se acima do permitido para o descarte, indicando a necessidade de tratamento (CONSEMA, 2006; SANTA CATARINA, 2009; BRASIL, 2011).

Tabela 2.1. Caracterização da DQO, turbidez e pH das amostras de efluente bruto e sintético de laticínio e os valores de referência estabelecidos pelas regulamentações brasileiras.

Referência	DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	Turbidez (NTU)	pH
Efluente de laticínio	$4682,7 \pm 16,8$	$1126 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,010$
Efluente sintético	$8302,9 \pm 83,2$	$2195 \pm 0,5$	$6,89 \pm 0,005$
CONSEMA 128/06	150*	#	6 a 9
CONAMA 430/11	#	$\leq 100$	5 a 9
LEI 14.675	#	#	6 a 9

#não há parâmetro de referência; \*vazão  $\geq 10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ .

### 2.3.2. Efeito do tempo de contato

Na Figura 2.1a-c são mostrados os resultados de DQO, turbidez e o pH final em função do tempo operacional de eletrofloculação, utilizando eletrodos de alumínio ou ferro. Foi observada uma diminuição de aproximadamente 74,70 % ( $8302,9$  para  $2101,61 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) nos valores de DQO após 60 minutos de eletrofloculação utilizando tanto eletrodos de alumínio ou ferro (Figura 2.1a). Uma possível justificativa para a baixa eficiência de remoção está vinculada a presença de lactose, um carboidrato bastante solúvel em água. Quando ocorrem concentrações elevadas de lactose, a transferência de elétrons entre os eletrodos e a solução é prejudicada e demanda mais energia de ativação. Entretanto, o efluente bruto de laticínio normalmente possui baixas quantidades de lactose dissolvida, logo, a alternativa seria diminuir a carga orgânica da amostra sintética (TICIANELLI e GONZALES, 2005).

Para a remoção da turbidez foram observados perfis semelhantes em ambas às curvas de clarificação. Os valores de turbidez decresceram cerca de 97,54 % (2195 para 53,9 NTU) e 99,18% (2195 para 18 NTU) quando foram empregados eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente (Figura 2.1b). Os valores de turbidez ficaram abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 2011), indicando que o tratamento eletrolítico pode ser empregado no efluente bruto de laticínio. Kushwaha et al. (2010) encontraram resultados semelhantes empregando efluente lácteo sintético, com respectivas remoções de 70 % para DQO e 99,8 % para a turbidez.

Os valores de pH sofreram um aumento relacionado ao tempo de eletrofloculação (Figura 2.1c). Isto acontece porque houve diminuição da concentração de íons hidrogênio ( $H^+$ ) no meio aquoso, ocorrendo formação de hidroxilas ( $OH^-$ ) (ANGELIS et al., 1998). Por meio destes resultados é possível inferir que um tempo de 60 minutos de eletrofloculação é suficiente para reduzir a DQO e a turbidez da amostra de laboratório, mantendo o pH do efluente em um valor apropriado para o descarte.

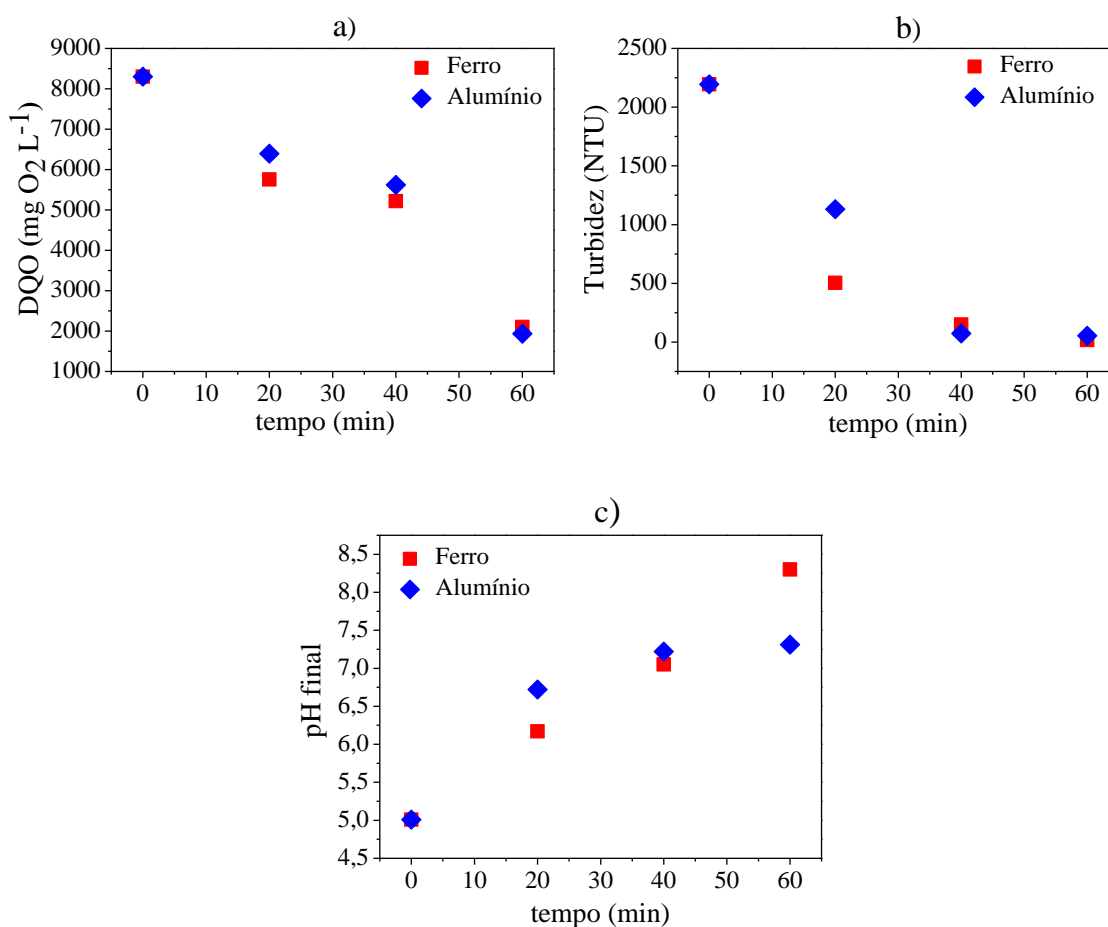


Figura 2.1. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função do tempo de eletrofloculação para o efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; distância entre os eletrodos de 2,0 cm; intensidade do potencial elétrico de 5,0 V e agitação magnética de 50 rpm.

### 2.3.3. Efeito do pH inicial

A Figura 2.2a-c apresenta os resultados de DQO, turbidez e pH em função do pH inicial da amostra sintética nos testes de eletrofloculação com eletrodos de alumínio e ferro.

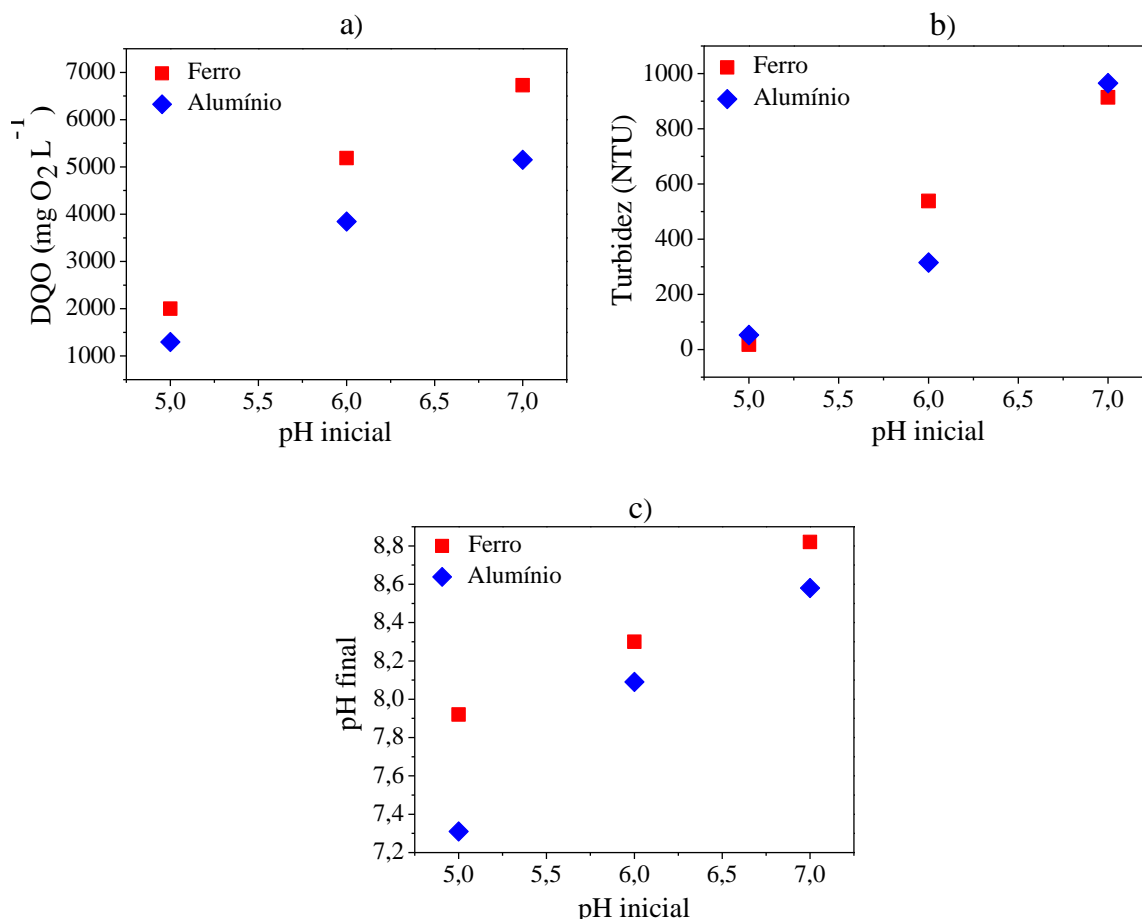


Figura 2.2. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função do pH inicial do efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: intensidade do potencial elétrico de 5,0 V; 60 minutos de eletrofloculação, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm.

Houve aumentos significativos nos valores de DQO, turbidez e pH conforme o pH da solução também foi aumentado (Figura 2.2), independente do eletrodo. Em pH 5,0, no entanto, a eficiência na diminuição da DQO foi de 74,28 e 75,90 % com eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente (Figura 2.2a). Para a turbidez, a diminuição foi de 98 % para ambos os eletrodos (Figura 2.2b). Esse comportamento pode estar associado ao ponto isoelétrico de proteínas presentes em solução, o qual é definido como uma estreita faixa de pH onde as cargas positivas e negativas se anulam, ocorrendo então a floculação. No caso do efluente lácteo, as proteínas costumam se aglomerar próximas ao pH 4,6 (COUTO et al., 2004). Ainda, em valores de pH ácido a oxidação dos eletrodos é maior, liberando maior quantidade de íons

$\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Ambos os íons são essenciais para neutralizar cargas, adsorver partículas e precipitar os poluentes da massa líquida (CASILLAS et al., 2007).

Na Figura 2.2c é mostrado o comportamento do pH antes e depois de cada ensaio. Para ambos os eletrodos o pH final foi maior que o pH inicial. No entanto, nos testes com o eletrodo de ferro essa diferença foi mais acentuada. Esses resultados são atribuídos ao consumo dos íons  $\text{H}^+$  e aumento dos íons  $\text{OH}^-$ . O hidrogênio gasoso ajuda a transportar os poluentes até a superfície, enquanto as hidroxilas se unem aos metais para dar origem aos hidróxidos metálicos (GENDEL e LAHAV, 2010). Portanto, o controle do pH da solução também significa o controle da performance eletrolítica, e o valor de pH definido para continuidade dos estudos foi de 5,0.

#### 2.3.4. Efeito do potencial elétrico

Pela Figura 2.3a-c pode-se observar os valores de DQO, turbidez e pH final em função da intensidade de potencial aplicada na célula eletrolítica (4 – 6V). É possível observar que o incremento na tensão resultou em maiores eficiências de remoção de DQO (Figura 2.3a) e turbidez (Figura 2.3b), sendo os melhores valores obtidos com um potencial de 6,0 V, independente do eletrodo. Este fato acontece porque com o aumento da voltagem há maior probabilidade dos eletrodos sofrerem oxidação, liberarem íons para a solução e ocorrer a formação dos seguintes hidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (HOSNY, 1996). Essas espécies são responsáveis por remover as impurezas do efluente por decantação e flotação (AQUINO NETO et al., 2011). O pH final da solução ficou mais alcalino conforme a tensão na célula aumentou e isso pode estar atribuído ao aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  em virtude da eletrólise da molécula de água (Figura 2.3c), como já foi observado em outros trabalhos (GERALDINO, 2014). O pH final do eletrodo de ferro é sempre maior que o alumínio pois a oxidação de 1,0 mol de  $\text{Fe}^{2+}$  consome 1,0 mol de  $\text{H}^+$  (FARREL et al., 2009).

De modo geral, foi observado que o aumento na voltagem aplicada melhorou a eficiência de remoção da matéria orgânica. No entanto, valores maiores de potencial são desnecessários uma vez que as características físico-químicas do efluente já se encontram dentro do limite permitido e o custo do tratamento aumentaria. Com foco na obtenção de um menor consumo de energia e adequação ambiental, optou-se por fixar a voltagem em 5,0 V para os testes subsequentes.

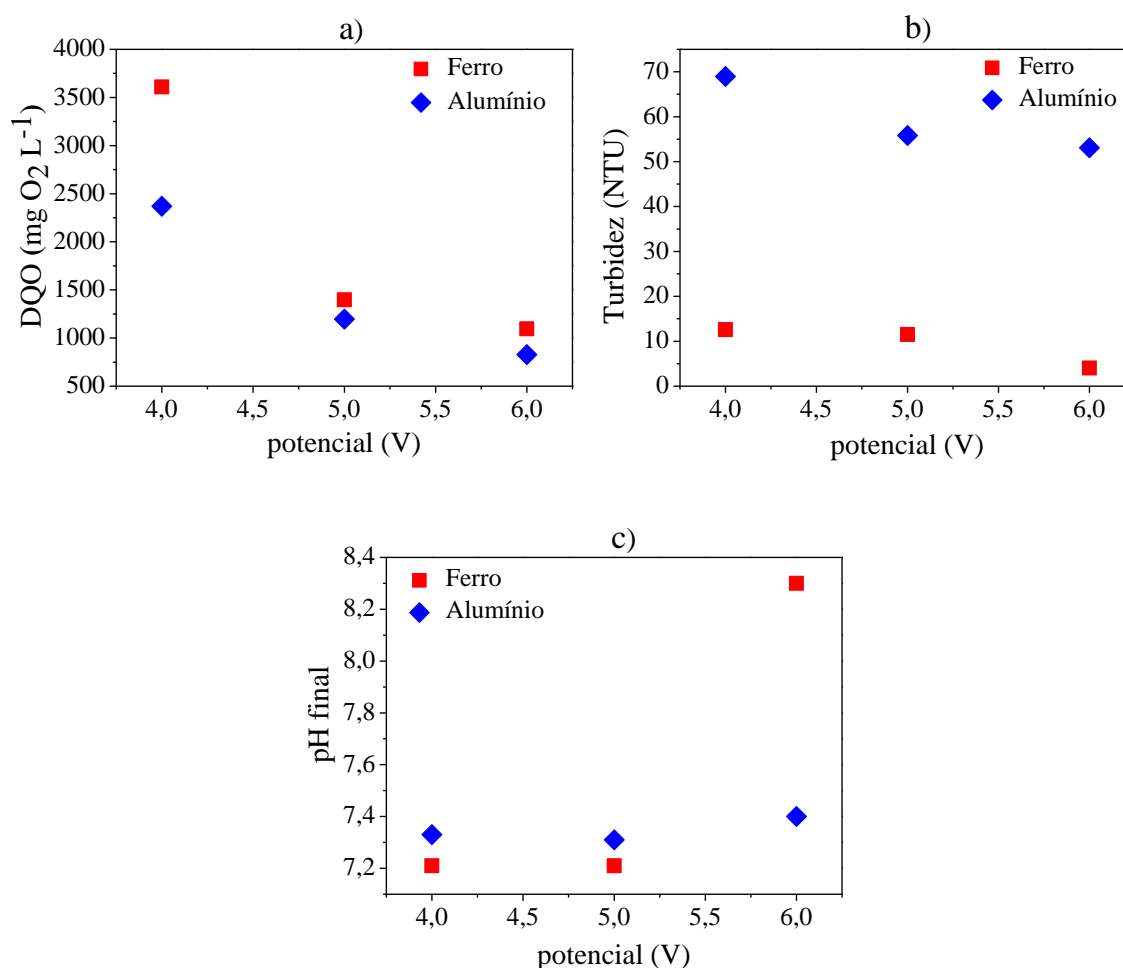


Figura 2.3. Comportamento da DQO (a), turbidez (b) e pH final (c) em função da intensidade de potencial elétrico aplicado para o efluente sintético de laticínio. Parâmetros experimentais: distância entre os eletrodos de 2,0 cm; 60 minutos de eletrofloculação; pH inicial 5,0 e agitação de 50 rpm.

### 2.3.5. Eletrofloculação do efluente bruto

Na Tabela 2.2 estão apresentados os resultados da eletrofloculação aplicada ao efluente real de laticínio, utilizando eletrodos de alumínio e ferro sob as condições experimentais de pH inicial 5,0, potencial aplicado de 5,0 V, tempo de eletrofloculação de 60 minutos, agitação magnética de 50 rpm e distância entre os eletrodos de 2,0 cm. Os valores de DQO, turbidez e pH diferiram estatisticamente entre os dois conjuntos de eletrodos, conforme demonstrado pelo teste-t em um nível de significância de 95 %.

Tabela 2.2. Valores de turbidez, DQO, pH e temperatura após a eletrofloculação sob as condições operacionais otimizadas.

Condições	Turbidez (NTU)	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	pH final	Temperatura (° C)
<b>Alumínio</b>				
pH = 5,0				
potencial = 5,0V	4,11 ± 0,005 <sup>b</sup>	140,70 ± 1,42 <sup>a</sup>	6,72 ± 0,004 <sup>b</sup>	26,50 ± 0,20
tempo = 60 min				
Eficiência (%)	99,60 ± 3,0 × 10 <sup>-4a</sup>	97,00 ± 0,02 <sup>b</sup>		
<b>Ferro</b>				
pH = 5,0				
potencial = 5,0V	9,98 ± 0,005 <sup>a</sup>	122,10 ± 1,21 <sup>b</sup>	7,38 ± 0,005 <sup>a</sup>	27,00 ± 0,22
tempo = 60 min				
Eficiência (%)	99,10 ± 1,00 × 10 <sup>-4a</sup>	97,40 ± 0,01 <sup>a</sup>		

Parâmetros experimentais: distância entre os eletrodos de 2 cm e agitação magnética de 50 rpm.

Na Figura 2.4a-b estão apresentadas a amostra sintética (a) e o efluente real (b) provenientes de indústria de laticínio antes de passar pelo tratamento por eletrofloculação, enquanto na Figura 2.4c-d são observados os efluentes tratados sob as melhores condições encontradas para o eletrodo de ferro (c) e alumínio (d). Utilizando eletrodos de ferro, foi observado um leve escurecimento da solução nos primeiros 20 minutos de tratamento, progredindo para tons amarelados e por fim a separação das fases aos 60 minutos. Com os eletrodos de alumínio, no entanto, não foi observado qualquer alteração de cor do sólido remanescente. Neste caso, os flocos de soro de leite recuperados podem ser reutilizados na produção de suplementos alimentares tanto para seres humanos quanto para animais após devidamente testados.

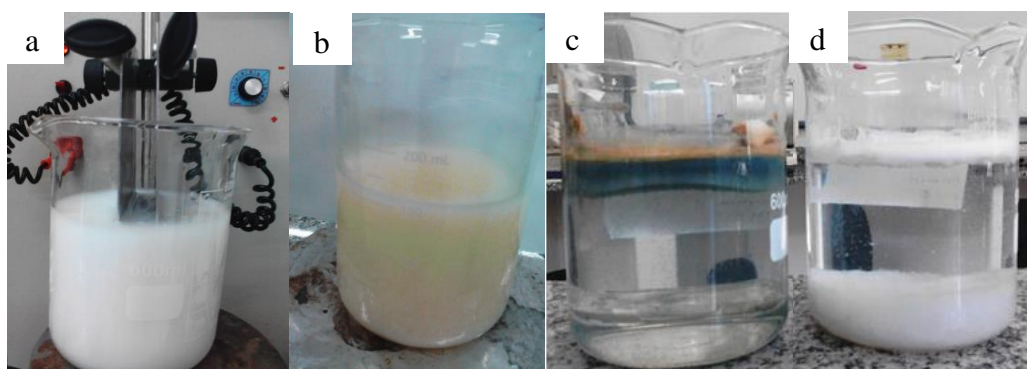


Figura 2.4. Amostra do efluente sintético (a) e real de laticínio (b) e após a eletrofloculação com eletrodos de ferro (c) e alumínio (d). Parâmetros experimentais: potencial elétrico de 5,0 V; pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm.

## 2.4. CONCLUSÃO

Comparando os processos realizados com diferentes eletrodos observou-se que os eletrodos de alumínio produziram flocos mais leves e menos sedimentáveis, deixando os resíduos com melhor aspecto visual, enquanto a utilização de eletrodos de ferro formou flocos mais pesados e sedimentáveis, porém com maior cor aparente.

Através dos resultados foi possível concluir que a redução dos valores de DQO e turbidez foram superiores a 90 % utilizando tanto eletrodos de alumínio quanto de ferro. A maior remoção da turbidez foi obtida utilizando eletrodos de alumínio, enquanto a maior redução de DQO foi observada com eletrodos de ferro. No entanto, as diferenças percentuais não ultrapassaram 5 % no total. O valor da temperatura inicial do efluente foi de aproximadamente  $24,0 \pm 0,20$  °C e os valores finais ficaram em média de  $27,0 \pm 0,20$  °C. Todos os valores encontram-se dentro do previsto nas legislações ambientais consideradas.

Desta forma, é possível afirmar que o efluente de laticínio pode ser eficientemente tratado por eletrofloculação e disposto em corpo hídrico sem causar problemas ambientais. Além disso, é possível realizar uma produção de alimentos de forma mais sustentável e proporcionar a valoração dos resíduos recuperados.



### **CAPÍTULO 3.**

#### **TRATAMENTO DE CHORUME POR ELETROFLOCULAÇÃO UTILIZANDO ELETRODOS DE ALUMÍNIO E FERRO**

##### **RESUMO**

O objetivo do presente capítulo foi estudar a eletrofloculação na depuração do lixiviado de chorume proveniente de um antigo lixão desativado. Para isso utilizaram-se eletrodos de alumínio e ferro e foram variadas as condições de pH inicial (5 – 7), tempo de eletrofloculação (20 – 60 min) e potencial elétrico (4 – 6 V). O volume de amostra utilizado em cada ensaio foi de 500,0 mL e as respostas investigadas foram a redução da turbidez, cor, demanda química de oxigênio (DQO) e pH final para cada sistema de eletrodo. As maiores remoções aconteceram nos testes utilizando eletrodos de alumínio sob as condições de pH inicial igual a 5,0; potencial elétrico de 6,0 V, tempo de eletrofloculação de 60 minutos, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm, as quais resultaram em eficiências de  $91,69 \pm 0,90$ ,  $80,16 \pm 0,59$  e  $74,74 \pm 0,75$  % para remoção da turbidez, cor e DQO, respectivamente. Verificou-se um aumento no valor do pH de  $5,00 \pm 0,01$  para  $6,90 \pm 0,01$ . Para os eletrodos de ferro as maiores remoções ocorreram em pH inicial igual a 6,0; potencial elétrico de 6,0 V, tempo de eletrofloculação de 60 minutos, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm. Sob essas condições verificou-se remoções de  $86,58 \pm 1,56$  % para turbidez,  $70,09 \pm 1,44$  % para a cor e  $55,69 \pm 4,70$  % para a DQO, com pH final medido de  $8,30 \pm 0,01$ . O processo mostrou-se eficiente para o tratamento do chorume quando comparado à coagulação/floculação química devido ao menor volume de lodo potencialmente tóxico gerado. Porém, deve ser sucedido de um pós-tratamento para remoção da carga orgânica ou sólidos remanescentes.

**Palavras-chave:** Chorume. Lixiviado. Aterro. Eletrofloculação. Meio Ambiente.

### 3.1. INTRODUÇÃO

A deposição de resíduos a céu aberto ainda é uma prática comum em países emergente. No Brasil, existem inúmeros aterros controlados ou "lixões", como são popularmente conhecidos, em funcionamento (RODRIGUES, 2007). Nesses locais, os resíduos são dispostos sem nenhum critério de engenharia e acabam contribuindo para a proliferação de vetores e geração de passivos ambientais (ORESCANIN et al., 2012). A periculosidade e o respectivo grau de impacto dependem do material que é depositado e do tempo de exploração do aterro (KJELDSEN et al., 2002; BADERNA, 2011).

O chorume é o principal subproduto de um aterro/lixão e têm como características o aspecto viscoso, de coloração escura e odor desagradável, gerado a partir de processos físico-químicos e decomposição predominantemente anaeróbica da matéria orgânica (PRIMO et al., 2008). Quando somado à precipitação pluviométrica sobre a massa de lixo, adquire uma série de características que dão origem ao lixiviado (PRIMO et al., 2008). Alguns fatores como a natureza dos resíduos dispostos, granulometria, umidade, clima, características do solo e da microbiota acabam causando variações na dinâmica do lixiviado (BRKANAC et al., 2014).

Geralmente, um líquido desse tipo é caracterizado devido aos elevados teores de compostos parcialmente biodegradados e dissolvidos, em suspensão e microrganismos (ILHAN et al., 2008). A matéria orgânica dissolvida inclui compostos húmicos e fúlvicos, aminas, proteínas, açúcares e compostos xenobióticos (RODRIGUES FILHO, 2007). Os macro componentes da fração inorgânica são compostos por cálcio (Ca), magnésio (Mg), cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Essas frações são geralmente expressas em termos de DQO e podem variar de 800 a 10000  $\text{mg L}^{-1}$  (BIDONE, 2008; ORESCANIN et al., 2012; BRKANAC et al., 2014).

Devido à complexidade de amostras de chorume, ainda não há uma metodologia de tratamento definida e com eficiência comprovada (RENOU et al., 2008). Processos físico-químicos, biológicos, por adsorção e oxidação já foram testados e demonstraram pouca eficiência ou custos excessivos (ILHAN et al., 2008; DENG e ENGLEHARDT, 2007). A eletrofloculação, no entanto, é descrita como uma técnica simples e aplicável em diversas matrizes industriais (UKIWE et al., 2014). O uso da eletrofloculação no tratamento do chorume é justificado por admitir vazões e cargas orgânicas flutuantes, gerar menor volume de lodo, promover a oxidação parcial dos poluentes e a oxigenação do efluente tratado via eletrólise da molécula de água (ALINSAFI et al., 2005; TEZCAN UN e ODUNCU, 2014; BRKANAC et al., 2014).

Após a aplicação de um potencial elétrico, um fluxo de elétrons é induzido na solução e faz com que o coagulante seja gerado *in situ* por oxidação eletrolítica do anodo (BUTLER et al., 2011). A transformação da energia elétrica em energia química possibilita que outros fenômenos ocorram, tais como a eletrólise da água e geração de gases eletrolíticos (FOUAD, 2014). A capacidade de associar efeitos complementares às reações de oxidação/redução proporciona um componente mecânico ao tratamento por eletrofloculação (CERQUEIRA et al., 2009).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência de um reator eletrolítico no tratamento do lixiviado de chorume de um antigo lixão desativado da cidade de Lages – SC. Foi investigado o efeito das principais variáveis operacionais que impulsionam o desempenho da técnica, sendo estas o pH inicial do efluente, o potencial aplicado e o tempo de eletrofloculação na célula eletrolítica. Foram utilizados eletrodos de alumínio e de ferro e monitorado o comportamento destes na remoção da turbidez, cor, DQO e variações do pH final do chorume.

## **3.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.2.1. Coleta das amostras**

O lixiviado utilizado neste trabalho foi coletado em um aterro desativado no município de Lages/SC, localizado nas margens da rodovia BR-282, sob as coordenadas geográficas 27°46'15,38''Sul e 50°15'10,92''Oeste. O local possui 48000 m<sup>2</sup> de área e a deposição de resíduos domiciliar e industrial foi iniciada no ano de 1986 e encerrada em 2005. As amostras de chorume foram coletadas em um dreno de concreto, por onde o lixiviado oriundo da massa de lixo flui livremente, infiltrando no perfil do solo e contaminando a rede de drenagem.

### **3.2.2. Metodologias analíticas**

Todas as análises seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). As leituras foram realizadas em triplicata, e foram utilizados os valores médios. As amostras foram homogeneizadas e transferidas para cubas de vidro, utilizando-se como padrão a água destilada. As amostras que ultrapassaram o limite de leitura foram diluídas em água deionizada.

### 3.2.3. pH e condutividade

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um aparelho digital portátil (Tecnopon mPA 210) previamente calibrado. Enquanto para a condutividade foi utilizado um condutivímetro digital (WTW modelo LF 191). O equipamento foi calibrado usando como padrão uma solução de KCl. Os valores iniciais de pH do efluente foram ajustados empregando soluções alcalinas e ácidas de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente.

#### 3.2.3.1. Turbidez e cor aparente

As determinações de turbidez e cor aparente foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de bancada UV-VIS (Spectroquant NOVA 60A - Merck Millipore) e os valores médios foram medidos em termos de NTU e mg Pt L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 3.2.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As medidas de Demanda Química de Oxigênio foram realizadas através do método calorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2012). Inicialmente foi preparado o reagente 1, sendo 10,216 g de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dissolvido em 500,0 mL de água deionizada. Subsequentemente, foi introduzido 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 33,30 g de sulfato de mercúrio (II). Esta mistura foi transferida para um balão volumétrico de 1,0 L e preenchido com água deionizada. Em seguida, preparou-se o reagente 2 dissolvendo-se lentamente 5,50 g de sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em 543,5 mL de ácido sulfúrico.

Para preparar a curva de calibração foi dissolvido 0,8535 g de biftalato de potássio em 1,0 L de água deionizada. Esta solução é equivalente a uma DQO de 1000 mg L<sup>-1</sup> em demanda de oxigênio. A partir da solução de biftalato de potássio foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de 200, 400, 500, 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. Para a análise, foram introduzidos num tubo de digestão 1,2 mL de reagente 1; 2,8 mL do reagente 2 e 2,0 mL do analito. Finalmente, as alíquotas foram digeridas a 150 °C num bloco de digestor durante 2 horas e depois resfriadas até a temperatura ambiente. As medições foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (SPECTROQUANT NOVA 60A - Merck Millipore) em comprimento de onda de 600 nm.

### 3.2.4. Reator de eletrofloculação

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados em batelada. Utilizou-se um béquer de vidro com capacidade de 600,0 mL para reprodução da célula eletrolítica. A geometria circular do béquer favorece a inexistência de zonas ociosas. Em cada tratamento foi utilizado 500,0 mL de efluente e um par de eletrodos de alumínio ou ferro conectados a uma fonte de alimentação digital (Nadal/EQ030). A conexão entre a fonte de alimentação e os eletrodos foi realizada por fios de cobre isolados. Os eletrodos possuíam dimensões na ordem de 15 cm x 7,0 cm x 0,1 cm e 105 cm<sup>2</sup> de área. A distância entre as placas foi de 2,0 cm. Por último, utilizou-se um agitador magnético (Stirrer/OP-951) em velocidade de 50 rpm durante a operação eletrolítica.

### 3.2.5. Estudo das condições operacionais

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados com eletrodos de alumínio e ferro e monitorado o efeito das variações no tempo de eletrofloculação (20, 40 e 60 min), pH inicial (5, 6 e 7) e intensidade do potencial elétrico aplicado (4, 5 e 6 V).

### 3.2.6. Procedimento experimental

Utilizou-se ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajustar o pH inicial do chorume. Logo após, foram adicionados 500,0 mL da amostra na célula eletrolítica, com os eletrodos dispostos verticalmente e conectados à fonte de energia externa, dando início aos respectivos tratamentos. Após o tempo específico de eletrofloculação, o sistema foi desligado por 60 minutos até a separação das fases. Ao final do processo, uma alíquota do líquido tratado era coletada na parte mediana da célula e caracterizada, determinando-se os valores de turbidez, cor, DQO e pH.

A eficiência do processo foi avaliada através da comparação entre os parâmetros encontrados antes e depois. A Equação 3.1 representa o cálculo utilizado.

$$E = \frac{Eb - Et}{Eb} \times 100 \quad 3.1$$

Onde:

E é a eficiência do tratamento (%);

Eb é o efluente bruto e

Et é o efluente tratado.

### 3.2.7. Análise da variância

A análise de variância (ANOVA) foi realizada utilizando-se o teste de Tukey em um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

## 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1. Caracterização do lixiviado de chorume

O resultado da caracterização físico-química do chorume é apresentado na Tabela 3.1. Os valores de cor, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO) excederam os limites permitidos pela legislação brasileira para o lançamento de efluentes em corpos hídricos e são indicativos da grande quantidade de compostos dissolvidos e solúveis no lixiviado (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009; CONSEMA, 2006). Quanto maior o teor de sólidos no efluente maior o impacto ambiental causado nos processos de oxigenação e fotossíntese em ambientes aquáticos, indicando a necessidade de tratamento antes da sua disposição final (CALIJURI e CUNHA, 2013).

Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos do lixiviado de chorume comparados com a legislação brasileira para o lançamento em corpos hídricos.

Parâmetro	Unidade	Valor	CONAMA 430/11	LEI 14.675	CONSEMA 128/06
Turbidez	NTU	$104,33 \pm 4,11$	40**	#	50
Cor	mg Pt L <sup>-1</sup>	$459,53 \pm 14,28$	$\leq 75$ **	#	#
DQO	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	$1529,70 \pm 37,54$	#	#	150*
pH	-	$8,08 \pm 0,08$	5 - 9	6 - 9	6 - 9
Temperatura	° C	$20,7 \pm 0,1$	<40	<40	<40
Condutividade	µS/cm	$5,7 \pm 5,2$	#	#	#

#sem parâmetros; \*taxa de fluxo  $\geq 10.000$  m<sup>3</sup>/dia; \*\*água doce classe I

As características do chorume podem variar bastante de acordo com a estação do ano e o estágio de mineralização dos resíduos (BADERNA, 2011). O valor de pH alcalino ( $8,08 \pm 0,08$ ) indica que o aterro/lixão está em fase metanogênica, ou seja, onde ocorre a estabilização dos produtos de fermentação ácida, formação de metano (CH<sub>4</sub>), ácidos orgânicos e água (GIORDANO et al., 2011). Além disso, os ácidos húmicos e fúlvicos são formados pela decomposição química e biológica incompleta de restos de animais e vegetais e são os principais responsáveis pela cor do lixiviado ( $459,53 \pm 14,28$  mg Pt L<sup>-1</sup>) (RODRIGUES FILHO, 2007). A turbidez ( $104,33 \pm 4,11$  NTU) é uma redução na transparência da água

causada pela presença de materiais em suspensão e varia de acordo com a precipitação pluviométrica e o arraste de materiais finos das camadas de cobertura do solo (EL-FADEL et al., 2002). A concentração da DQO encontra-se em declínio ( $1529,70 \pm 37,54 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) pois já faz 10 anos que o local desse lixão foi desativado. Os aterros novos em estágio acidogênico podem conter valores de DQO acima de  $10000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (RENOU et al., 2008).

### 3.3.2. Efeito do tempo de eletrofloculação

O efeito do tempo de eletrofloculação foi investigado no intervalo de 20 a 60 minutos, com os valores de pH inicial igual a 5,0 e potencial elétrico de 5,0 V, ambos fixados. Pela Figura 3.1a-d observa-se os resultados obtidos para a redução da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) após a eletrofloculação do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro.

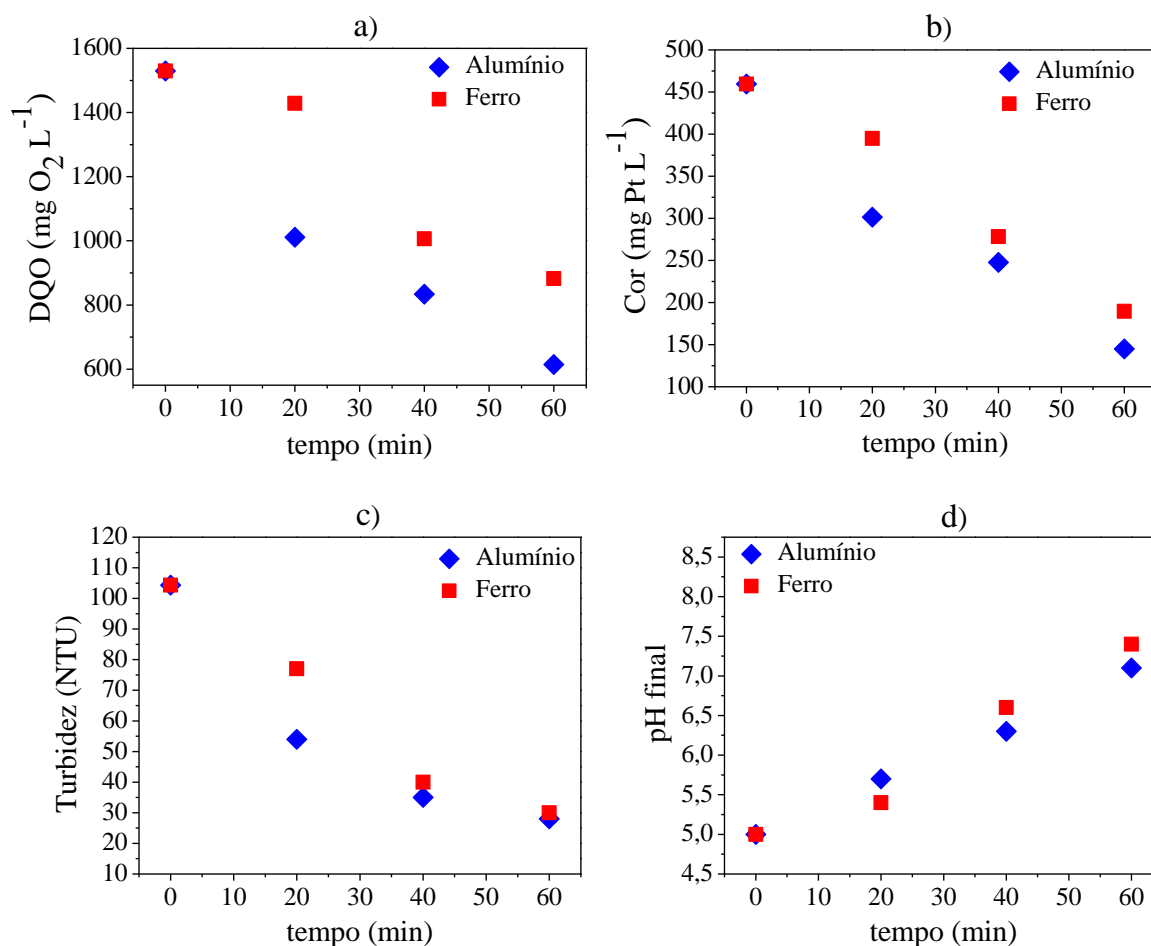


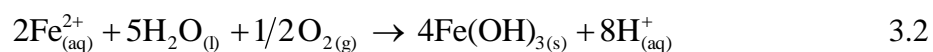
Figura 3.1. Resultados das variações no tempo de eletrofloculação em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; distância entre os eletrodos de 2,0 cm, potencial aplicado de 5,0 V e agitação magnética de 50 rpm.

As maiores reduções na concentração de sólidos ocorreram após 60 minutos de tratamento para ambos os eletrodos. Empregando-se o alumínio, as eficiências encontradas

foram 59,84 % para a DQO (1529,70 para 614,37 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 68,49 % para a cor (459,53 para 144,80 mg Pt L<sup>-1</sup>) e 73,16 % para a turbidez (104,33 para 28 NTU), respectivamente. Enquanto os eletrodos de ferro foram responsáveis por diminuições na ordem de 42,32 % para a DQO (1529,70 para 882,35 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 58,75 % para a cor (459,53 para 189,60 mg Pt L<sup>-1</sup>) e 71,25 % para a turbidez (104,33 para 30 NTU).

A necessidade de longos tempos operacionais está condicionada à oxidação dos eletrodos e liberação de íons suficientes na massa líquida. Todo esse processo demanda uma quantidade empírica de tempo para que os cátions sofram hidrólise e formem os hidróxidos de Al(OH)<sub>3</sub> ou Fe(OH)<sub>3</sub> (NAJE et al., 2016). Além disso, a eletrofloculação age preferencialmente na desestabilização dos compostos de maior peso molecular como os coloides e os ácidos húmicos, permanecendo em solução os ácidos fúlvicos (MCBEAN et al., 1995; RENOUE et al., 2008). Os ácidos húmicos englobam partículas que possuem massas moleculares acima de 2000 Daltons, enquanto os ácidos fúlvicos encontram-se na faixa de 200 a 2000 Daltons (RODRIGUES FILHO, 2007). A maior parte de toda a DQO é refratária e representada pela presença dessas substâncias, que por sua vez são produtos da degradação da lignina (TEZCAN UN e ODUNCU, 2014). Substâncias refratárias possuem alta estabilidade química e isso dificulta a sua remoção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Outro aspecto importante a ser observado foi a baixa eficiência dos eletrodos de ferro nos primeiros 20 minutos, equiparando-se ao alumínio apenas aos 40 minutos de tratamento. Uma provável justificativa para isso é de que o ferro seja liberado inicialmente como Fe<sup>2+</sup> e sofra oxidação pelo O<sub>2</sub> dissolvido na água para Fe<sup>3+</sup> (Equação 3.2). Só a partir disso tem início as reações de hidrólise citadas acima (ARSLAN-ALATON et al., 2008; CLIFFORD et al., 2009).



Constatou-se um aumento relativo do pH final à medida que o tempo de eletrólise também aumentou, para ambos os eletrodos (Figura 3.1d). É comum que isso aconteça, pois a eletrofloculação tende a elevar o pH da solução tratada (CHEN et al., 2000; KOBAYASHI et al., 2006). O aumento do pH é atribuído à eletrólise da molécula de água, de modo que os íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) ficam disponíveis na solução, enquanto os prótons (H<sup>+</sup>) emergem para superfície como hidrogênio gasoso. Mesmo que estes íons sejam utilizados para formar as



espécies de coagulação, ocorre a permanência de certa quantidade, conduzindo a elevação do pH (OTENIO et al., 2010).

### 3.3.3. Efeito do potencial elétrico

Em busca de maiores eficiências foi dado início aos testes com intensidade de potencial variando entre 4 a 6 V, enquanto o tempo de eletrofloculação foi mantido em 60 minutos e o pH inicial em 5,0. Na Figura 3.2a-d são apresentados os valores de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) das amostras de chorume quando submetidas às situações propostas.

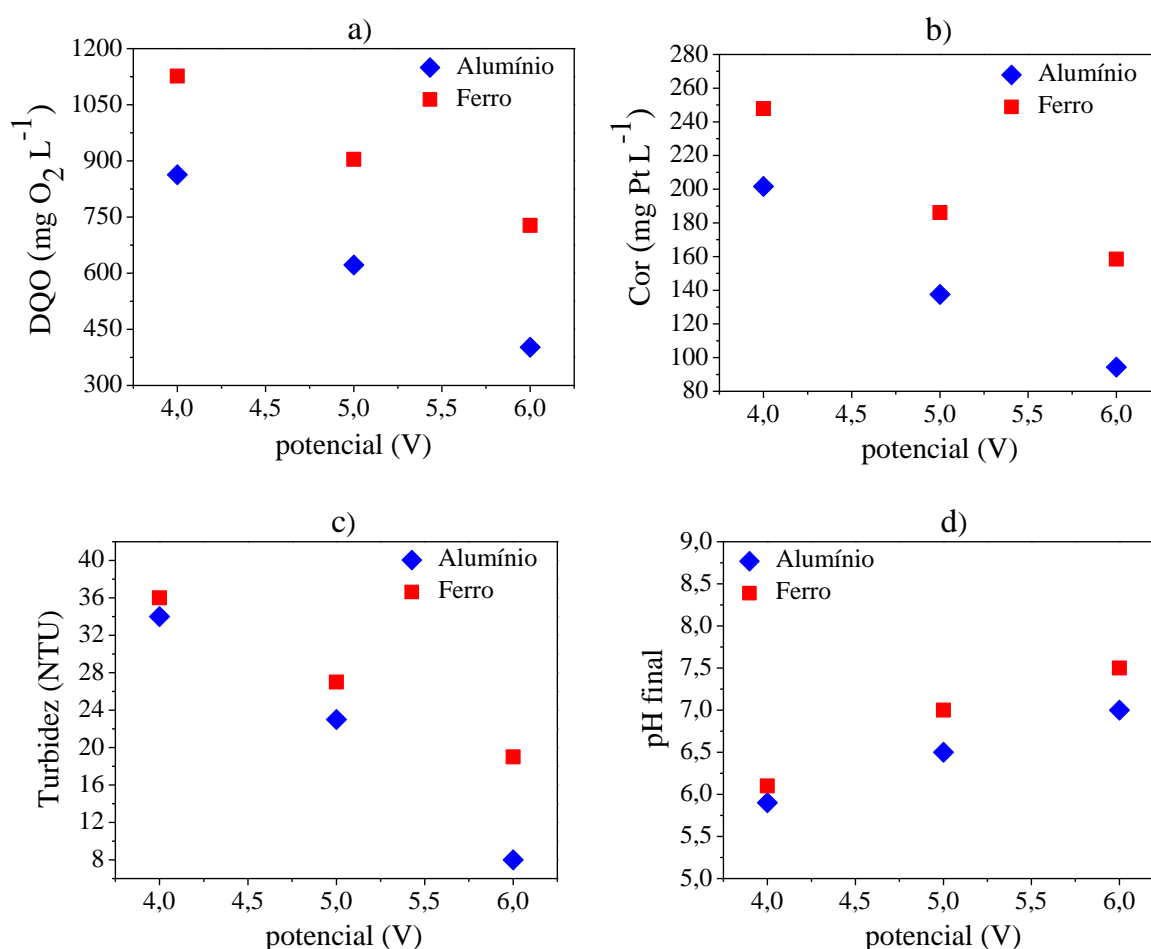


Figura 3.2. Resultados das variações no potencial elétrico em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm.

Verificou-se para ambos os eletrodos que o aumento da tensão de 5,0 para 6,0 V favoreceu a remoção da carga orgânica do chorume. Para os eletrodos de alumínio, esse aumento foi mais significativo e apresentou rendimentos de até 35,34 % para DQO (621,93 para 402,11 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 31,42 % para a cor (137,55 para 94,33 mg Pt L<sup>-1</sup>) e 65,22 % para a

turbidez (23 para 8 NTU). O mesmo foi observado utilizando eletrodos de ferro, elevando-se a taxa de remoção até 19,52 % para a DQO (904,35 para 727,80 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 14,85 % para a cor (186,14 para 158,50 mg Pt L<sup>-1</sup>) e 29,63 % para a turbidez (27 para 19 NTU). Por outro lado, a diminuição do potencial para 4,0 V provocou quedas na eficiência de remoção para ambos os eletrodos. A partir disso, entende-se que a neutralização dos ácidos orgânicos depende do rompimento da forte barreira que os mantém em repulsão.

A adição de maior quantidade de cátions Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> ajuda a aumentar a concentração destes metais na camada difusa e na camada fixa das partículas coloidais, aumentando também o grau de neutralização da camada de formação primária, responsável campo elétrico negativo (CHATURVEDI, 2013). Outros fenômenos atribuídos ao aumento do fluxo de elétrons são a ruptura e oxidação parcial de compostos orgânicos, o incremento na taxa de microbolhas e na cinética das reações envolvidas (OZYONAR e KARAGOZOGLU, 2012).

O pH final também foi maior em decorrência da voltagem aplicada (Figura 3.2d). Este fato pode estar relacionado ao aumento das reações de eletrólise da molécula da água e consequentemente maior concentração de íons OH<sup>-</sup> em solução. O pH final do eletrodo de ferro foi maior que do alumínio, pois a oxidação de 1,0 mol de Fe<sup>2+</sup> consome 1,0 mol de H<sup>+</sup> (Equação 3.3) (FARREL et al., 2009).



#### 3.3.4. Efeito do pH inicial do efluente

O desempenho da eletrofloculação também foi monitorado em função do pH inicial variando entre 5,0 e 7,0 para os eletrodos de alumínio e ferro (Figura 3.3a-d). As demais variáveis foram mantidas em 60 minutos de eletrólise e 6,0 V de tensão. Nos testes com eletrodos de alumínio verificou-se que as maiores eficiências foram inversamente proporcionais ao aumento do pH inicial, ou seja, partindo-se de um pH 5,0, foram encontradas as melhores remoções de 74,93 % da DQO (1529,70 para 383,50 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 76,14 % da cor (459,53 para 109,66 mg Pt L<sup>-1</sup>), 92,33 % da turbidez (104,33 para 8 NTU), sendo o pH final igual a 6,9. À medida que o pH da solução inicial foi aumentado, houve reduções na eficiência do tratamento. Diferentemente do alumínio, os eletrodos de ferro apresentaram as melhores eficiências em pH inicial igual a 6,0, sendo estas de 60,24 % para a DQO (1529,70 para 608,10 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), 70,96 % para a cor (459,53 para 133,48 mg Pt L<sup>-1</sup>), 87,54 % para a turbidez (104,33 para 13 NTU), com pH final de 8,3.

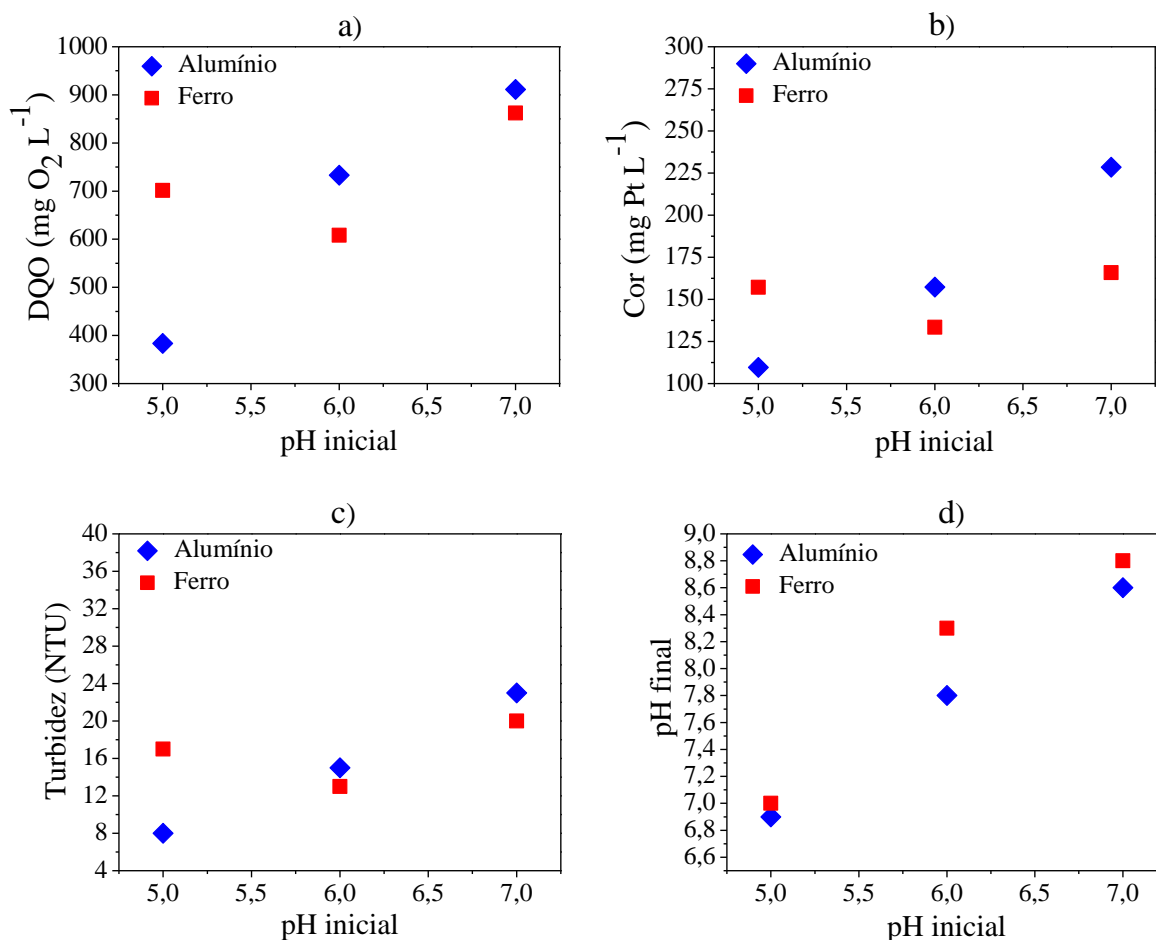
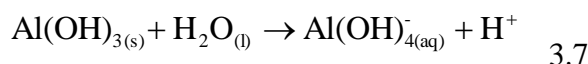
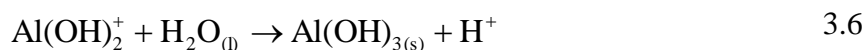
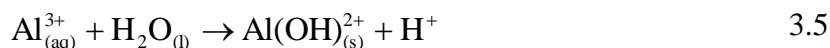


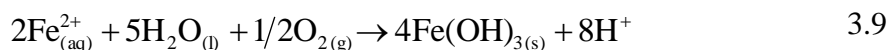
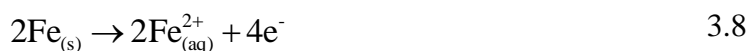
Figura 3.3. Resultados das variações no pH inicial em função das remoções de DQO (a), cor (b), turbidez (c) e pH final (d) do chorume utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Parâmetros experimentais: potencial elétrico aplicado de 6,0 V; tempo de eletrofloculação de 60 minutos; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm.

Estes resultados podem ser explicados de acordo com a especiação do alumínio em ambiente aquático (CHEN, 2004; BARRERA-DÍAZ et al., 2011; NAJE et al., 2016). Em meios ácidos, as espécies de  $\text{Al}^{3+}$  ligam-se às espécies aniônicas de maior peso molecular, neutralizando a sua carga em um processo lento de clarificação, denominado precipitação (Equação 3.4). À medida que o pH da solução vai aumentando – via eletrólise da água – os cátions mononucleares  $\text{Al}^{3+}$  começam a se combinar com o oxigênio dissolvido para formar espécies polinucleares (Equação 3.5 – 3.6). Essa capacidade de assimilação aumenta conforme o pH da solução também aumenta, e o menor índice de solubilidade é atingido próximo ao pH 6,0. Este mecanismo é chamado de adsorção, onde as substâncias orgânicas são retidas em precipitados de hidróxidos amorfos com solubilidade mínima e grande área superficial, podendo absorver até mesmo compostos solúveis (GENGEC et al., 2012). Sob condições alcalinas, no entanto, a solubilidade do alumínio aumenta e a afinidade com o

material orgânico diminui (Equação 3.7) (BENSADOK et al., 2008; BARRERA-DÍAZ et al., 2012; KOBYA et al., 2014).



A dissolução eletrolítica do ferro é muito mais complexa e existe um consenso de que os cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  admitem faixas mais abrangentes de pH e o menor índice de solubilidade encontra-se em meios neutros (ARSLAN-ALATON et al., 2008; CHATURVEDI, 2013) (Equação 3.8 – 3.9), enquanto o alumínio é mais eficaz em soluções ácidas (KOBYA et al., 2003; BENSADOK et al., 2008; LI et al., 2011).



### 3.3.5. Eletrofloculação do chorume nas condições propostas

Na Tabela 3.2 estão apresentados os resultados da eletrofloculação aplicada ao chorume nas melhores condições encontradas para os eletrodos de alumínio e de ferro. Foi realizado o teste-t, obtendo-se resultados para valores de  $p < 0,05$  no comparativo entre as médias de cada eletrodo.

Tabela 3.2. Valores de turbidez, cor, DQO e pH final após a eletrofloculação sob as condições operacionais propostas.

Condições	Turbidez (NTU)	Cor (mg Pt L <sup>-1</sup> )	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	pH final
<b>Alumínio</b>				
pH = 5,0				
potencial = 6V	8,67 ± 0,94 <sup>a</sup>	91,13 ± 2,72 <sup>a</sup>	386,37 ± 11,46 <sup>a</sup>	6,90 ± 0,01 <sup>a</sup>
tempo = 60 min				
Eficiência (%)	91,69 ± 0,90 <sup>a</sup>	80,16 ± 0,59 <sup>a</sup>	74,74 ± 0,75 <sup>a</sup>	
<b>Ferro</b>				
pH = 6,0				
potencial = 6V	14,00 ± 1,63 <sup>b</sup>	137,4 ± 6,61 <sup>b</sup>	611,1 ± 22,87 <sup>b</sup>	8,30 ± 0,01 <sup>b</sup>
tempo = 60 min				

Eficiência (%)	$86,58 \pm 1,56^b$	$70,09 \pm 1,44^b$	$55,69 \pm 4,72^b$
----------------	--------------------	--------------------	--------------------

As partículas responsáveis pela turbidez foram eficientemente removidas por apresentarem baixa relação área superficial/volume e os valores medidos para o pH final também estão dentro do permitido pela legislação (BRASIL, 2011). A maior dificuldade consistiu na separação das moléculas muito pequenas, íons dissolvidos e compostos solúveis, responsáveis pela cor e DQO, respectivamente. A DQO é o parâmetro mais importante por tornar possível a medida da quantidade de matéria oxidável (biodegradável ou não) até a sua estabilização em dióxido de carbono e água, e representou as menores eficiências observadas. Isso pode estar associado à concentração remanescente de ácidos húmicos e fúlvicos, além de compostos contendo nitrogênio e enxofre, responsáveis pela cor amarelada da solução tratada (RENOU et al., 2008). Chiang et al. (1995) recomendam a remoção da amônia antes da utilização do processo eletrolítico para que a eficiência do tratamento seja favorecida. A utilização de maiores tempos de detenção e intensidade de potencial elétrico também deve ser considerada. De acordo com a literatura, para a melhor depuração do lixiviado é fundamental que hajam espécies de coagulação suficientes (INAN et al., 2004), pouca DQO solúvel (SONG et al., 2004) e longos tempos de operação (GOLDER et al., 2005).

Rodrigues (2007) afirma que o percentual de remoção de DQO obtido pela coagulação química convencional é geralmente baixo (entre 10 a 25 %) para lixiviados novos e moderado (entre 50 a 65 %) para lixiviados antigos. Enquanto Tatsi et al. (2003) recomenda a sucessão de um pós-tratamento biológico para a completa estabilização da matéria orgânica. Ilhan et al. (2008) investigaram a eficiência da eletrofloculação na remoção da DQO de aterro sanitário em Istanbul – Turquia e reportaram eficiências semelhantes, sendo estas de 56 % para os eletrodos de alumínio e 35 % para os eletrodos de ferro, durante 30 minutos de operação. Pelas Figuras 3.4 e 3.5 são observadas as diferenças visuais no tratamento do chorume com alumínio e ferro. Utilizando eletrodos de alumínio (Figura 3.4) foi possível observar que o tratamento evoluiu para um aspecto esbranquiçado, houve eletrólise dos sólidos finos e formação de espuma superficial (b-c), passando ao agrupamento em flocos maiores (d) até a separação das fases (e).

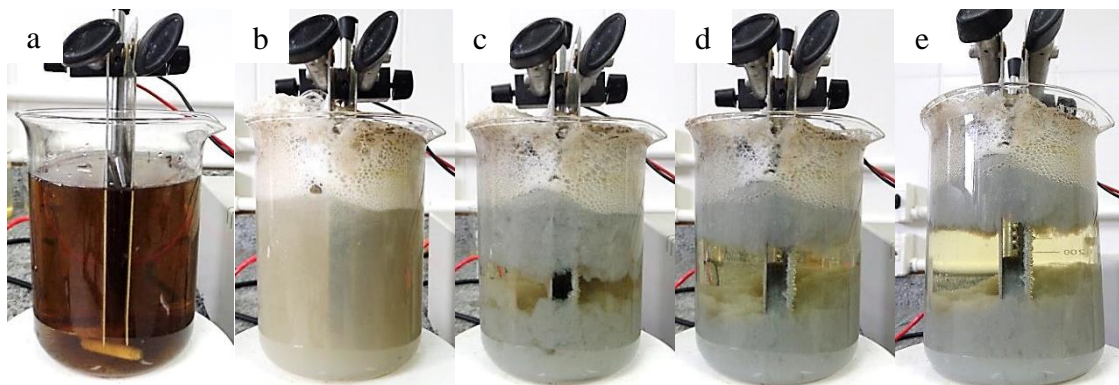


Figura 3.4. Evolução do tratamento do chorume por eletrofloculação utilizando eletrodos de alumínio. Parâmetros experimentais: potencial elétrico 6,0 V; pH inicial 5,0; tempo de eletrofloculação de 60 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm.

O tratamento do chorume com eletrodos de ferro (Figura 3.5) apresentou diferenças perceptivas. Houve menor formação de espuma (b), o tratamento evoluiu para uma tonalidade escura (c), com flocos maiores e mais pesados, que permaneceram por maior tempo em suspensão para enfim decantar (e).

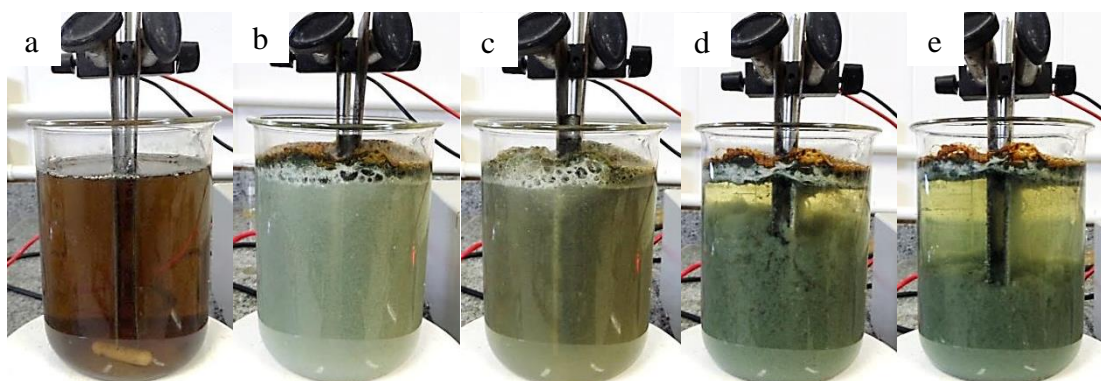


Figura 3.5. Evolução do tratamento do chorume por eletrofloculação utilizando eletrodos de ferro. Parâmetros experimentais: potencial elétrico 6,0 V; pH inicial 6,0; tempo de eletrofloculação de 60 min; distância entre os eletrodos de 2 cm e agitação de 50 rpm.

### 3.4. CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho foi verificado que o chorume proveniente deste lixão desativado encontra-se em estado avançado de estabilização e, mesmo assim, apresentou complexa tratabilidade.

O uso dos eletrodos de alumínio resultou em maiores remoções dos poluentes do que o uso dos eletrodos de ferro. O ferro transfere um maior número de íons para a solução e eles produzem um maior volume de lodo. Por outro lado, o ferro também mostrou maior margem de operação, possui menor preço de mercado e menor potencial poluidor.

A principal diferença observada entre o comportamento dos eletrodos foi de que os flocos produzidos pelo alumínio são menores e possuem baixa densidade, portanto, tendem a flotar e permanecer na superfície do reator, enquanto os eletrodos de ferro produzem flocos mais densos que permanecem entre o meio e o fundo do reator por mais tempo, conferindo aspecto turvo a amostra tratada.

Os parâmetros turbidez e pH ao final do processo enquadraram-se nas legislações ambientais para ambos os eletrodos, enquanto a cor e a DQO ainda não estão em conformidade com os limites de lançamento, sendo necessário que o efluente tratado passe por mais uma etapa ou sejam aplicados maiores tempos de operação e potencial elétrico.

Com base nisto, sugere-se o emprego de algum tratamento complementar, tanto primário (*in plant*) para remoção da amônia e do enxofre, como de polimento (*end-of-pipe*) para a remoção da carga orgânica remanescente. O uso de filtros de areia ou lagoas de tratamento é uma alternativa econômica e eficiente para adequar as características aos padrões de lançamento.

Por fim, os objetivos traçados neste estudo foram alcançados e através dos resultados obtidos conclui-se que a eletrofloculação pode ser considerada mais eficiente e menos impactante frente ao método convencional de tratar lixiviados de aterro.

## CAPÍTULO 4.

### TRATAMENTO DE EFLUENTE DE PAPEL TISSUE POR ELETROFLOCULAÇÃO E O REAPROVEITAMENTO DA ÁGUA E DAS FIBRAS DE CELULOSE.

#### RESUMO

O termo tissue diz respeito aos produtos utilizados para higiene pessoal e limpeza doméstica, que possuem baixa gramatura e alta absorção de líquidos. No decorrer da sua produção, são utilizadas dezenas de aditivos químicos e gerados elevados volumes de água residuária. O objetivo deste trabalho foi utilizar um planejamento fatorial  $2^3$  para otimização dos principais parâmetros operacionais que influenciam na eficiência da eletrofloculação, visando o fechamento do circuito hídrico e a recuperação das fibras de celulose. Para isso, foram utilizados eletrodos de alumínio e ferro, sob as condições de pH inicial (4,31 – 7,68), potencial elétrico (3,31 – 6,68) e tempo de eletrofloculação (19,77 – 70,22) e monitorados as reduções nos valores de turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) do efluente de papel tissue. A magnitude de cada variável independente e suas interações, bem como os termos significativos ao nível de confiança de 95 % foram confirmadas por análise de variância (ANOVA) e utilizados nos modelos matemáticos. As melhores condições experimentais para a redução da turbidez e DQO com eletrodos de alumínio foram pH igual a 5,0; potencial elétrico de 5,0 V, tempo de eletrofloculação de 50 minutos, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm, resultando em eficiências de  $96,56 \pm 0,56$  e  $92,14 \pm 0,34$  %, respectivamente. O consumo de energia elétrica sob essas condições foi de aproximadamente  $8,30 \text{ kWh m}^{-3}$  e a massa consumida do anodo de  $0,56 \text{ g L}^{-1}$ . Para os eletrodos de ferro, os valores propostos foram pH inicial igual a 6,0; potencial elétrico de 5,0 V, tempo de eletrofloculação de 50 minutos, distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação magnética de 50 rpm. Sob essas condições, as eficiências foram de  $92,89 \pm 0,32$  % para turbidez e  $90,76 \pm 0,34$  % para a DQO. O consumo de energia elétrica estimado para as condições propostas foi de  $8,30 \text{ kWh m}^{-3}$  e a massa consumida de  $1,74 \text{ g L}^{-1}$ . Através desses resultados pode-se concluir que a eletrofloculação é uma técnica que pode ser empregada com segurança no tratamento de efluentes de papel tissue, permitindo um amplo reaproveitamento da água e das fibras de celulose em um único reator.

**Palavras chave:** Reator. Eletrólise. Fibra. Efluente. Indústria. Tratamento. Reuso.



#### 4.1. INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose converte as matérias primas fibrosas presentes na madeira em uma polpa de celulose utilizada para a fabricação de diversos produtos de necessidades básicas, dentre eles o papel tissue (TERRAZAS et al., 2010). O termo "*tissue*" descreve os papéis de baixa gramatura ( $10 \text{ g m}^{-2}$  a  $50 \text{ g m}^{-2}$ ) e alta absorção de líquidos, geralmente destinados para fins sanitários, tais como lenços, guardanapos, toalhas de papel e papel higiênico. O papel higiênico, especificamente, representa 76 % do mercado de papel tissue no mundo (BRACELPA, 2016).

Os materiais normalmente utilizados na produção do papel tissue são aparas recicladas, pastas de alto rendimento, bagaço de cana e celulose (ALEXANDRE, 2012). A máquina responsável pela fabricação do papel opera com uma mistura na proporção de 90 % de celulose de fibra curta e 10 % de fibra reciclada. O processo tem início a partir do momento em que a celulose é desagregada e as impurezas grossas são removidas do tanque de mistura. Em sequência, são dosados os aditivos para garantir a qualidade do produto final, tais como alvejantes, dispersantes, agentes de resistência e antiaderentes. O tanque da máquina recebe o fluxo de massa e confere a gramatura relacionada às propriedades do papel, para então dar início ao processo de centrifugação. Os papéis que são aceitos seguem para o embalo, enquanto os rejeitos são descartados para o canal de efluentes (ALEXANDRE, 2012).

A água é o principal insumo utilizado para abastecer o ciclo de produção do papel tissue e faz com que a implantação de circuitos fechados seja uma operação de importância econômica e ambiental (FERREIRA, 2006). No entanto, o fechamento de circuitos provoca o enriquecimento da água com partículas finas (fragmento de fibras), compostos químicos, condutividade e microrganismos. Para viabilizar o reuso, algumas condições devem ser atendidas, como a diminuição da matéria orgânica (carboidratos, lignina, fibras de celulose, ácidos graxos) e inorgânica (caulim, carbonatos, aditivos, resinas), representados na forma de turbidez e DQO (MISHRA et al., 2006). Estes compostos possuem características que podem causar o entupimento da máquina e afetar a qualidade do produto, além de ameaçar os processos fotossintéticos no leito dos rios quando dispostos inadequadamente (ZAIED e BELLAKHAL, 2009).

Os métodos convencionais usados para o tratamento da “água branca” provenientes dos processos de produção de papel tissue são baseados em processos físico-químicos, seguidos pelo tratamento biológico, e tem como objetivo concentrar o maior volume possível de sólidos, que ao final, são separadas dos rejeitos e retornam como matéria prima para a cadeia

produtiva. Para isso, são utilizados equipamentos de grande porte, tais como: filtros de areia, filtros a disco, microflotadores por lamelas e decantadores (UGURLU et al., 2008). Também são adicionados sais metálicos e polímeros químicos como agentes de coagulação e floculação. Esses procedimentos, no entanto, podem não ser tão eficientes na recuperação das fibras, além de gerar maior volume de lodo e afetar o balanço iônico, causando desequilíbrios ambientais (CRESPILHO e REZENDE, 2004; HARIF et al., 2012).

A eletrofloculação surge como uma alternativa ao tratamento desse efluente, pois é uma técnica automatizada que utiliza a eletricidade em detrimento aos produtos químicos para a geração do coagulante (BUTLER et al., 2011). Além disso, possibilita a remoção das fibras pela superfície do reator. O tratamento acontece em células eletrolíticas, onde os eletrodos ficam parcialmente submersos na solução. Após a aplicação de um potencial elétrico ocorre a oxidação do anodo (polo positivo) onde é liberada uma quantidade de metal para o meio líquido. Simultaneamente, a molécula de água sofre eletrólise e os íons  $H^+$  são reduzidos para gás hidrogênio no catodo (polo negativo) (TICIANELLI e GONZALES, 2005). A partir disso, tem-se início à hidrólise dos cátions, formação dos coagulantes e flotação dos flocos. Em função do baixo tempo de detenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de reatores compactos e eficientes. Diante disso, a perspectiva é de que a eletrofloculação ganhe cada vez mais espaço e viabilize a reciclagem de água e resíduos (HARIF e ADIN, 2007; KHALED et al., 2015).

O objetivo no presente capítulo foi estudar a eficiência da eletrofloculação no tratamento de efluente proveniente da produção de papel tissue utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Assim, foi aplicado um planejamento fatorial  $2^3$  com repetição no ponto central para otimizar as variáveis independentes, pH inicial do efluente ( $x_1$ ), potencial elétrico aplicado ( $x_2$ ) e o tempo de eletrólise ( $x_3$ ). A eficiência do tratamento foi avaliada pelas respostas de turbidez e DQO do efluente após os ensaios. Também foi calculado o custo com energia elétrica e a quantidade teórica de metal oxidada.

## **4.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.2.1. Coleta das amostras**

As amostras de efluente utilizadas neste trabalho foram obtidas de uma indústria de papel localizada no estado de Santa Catarina – Brasil. As coletas foram realizadas após a saída da máquina de papel e armazenadas em quatro frascos de polietileno de 5 litros cada,

sob temperatura ambiente. Os testes de eletrofloculação tiveram início no mesmo dia da coleta.

#### 4.2.2. Metodologias analíticas

Todas as análises seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). As amostras foram homogeneizadas e transferidas para as cubas de vidro, utilizando-se como padrão a água destilada. As amostras que ultrapassaram o limite de leitura foram diluídas em água deionizada.

##### 4.2.2.1. Turbidez e condutividade

As determinações de turbidez foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de bancada UV-VIS (Spectroquant NOVA 60A - Merck Millipore), em comprimento de onda de 455 nm e os valores médios foram medidos em termos de NTU. As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um pHmetro digital portátil (Tecnopon mPA 210) previamente calibrado. A condutividade foi medida utilizando um condutivímetro digital (WTW modelo LF 191). O equipamento foi calibrado usando uma solução de KCl padrão. Os valores iniciais de pH do efluente foram ajustados empregando soluções alcalinas e ácidas de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente.

##### 4.2.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As medidas de DQO foram realizadas utilizando um método calorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2012). Inicialmente foi preparado o reagente 1, sendo 10,216 g de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dissolvidos em 500,0 mL de água deionizada. Subsequentemente, foram introduzidos 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 33,30 g de sulfato de mercúrio (II). Esta mistura foi transferida para um balão volumétrico de 1,0 L e preenchido com água deionizada. Em seguida, preparou-se o reagente 2 dissolvendo lentamente 5,50 g de sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em 543,5 mL de ácido sulfúrico. Para preparar a curva de calibração foram dissolvidos 0,8535 g de biftalato de potássio em 1,0 L de água deionizada. Esta solução é equivalente a uma DQO de 1000 mg L<sup>-1</sup> em demanda de oxigênio. A partir da solução de biftalato de potássio foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de 200,0; 400,0; 500,0; 600,0 e 1000,0 mg L<sup>-1</sup>.

A amostra foi preparada introduzindo 1,2 mL de reagente 1; 2,8 mL do reagente 2 e 2,0 mL do analito em um tubo de ensaio. Essas soluções foram digeridas a 150 °C num bloco de digestor por 2 horas e depois resfriadas até a temperatura ambiente. As medidas de DQO

foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Spectroquant NOVA 60A - Merck Millipore) em comprimento de onda a 600 nm.

#### 4.2.3. Reator de eletrofloculação

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados em batelada. Utilizou-se um béquer de vidro para reprodução da célula eletrolítica. A geometria circular do béquer favore a inexistência de zonas ociosas. Em cada tratamento foi utilizado 500,0 mL de efluente bruto e um par de eletrodos de alumínio ou ferro conectados a uma fonte de alimentação digital (Nadal/EQ030), com saída de 0 a 30 V de tensão e corrente contínua de 0 a 5 amperes. A conexão entre a fonte de alimentação e os eletrodos foi realizada por fios de cobre isolados. Os eletrodos possuíam dimensões na ordem de 15 cm x 7,0 cm x 0,1 cm e 105 cm<sup>2</sup> de área. A distância entre as placas foi de 2,0 cm. Por último, utilizou-se um agitador magnético (Stirrer/OP-951) em velocidade de 50 rpm durante a operação eletrolítica.

A intensidade da corrente elétrica foi medida com um amperímetro digital portátil (Instrutemp ITVA – 1000) com o intuito de determinar o custo energético do tratamento e a quantidade de metal dissolvido dos anodos.

#### 4.2.4. Procedimento experimental

Utilizou-se ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajustar o pH inicial do efluente. Logo após, foram adicionados 500,0 ml da amostra na célula eletrolítica e os eletrodos dispostos verticalmente, dando início aos respectivos tratamentos. Após o tempo específico de eletrofloculação, o sistema foi desligado por 60 minutos até a separação das fases. Ao final do processo, uma alíquota do efluente tratado era coletada na parte mediana da célula e caracterizada, determinando-se os valores de turbidez e DQO. Antes do início de outro teste os eletrodos eram lavados com água para remoção de qualquer resíduo remanescente.

A eficiência do processo foi avaliada através da comparação entre os parâmetros encontrados antes e depois de cada processo. A Equação 4.1 representa o cálculo utilizado.

$$E = \frac{E_b - E_t}{E_b} \times 100 \quad 4.1$$

Onde:

E é a eficiência do tratamento (%);

Eb é o efluente bruto e

Et é o efluente tratado.

#### 4.2.5. Otimização do sistema

Foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR com três fatores e cinco níveis, sendo:  $x_1$  = pH inicial;  $x_2$  = potencial elétrico aplicado (V) e  $x_3$  = tempo de eletrofloculação (minutos), em níveis codificados (Tabela 4.1). O valor de  $\alpha$  foi definido em função do número de variáveis independentes ( $n=3$ ) (BARROS NETO et al., 2003) (Equação 4.2).

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = 1,68 \quad 4.2$$

As faixas de variação entre os limites inferior e superior de cada variável foram estabelecidas a partir de dados da literatura e estudos preliminares, considerando o volume de efluente tratado e a área superficial dos eletrodos (DROGUI et al., 2008; KOPARAL et al., 2008).

Tabela 4.1. Variáveis independentes com os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental.

Tabela 4.1: Variáveis independentes com os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental.						
Fatores	Variáveis	Valores codificados				
		$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
		Valores reais				
$x_1$	pH inicial	4,31	5	6	7	7,68
$x_2$	potencial (V)	3,31	4	5	6	6,68
$x_3$	tempo (min)	19,77	30	45	60	70,22

O planejamento experimental consistiu em 18 ensaios e os valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 4.2. Os oito primeiros ensaios referem-se ao planejamento fatorial  $2^3$ , com níveis +1 e -1. Os outros seis ensaios consideram os pontos axiais " $\pm\alpha$ ", e por fim são adicionados quatro replicatas no ponto central "0", cuja função foi avaliar o erro experimental.

Os resultados das variáveis dependentes (%) foram tratados com a metodologia de superfície resposta (MSR), e a análise de variância (ANOVA) foi aplicada para testar a

adequação dos modelos. A validação de cada modelo foi realizada através do teste F de Fisher e pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sob o intervalo de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ) (BARROS NETO et al., 2003).

Tabela 4.2. Delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^3$ , com três variáveis independentes, quatro repetições no ponto central (C) e seis pontos axiais para remoção dos poluentes responsáveis pela turbidez e DQO do efluente bruto de papel tissue.

Ensaio	Condições experimentais		
	$x_1$ pH inicial	$x_2$ Potencial (Volts)	$x_3$ Tempo (minutos)
1	-1 (5)	-1 (4)	-1 (30)
2	-1 (5)	-1 (4)	+1 (60)
3	-1 (5)	+1 (6)	-1 (30)
4	-1 (5)	+1 (6)	+1 (60)
5	+1 (7)	-1 (4)	-1 (30)
6	+1 (7)	-1 (4)	+1 (60)
7	+1 (7)	+1 (6)	-1 (30)
8	+1 (7)	+1 (6)	+1 (60)
9	-1.68 (4,31)	0 (5)	0 (45)
10	+ 1.68 (7,68)	0 (5)	0 (45)
11	0 (6)	-1.68 (3,31)	0 (45)
12	0 (6)	+1.68 (6,68)	0 (45)
13	0 (6)	0 (5)	-1.68 (19,77)
14	0 (6)	0 (5)	+1.68 (70,22)
15 (PC)	0 (6)	0 (5)	0 (45)
16 (PC)	0 (6)	0 (5)	0 (45)
17 (PC)	0 (6)	0 (5)	0 (45)
18 (PC)	0 (6)	0 (5)	0 (45)

Utilizou-se uma equação polinomial de segunda ordem para descrever o comportamento das variáveis independentes em função das variáveis dependentes. Onde Y é a função resposta, enquanto  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes de regressão ( $\beta_0$  é o termo constante,  $\beta_i$  refere-se ao termo linear,  $\beta_{ii}$  é o termo quadrático,  $\beta_{ij}$  é o coeficiente linear das interações) e  $\varepsilon$  refere-se ao erro aleatório (Equação 4.3).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad 4.3$$

Para a análise estatística e plotagem dos gráficos foi utilizado o programa Statistica 10.0.

#### 4.2.6. Custos de operação

O consumo de energia em um reator eletrolítico pode ser medido através de adaptações na Lei de Faraday (GERALDINO, 2014). Neste caso, são acrescentados o tempo de detenção no reator e o volume de efluente tratado, conforme mostra a Equação 4.4, representada em kWh m<sup>-3</sup> (KOBAYASHI et al., 2006).

$$W = \frac{(U \times i \times t)}{(1000 \times V)} \quad 4.4$$

Sendo W equivalente ao consumo de energia (kWh m<sup>-3</sup>), U a tensão elétrica aplicada ao sistema (V), i a corrente elétrica (A), t o tempo de aplicação da corrente (horas) e V o volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>).

#### 7.2.9. Perda de massa

Considerando a massa molar do eletrodo utilizado e os seus elétrons de valência, é possível estimar a quantidade de massa lixiviada para a solução (KOBAYASHI et al., 2006), conforme mostra a Equação 4.5.

$$m = \frac{(i \times t \times M)}{(F \times n)} \quad 4.5$$

Onde m é a massa do eletrodo consumida (g), i a corrente elétrica (A), t o tempo (s), M a massa molar do elemento que compõe o eletrodo (g mol<sup>-1</sup>), n o número de elétrons envolvidos na oxidação do ânodo e F é a constante de Faraday (F = 9,65 x 10<sup>4</sup> C.mol<sup>-1</sup>).

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. Caracterização do efluente bruto de papel tissue

A vazão de efluente gerada diariamente pela indústria em estudo é de aproximadamente  $1100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e os índices de turbidez e DQO excedem os limites tolerados pela legislação brasileira, e dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009; CONSEMA, 2006) (Tabela 4.3). Com base na economia de recursos e no comprometimento com a sustentabilidade, a adequação das características do efluente para o reuso é a melhor alternativa. O principal obstáculo para recircular a água branca, como é tecnicamente chamada, é a turbidez. Para que essa operação seja viável são requeridos valores menores do que 15 NTU (METCALF e EDDY, 2003).

Utilizando coagulação química é possível diminuir a turbidez para valores menores que 15 NTU. Porém, esse processo adiciona também outros compostos na solução, conhecidos como contra íons, e inviabiliza o reuso da água devido à elevada condutividade do efluente final. O reaproveitamento das fibras também fica comprometido uma vez que ocorre o enfraquecimento das ligações químicas do produto final, tornando-o quebradiço e com baixa resistência à seco.

Tabela 4.3. Caracterização da turbidez, DQO, pH, temperatura e condutividade do efluente de papel tissue e os valores de referência estabelecidos pelas regulamentações brasileiras.

Parâmetro	Unidade	Valor	CONAMA 430/11	LEI 14.675	CONSEMA 128/06
Turbidez	NTU	$145,33 \pm 7,76$	40**	#	50
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	$1212,23 \pm 7,18$	#	#	150*
pH	-	$5,51 \pm 0,07$	5 - 9	6 - 9	6 - 9
Temperatura	° C	$18,20 \pm 0,20$	<40	<40	<40
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	$1,06 \pm 2,13$	#	#	#

#não há parâmetro balizador; \*taxa de fluxo  $\geq 10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ ; \*\*água doce classe I

#### 4.3.2. Resultados do planejamento experimental

A Tabela 4.4 corresponde aos valores médios percentuais de remoção da turbidez e DQO ao final dos 18 ensaios referentes ao planejamento experimental para ambos os eletrodos.



Tabela 4.4. Resultados do planejamento experimental 2<sup>3</sup> na remoção dos parâmetros turbidez (%) e DQO (%) utilizando eletrodos de alumínio e ferro.

Fatores			Respostas (%)			
X <sub>1</sub> pH	X <sub>2</sub> (V) potencial	X <sub>3</sub> (min) tempo	Alumínio		Ferro	
			Turbidez	DQO	Turbidez	DQO
-1 (5)	-1 (4)	-1 (30)	84,83	85,87	81,38	80,83
-1 (5)	-1 (4)	+1 (60)	95,17	89,67	92,41	90,87
-1 (5)	+1 (6)	-1 (30)	87,59	87,60	82,76	82,42
-1 (5)	+1 (6)	+1 (60)	96,55	93,52	93,79	91,68
+1 (7)	-1 (4)	-1 (30)	76,55	79,58	83,45	82,55
+1 (7)	-1 (4)	+1 (60)	82,76	81,32	93,10	89,03
+1 (7)	+1 (6)	-1 (30)	79,31	80,76	86,21	87,63
+1 (7)	+1 (6)	+1 (60)	85,52	83,60	94,48	91,75
-1.68 (4,3)	0 (5)	0 (45)	88,97	86,12	86,21	83,50
+ 1.68 (7,6)	0 (5)	0 (45)	77,24	80,33	93,10	91,75
0 (6)	-1.68 (3,3)	0 (45)	88,28	87,86	89,66	83,50
0 (6)	+1.68 (6,6)	0 (45)	90,34	91,14	93,10	89,28
0 (6)	0 (5)	-1.68 (19,7)	79,31	84,02	79,31	75,25
0 (6)	0 (5)	+1.68 (70,2)	86,21	90,89	90,34	93,19
PC (6)	PC (5)	PC (45)	93,79	90,41	93,10	91,75
PC (6)	PC (5)	PC (45)	92,41	91,82	92,41	92,58
PC (6)	PC (5)	PC (45)	91,72	91,46	93,10	92,58
PC (6)	PC (5)	PC (45)	92,41	90,79	93,79	90,93

Os eletrodos reagiram positivamente às condições impostas pelo planejamento experimental e isso indica que as variáveis desempenharam funções sinérgicas no tratamento do efluente. Os ensaios nos pontos centrais (PC) foram precisos e o erro experimental foi controlado. As variações na remoção da turbidez foram de 76,55 a 96,55 % para o eletrodo de alumínio e 79,31 a 94,48 % para o eletrodo de ferro, enquanto a DQO oscilou entre 80,76 a 93,52 % para o eletrodo de alumínio e 75,25 a 93,19 % para o eletrodo de ferro. Os elevados percentuais de remoção permitem afirmar que a eletrofloculação foi adequada no tratamento deste efluente com ambos os metais como eletrodos. Buscando encontrar as regiões de máxima eficiência foram realizadas as análises de variância (ANOVA), estimados os coeficientes de regressão e propostos gráficos de superfície e contorno para a remoção da turbidez e DQO com eletrodos de alumínio (Figura 4.3 e 4.4) e ferro (Figura 4.7 e 4.8), respectivamente.

#### 4.3.2.1. Alumínio

Na Tabela 4.5 estão apresentados os dados referentes à análise de variância (ANOVA) obtida para os fatores com eletrodos de alumínio.

Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) para os fatores pH inicial (x1), potencial elétrico (x2) e tempo de eletrofloculação (x3) em função das respostas turbidez e DQO utilizando eletrodos de alumínio.

Fatores	SQ <sup>a</sup>		QM <sup>b</sup>		F <sub>CALCULADO</sub>		P <sub>VALOR</sub>	
	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO
pH	261,21	123,91	261,21	123,91	346,51	305,06	0,0003	0,0004
pH <sup>2</sup>	116,93	118,09	116,93	118,09	155,12	290,72	0,0011	0,0004
Potencial	12,61	15,51	12,61	15,51	16,73	38,19	0,0264	0,0085
Potencial <sup>2</sup>	9,06	8,86	9,06	8,86	12,02	21,81	0,0403	0,0185
Tempo	137,44	48,94	137,44	48,94	182,32	120,49	0,0008	0,0016
Tempo <sup>2</sup>	126,50	30,78	126,50	30,78	167,82	75,77	0,0009	0,0031
x1 x2	0,23	0,56	0,23	0,56	0,31	1,38	0,6133	0,3244
x1 x3	5,91	3,30	5,91	3,30	7,84	8,13	0,0677	0,0650
x2 x3	0,23	1,29	0,23	1,29	0,31	3,19	0,6133	0,1720

<sup>a</sup> Soma dos quadrados; <sup>b</sup> Quadrados médios

Os efeitos foram calculados através da divisão de cada coeficiente por seu erro padrão, de acordo com o teste T de Student. A relevância de cada termo foi exposta graficamente por meio dos diagramas de Pareto (Figura 4.1a-b). As barras que ultrapassaram a linha vertical foram significativas ao nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ) na remoção da turbidez (a) e DQO (b). As três variáveis independentes exerceram efeitos significativos na depuração do efluente, obedecendo a seguinte ordem de magnitude: pH inicial ( $x_1$ ) > tempo de eletrofloculação ( $x_3$ ) > potencial elétrico aplicado ( $x_2$ ).

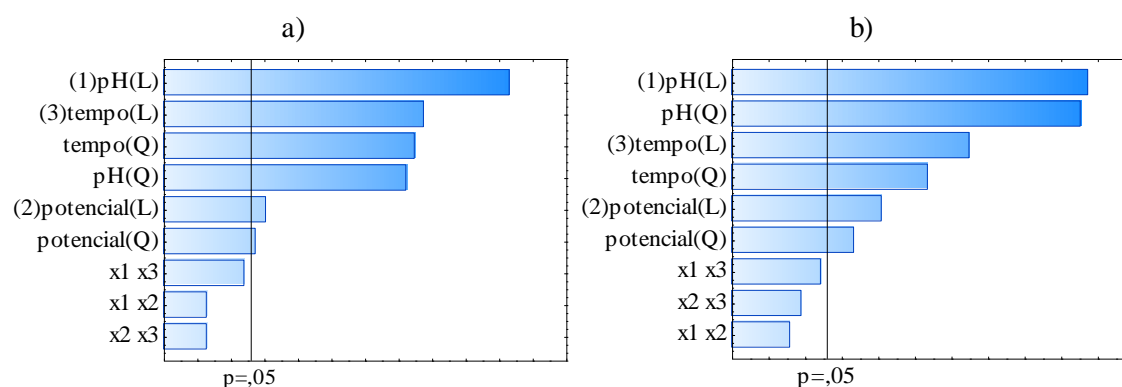


Figura 4.1. Diagrama de Pareto apresentando os termos significativos na remoção da turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de alumínio.

Após a abstração dos termos não significativos, os modelos propostos para remoção da turbidez (Equação 4.6) e DQO (Equação 4.7) são apresentados.

$$\text{Turbidez}(\%) = 92,51 - 4,37x_1 - 3,04x_1^2 + 0,96x_2 - 0,85x_2^2 + 3,17x_3 - 3,16x_3^2 \quad 4.6$$

$$\text{DQO}(\%) = 91,18 - 3,01x_1 - 3,06x_1^2 + 1,07x_2 - 0,84x_2^2 + 1,90x_3 - 1,56x_3^2 \quad 4.7$$

A validação foi realizada pela análise do teste de Fisher (F), considerando o quociente entre os Quadrados Médios (QM) da regressão e dos resíduos. Para que o modelo seja aceito, o valor de F calculado ( $F_{\text{cal}}$ ) deve ser maior que o F tabelado ( $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab.}}$ ) para os respectivos graus de liberdade, em um nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ) (BARROS NETO et al., 2003).

A ANOVA referente aos modelos do alumínio (Tabela 4.6) mostra que as regressões foram significativas, tanto para a turbidez ( $F_{\text{cal}} 33,97_{(6;11)} > 3,14$ ) quanto para a DQO ( $F_{\text{cal}} 21,10_{(6;11)} > 3,14$ ). Além disso, não houve falta de ajuste significativa ( $p > 0,05$ ) e a distribuição dos resíduos foi normal em torno da reta (Figura 4.2a-b).

Tabela 4.6. Resultado da ANOVA para os modelos ajustados de turbidez e DQO com eletrodos de alumínio.

Parâmetro	Fonte	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	QM <sup>c</sup>	F	F	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
					Calculado	Tabelado	Regressão	Ajustado.
Turbidez	Regressão	613,33	6	102,21	33,97	3,14	0,944	0,913
	Resíduos	36,33	11	3,30				
	Falta de ajuste	34,07	8	4,26	5,65	8,81		
	Erro puro	2,26	3	0,75				
	Total	649,63	17					
DQO	Regressão	317,79	6	52,97	21,10	3,14	0,920	0,876
	Resíduos	27,63	11	2,51				
	Falta de ajuste	26,40	8	3,30	8,05	8,81		
	Erro puro	1,23	3	0,41				
	Total	345,42	17					

<sup>a</sup> Soma dos quadrados; <sup>b</sup> Graus de liberdade; <sup>c</sup> Quadrados médios

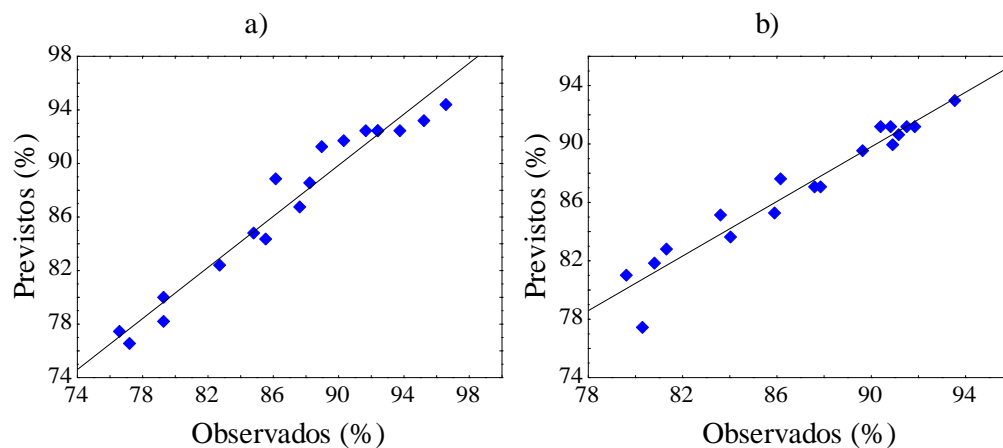


Figura 4.2. Distribuição normal dos resíduos para turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de alumínio.

Após a validação dos modelos foram gerados os gráficos de superfície e de contorno para a remoção da turbidez (Figura 4.3) e DQO (Figura 4.4) com eletrodos de alumínio. As respostas aparecem no eixo Y como eficiência remoção (%) em função das condições operacionais: pH inicial ( $x_1$ ) versus potencial aplicado ( $x_2$ ); pH inicial ( $x_1$ ) versus tempo de operação ( $x_3$ ); e potencial aplicado ( $x_2$ ) versus tempo de operação ( $x_3$ ), com a terceira variável sempre fixada em seu ponto central. Os tons saturados representam as regiões onde se encontram as maiores eficiências e sugerem os valores críticos a serem adotados.

Verificou-se que o pH inicial apresentou os coeficientes lineares negativos ( $-x_1$ ) para ambos os modelos (Eq. 4.6 – 4.7), o que significa que os valores ótimos para os eletrodos de alumínio são encontrados em soluções exclusivamente ácidas. Os gráficos de superfície corroboram essa informação e o termo quadrático negativo ( $-x_1^2$ ) indica a existência de um ponto máximo, ilustrado como uma parábola com a concavidade voltada para baixo.

As maiores eficiências (> 90 %) foram encontrados na faixa de pH 5 – 6, onde a solubilidade do alumínio trivalente é praticamente zero. Acima ou abaixo desse valor, no entanto, observa-se que a eficiência diminuiu consideravelmente.

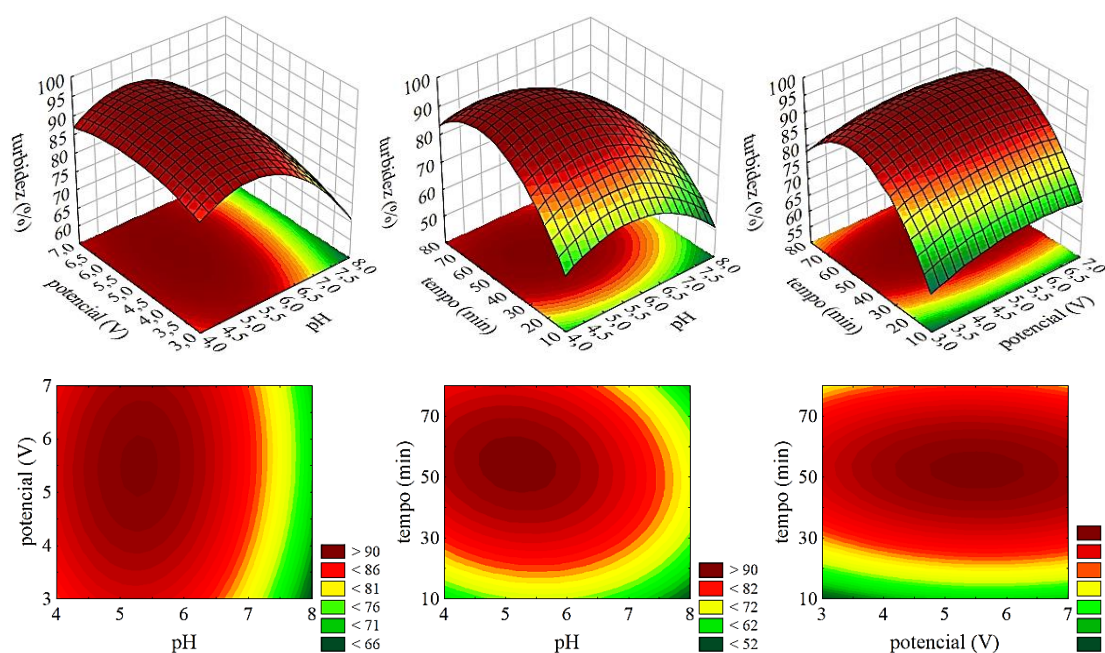


Figura 4.3. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da turbidez (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de alumínio.

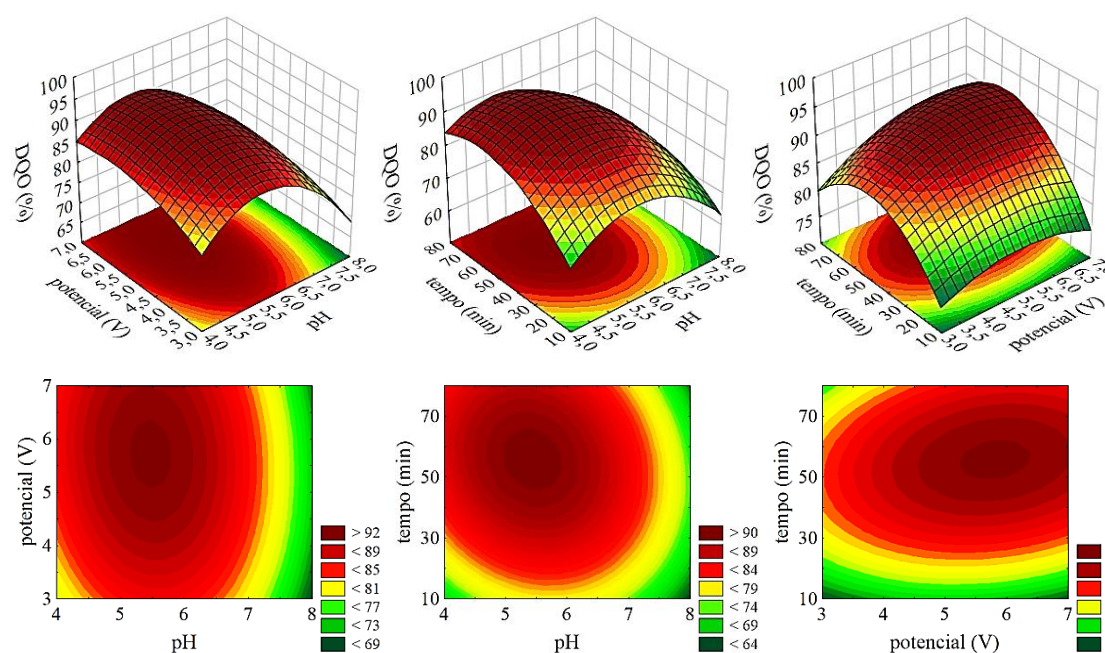
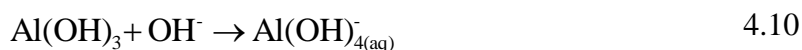
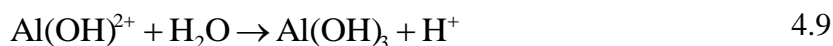


Figura 4.4. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da DQO (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de alumínio.

De acordo com o diagrama de especiação do alumínio, em valores de pH muito ácido (valores entre 3 a 4) predomina o  $\text{Al}^{3+}$  no estado iônico. Esse cátion reage discretamente com diversos ânions, tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e também com a sílica e a matéria orgânica

(FARREL et al., 2009). Elevando-se o pH da solução para valores entre 5 e 6, o cátion  $\text{Al}^{3+}$  começa a reagir com os íons  $\text{OH}^-$  e perder a solubilidade, formando hidróxidos de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , por exemplo (Equação 4.8 e Equação 4.9). Essas cadeias poliméricas formam grandes redes de interação e carregam consigo os colóides da massa líquida (CHEN, 2004). Em valores de pH acima de 7, a eficiência de remoção diminui devido à formação de ânions solúveis  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , os quais sofrem repulsão eletrostática com os colóides de natureza igualmente negativa, diminuindo a eficiência do tratamento (Equação 4.10) (BENSADOK et al., 2008; KOBAYA et al., 2014).



O tempo de eletrofloculação apresentou os coeficientes de regressão positivos ( $+x_3$ ) e isso implica que a detenção do efluente no reator favoreceu a remoção dos sólidos suspensos e dissolvidos. Os termos quadráticos foram negativos ( $-x_3^2$ ) e sugerem a existência de um limiar entre 50 a 60 minutos para o melhor rendimento. Diferentemente do tratamento convencional, no tratamento por eletrofloculação é necessário que os coagulantes sejam gerados *in situ* através da corrosão do anodo. Esse processo demanda uma quantidade empírica de tempo até que as moléculas de água que circundam o átomo sofram hidrólise e sejam substituídas por ligantes  $\text{OH}^-$ , formando novos agentes de coagulação (NAJE et al., 2016).

Ainda que os coeficientes de regressão também tenham sido positivos para o potencial elétrico aplicado ( $+x_2$ ), os resultados sugerem que as variações entre valores de 3,31 a 6,68 V provocaram os menores efeitos na separação dos sólidos. As regiões ótimas admitiram uma ampla faixa de valores e não apresentaram reduções ou aumentos consideráveis, possibilitando a escolha de uma tensão que não impacte nos custos com energia. Portanto, foi fixado o valor de 5,0 V já que a eficiência supera os 90 % de remoção.

#### 4.3.2.2. Ferro

A Tabela 4.7 corresponde à análise de variância (ANOVA) obtida para os fatores utilizando eletrodos de ferro.

Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para os fatores pH inicial (x1), potencial elétrico (x2) e tempo de eletrofloculação (x3) em função das respostas turbidez e DQO utilizando eletrodos de ferro.

Fatores	SQ <sup>a</sup>		QM <sup>b</sup>		F <sub>CALCULADO</sub>		P <sub>VALOR</sub>	
	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO	Turbidez	DQO
pH	25,02	26,51	25,02	26,51	78,84	42,50	0,00300	0,00733
pH <sup>2</sup>	18,10	19,26	18,10	19,26	57,05	30,88	0,00481	0,01149
Potencial	11,78	29,04	11,78	29,04	37,12	46,55	0,00888	0,00644
Potencial <sup>2</sup>	4,35	35,34	4,35	35,34	13,71	56,65	0,03420	0,00486
Tempo	250,84	264,29	250,84	264,29	790,31	423,68	0,00009	0,00025
Tempo <sup>2</sup>	106,68	75,13	106,68	75,13	336,12	120,44	0,00035	0,00162
x1 x2	0,23	3,62	0,23	3,62	0,75	5,81	0,45018	0,09490
x1 x3	2,14	9,46	2,14	9,46	6,75	15,17	0,08051	0,03000
x2 x3	0,23	1,22	0,23	1,22	0,75	1,95	0,45018	0,25612

<sup>a</sup> Soma dos quadrados; <sup>b</sup> Quadrados médios

Para os eletrodos de ferro também foi verificada a influência significativa de todos os termos lineares (L) e, neste caso, foi verificado que o tempo de eletrofloculação (x<sub>3</sub>) exerceu a maior influência na remoção dos poluentes (Figura 4.5a-b).

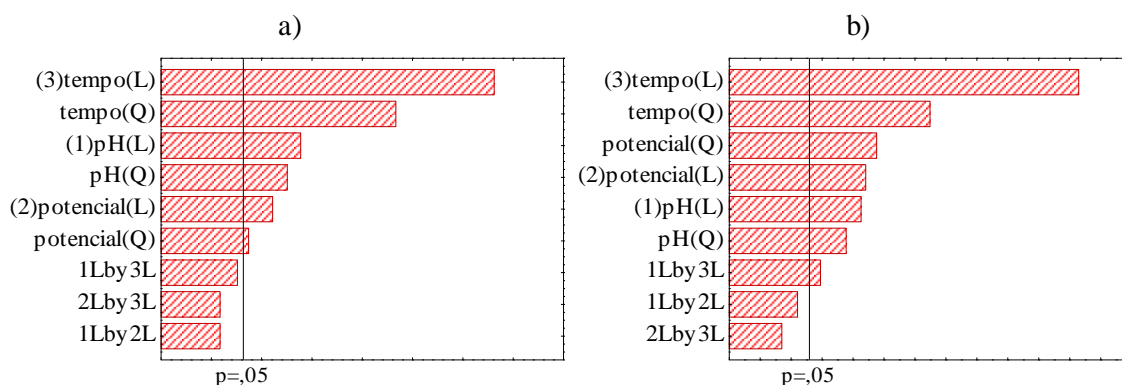


Figura 4.5. Diagrama de Pareto apresentando os termos significativos na remoção da turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de ferro.

As equações utilizadas para estimar a remoção da turbidez (Equação 4.11) e DQO (Equação 4.12) seguem abaixo.

$$\text{Turbidez(\%)} = 93,09 + 1,35x_1 - 1,19x_1^2 + 0,92x_2 - 0,58x_2^2 + 4,28x_3 - 2,90x_3^2 \quad 4.5$$

$$\text{DQO(\%)} = 91,89 + 1,39x_1 - 1,24x_1^2 + 1,46x_2 - 1,67x_2^2 + 4,39x_3 - 2,43x_3^2 - 1,08x_1x_3 \quad 4.6$$

Da mesma maneira, os modelos foram validados para a turbidez ( $F_{\text{cal}} 39,83_{(6;11)} > 3,11$ ) e DQO ( $F_{\text{cal}} 18,49_{(7;10)} > 3,14$ ) (Tabela 4.8) e não foi verificada falta de ajuste ( $p > 0,05$ ), de modo que a distribuição dos resíduos também não aparentou tendências (Figura 4.6a-b).

Tabela 4.8. Resultado da ANOVA para os modelos ajustados de turbidez e DQO com eletrodos de ferro.

Parâmetro	Fonte	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	QM <sup>c</sup>	F	F	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
					Calculado	Tabelado	Regressão	Ajustado.
Turbidez	Regressão	399,12	6	66,52	39,83	3,11	0,956	0,932
	Resíduos	18,37	11	1,67				
	Falta de ajuste	17,42	8	2,18	6,86	8,81		
	Erro puro	0,95	3	0,32				
	Total	417,49	17					
DQO	Regressão	426,02	7	60,86	18,49	3,14	0,928	0,877
	Resíduos	32,96	10	3,29				
	Falta de ajuste	31,09	7	4,44	7,11	8,85		
	Erro puro	1,87	3	0,62				
	Total	458,98	17					

<sup>a</sup> Soma dos quadrados; <sup>b</sup> Graus de liberdade; <sup>c</sup> Quadrados médios

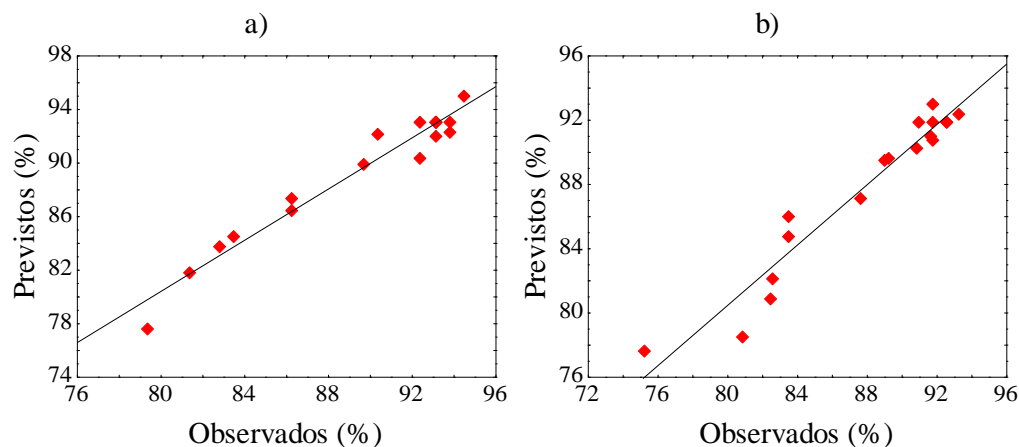


Figura 4.6. Distribuição normal dos resíduos para turbidez (a) e DQO (b) com eletrodos de ferro.

O contraste entre o tratamento com eletrodo de alumínio e ferro torna-se mais evidente quando são observados os gráficos de superfície e as curvas de contorno para a remoção da turbidez (Figura 4.7) e DQO (Figura 4.8) utilizando eletrodos de ferro. Neste caso, obtiveram-se coeficientes positivos ( $+x_1$ ) para o pH inicial e as regiões ótimas são mais robustas, abrangendo meios ácidos com pH próximo de 5,5 e alcalinos até valores de pH de 7,5.



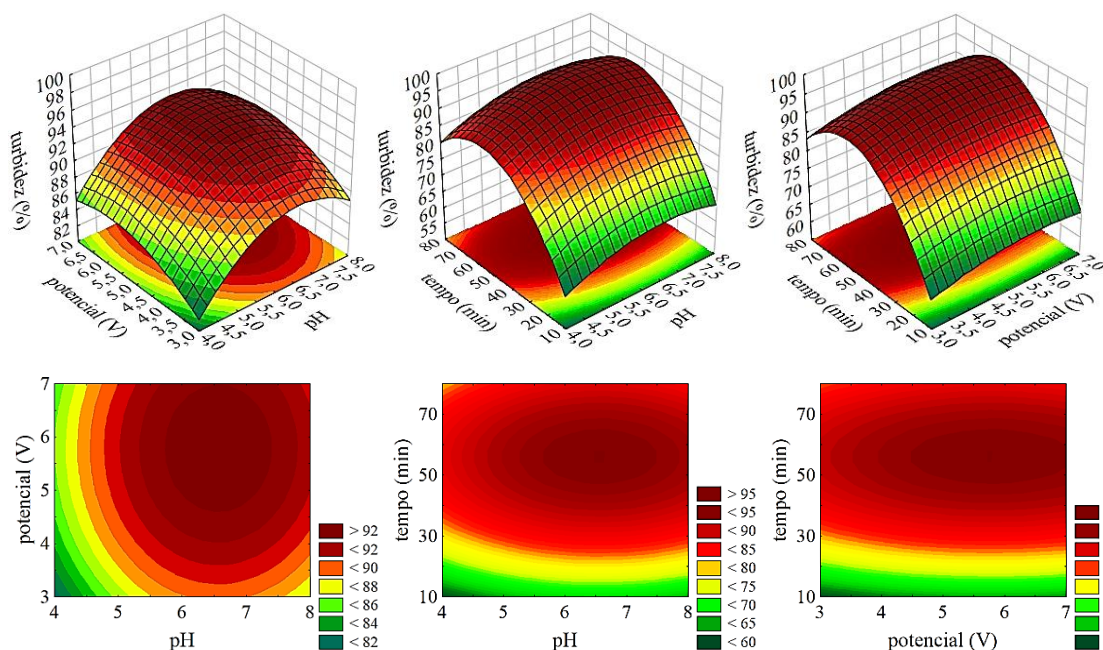


Figura 4.7. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da turbidez (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de ferro.

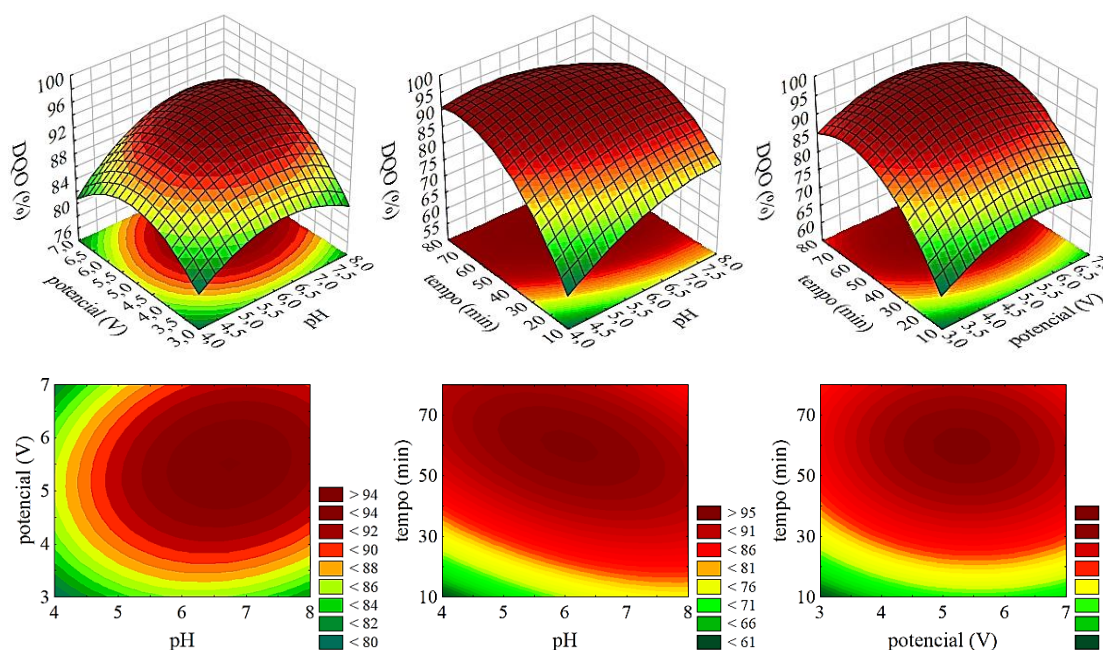
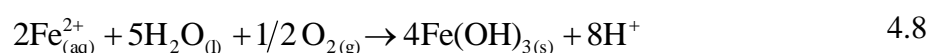


Figura 4.8. Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção da DQO (%) do efluente de papel por eletrofloculação com eletrodos de ferro.

Os resultados das Figuras 4.7 e 4.8 são indicativos da margem operacional que os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  admitem para dar origem aos hidróxidos. Nessa faixa de neutralidade, eles são facilmente atraídos pelas hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), formando compostos amorfos e pouco solúveis, chamados de poli hidróxidos de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ), por exemplo. Arslan-Alaton et al. (2008) complementam que a eletrofloculação envolvendo eletrodos de ferro ocorre em um

processo redox de dois estágios (Equação 4.13 – 14) e, portanto, torna-se mais dependente do tempo de eletrofloculação quando comparada aos eletrodos de alumínio. Essa afirmação foi confirmada no presente estudo e o tempo de eletrofloculação ( $+x_3$ ) foi o coeficiente mais acentuado, apresentando inclusive inter-relação significativa com o pH inicial ( $x_1x_3$ ) para a remoção da DQO.



O potencial elétrico ( $+x_2$ ) também proporcionou a adoção de 5,0 V como sendo suficiente, não acarretando em quedas na eficiência ou custos excessivos de tratamento.

#### 4.3.3. Consumo energético

Foi utilizado um multímetro para medir a intensidade da corrente elétrica e estimado o custo gasto com energia elétrica para ambos os eletrodos. Os dados fixos utilizados nos cálculos foram o valor da tarifa de R\$ 0,50 para o kWh industrial (ANEEL, 2016) e o volume de efluente tratado de 0,0005 m<sup>3</sup>. Os cálculos são apresentados abaixo para a corrente elétrica de 1,0 A (5,0 V) e 50 minutos (0,83 horas) de tratamento.

$$W = \frac{(5,0 \times 1,0 \times 0,83)}{(1000 \times 0,0005)} = 8,30 \text{ kWh m}^{-3} \times \text{R\$}0,50 = \text{R\$}4,15 \text{ m}^{-3}$$

Ferreira (2006) estudou a remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel e encontrou resultados semelhantes de 9,0 kWh m<sup>-3</sup>. De modo geral, o custo final do tratamento de efluentes industriais deve considerar os encargos, manutenções, materiais e energia consumida. Esse valor pode variar de acordo com a tecnologia e o grau de tratamento requerido (DI BERNARDO e PAZ, 2008). É importante mencionar que o tratamento eletrolítico dispensa o uso de insumos químicos, transporte e logística, o que acaba equilibrando o custo final do m<sup>3</sup> tratado (KHALED et al., 2015).

#### 4.3.4. Consumo de massa dos eletrodos

A massa teoricamente consumida durante a eletrólise foi calculada através da Equação 4.5. Os parâmetros considerados no cálculo foram a massa molar do alumínio de 27 g mol<sup>-1</sup> e

o seu número de oxidação 3, enquanto para o ferro a massa molar é  $56 \text{ g mol}^{-1}$  e o seu número de oxidação é 2. O valor de  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$  corresponde a constante de Faraday e o tempo de eletrofloculação foi transformado para segundos (3000 s). Para melhor compreensão, dividiu-se o valor encontrado pelo volume de efluente tratado ( $\text{m}^3$ ). Como foram usados 500,0 mL de efluente bruto em cada batelada, aplicou-se o valor de  $0,0005 \text{ m}^3$ .

i) Cálculos com o uso dos eletrodos de alumínio:

$$m = \frac{(1,0 \times 3000 \times 27)}{(96500 \times 3)} = \frac{81000}{289500} = 0,279 \text{ g}$$

$$\frac{0,279 \text{ g}}{0,0005 \text{ m}^3} = 0,56 \text{ g Al L}^{-1}$$

ii) Cálculo com o uso dos eletrodos de ferro:

$$m = \frac{(1,0 \times 3000 \times 56)}{(96500 \times 2)} = \frac{25200}{193000} = 0,870 \text{ g}$$

$$\frac{0,870 \text{ g}}{0,0005 \text{ m}^3} = 1,74 \text{ g Fe L}^{-1}$$

A cada 1,0 L de efluente tratado nas condições propostas, são consumidos 0,56 g do eletrodo de alumínio e 1,74 g do eletrodo de ferro. Essa quantidade teórica é utilizada em sua maior parte para a produção do coagulante, enquanto o restante permanece em solução (FERREIRA, 2006; GERALDINO, 2014). As diferenças entre esses valores referem-se as especificidades de cada metal, como a massa molar e a valência. Isso implica em uma necessidade de manutenção mais frequente para o sistema que utiliza eletrodos de ferro. Porém, há de se considerar que esse material é mais acessível e menos tóxico (FOUAD, 2014).

#### 4.3.5. Sistema otimizado

Na Tabela 4.9 estão apresentadas as condições propostas para viabilizar a recirculação do efluente sem afetar a eficiência e os custos com energia.

Tabela 4.9. Valores de turbidez, DQO e do consumo de eletricidade e massa dos eletrodos após a eletrofloculação sob as condições operacionais propostas.

Condição	Turbidez (NTU)	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Consumo (kWh m <sup>-3</sup> )	Massa (g L <sup>-1</sup> )
Alumínio				
pH <sub>i</sub> = 5,0				
potencial = 5,0V	5,00 ± 0,82	94,75 ± 4,15	8,30	0,56
tempo = 50 min				
Experimental (%)	96,56 ± 0,56	92,14 ± 0,34		
Previsto (p<0,05) (%)	94,83	91,80		
Ferro				
pH <sub>i</sub> = 6,0				
potencial = 5,0 V	10,33 ± 0,47	111,43 ± 4,17	8,30	1,74
tempo = 50 min				
Experimental (%)	92,89 ± 0,32	90,76 ± 0,34		
Previsto (p<0,05) (%)	94,20	90,82		

Os valores experimentais estão de acordo com os dados previstos (p<0,05) pelos modelos e ambos os tratamentos mostraram-se favoráveis ao reaproveitamento da água e das fibras de celulose

A Figura 4.9a-c apresenta o aspecto visual do efluente bruto antes (Figura 4.9a) e após o tratamento com as condições propostas para o alumínio (Figura 4.9b) e o ferro (Figura 4.9c). O efluente *in natura* apresentou aspecto esbranquiçado e turvo, característico da presença de fibras de celulose (a). Após a eletrofloculação com eletrodos de alumínio (b) a interface ficou translúcida e os flocos clarificados, enquanto o tratamento com eletrodos de ferro (c) apresentou coloração residual, proveniente da lixiviação, oxidação e precipitação dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em contato com o oxigênio (NAJE et al., 2016).

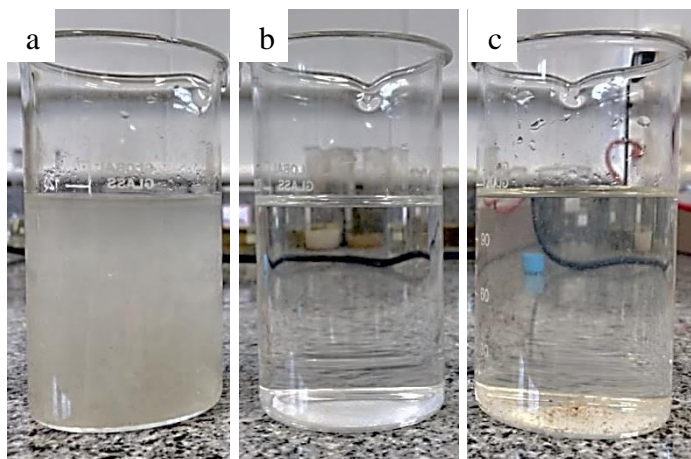


Figura 4.9. Aspecto visual do efluente de papel tissue antes (a) e após a otimização com os eletrodos de alumínio (b) e ferro (c). Parâmetros experimentais alumínio: potencial elétrico 5,0 V; pH inicial 5,0; tempo de 50 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm. Parâmetros experimentais ferro: potencial elétrico 5,0 V; pH inicial 6,0; tempo de 50 min; distância entre os eletrodos de 2,0 cm e agitação de 50 rpm.

#### 4.4. CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho foi verificado que a eletrofloculação com eletrodos de alumínio e ferro podem ser eficientemente aplicada ao tratamento do efluente gerado pela indústria de papel tissue.

O planejamento fatorial adotado permitiu observar algumas diferenças entre ambos os metais. No caso dos eletrodos de alumínio, o pH inicial apresentou os maiores efeitos absolutos, enquanto para o ferro foi verificado a importância do tempo de operação.

Os resultados encontrados neste trabalho viabilizam a recirculação da água em diversos segmentos do processo produtivo, tais como na elutriação de peneiras pressurizadas e na diluição da corrente de rejeitos, com o objetivo de recuperar as fibras que foram arrastadas.

A implantação de um reator de eletrofloculação pode ser efetivada com pequenas modificações na estação de tratamento convencional, sem demandar área significativa e aproveitando os equipamentos já existentes. O custo gasto com energia elétrica foi baixo e a quantidade de massa consumida dos eletrodos pode ser controlada de acordo com a vazão de efluente tratado.

O planejamento fatorial foi fundamental para determinar a sensibilidade da técnica aos parâmetros operacionais abordados. Ambos os eletrodos apresentaram modelos válidos e preditivos, implicando que grande parte da variabilidade das respostas foi explicada. Por fim, as características de turbidez e DQO estão em conformidade com as regulamentações ambientais para o lançamento em corpos hídricos.

## 5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que a eletrofloculação foi bem sucedida na depuração de todos os efluentes estudados.

Analisando cada matriz de maneira isolada, foi verificado que as maiores eficiências aconteceram durante o tratamento do efluente de laticínio. Isso é justificável devido ao elevado teor de compostos como lipídios, proteínas e lactose. Esses compostos possuem baixa densidade e foram eficientemente removidos pela superfície do reator com a ajuda das microbolhas de hidrogênio geradas no catodo, utilizando tanto eletrodos de alumínio quanto de ferro. Além da compatibilidade ambiental do efluente tratado, a ausência de aditivos químicos durante o processo eletrolítico permite que seja realizada a valoração dos sólidos recuperados como suplemento alimentar e o reaproveitamento da água para outros fins na própria indústria.

Também, foram obtidos resultados promissores quando a eletrofloculação foi aplicada ao lixiviado de chorume, ainda que este efluente tenha representado as menores eficiências dentre os três efluentes considerados. Isto está relacionado às complexas composições do líquido que contém partículas finamente dissolvidas e compostos solúveis, resultantes da decomposição de resíduos vegetais e animais. Apesar disso, a eletrofloculação utilizando eletrodos de alumínio mostrou eficiência satisfatória quando comparada a coagulação/floculação convencional, alcançando remoções de  $91,69 \pm 0,90$ ,  $80,16 \pm 0,59$  e  $74,74 \pm 0,75$  % para remoção da turbidez, cor e DQO, respectivamente. A eletrofloculação utilizando eletrodos de ferro gerou algumas diferenças na evolução do tratamento, como a formação de flocos mais densos e maior volume de lodo, os quais permaneceram em suspensão por maior tempo. Essa característica pode ter influenciado na eficiência de remoção de  $86,58 \pm 1,56$  % para turbidez,  $70,09 \pm 1,44$  % para cor e  $55,69 \pm 4,70$  % para DQO. Apesar do desempenho ter sido inferior, a eletrofloculação foi bem sucedida devido ao baixo tempo de operação e ausência de compostos tóxicos quando comparada ao tratamento biológico e/ou a coagulação química convencional. O tratamento eletrolítico é mais eficiente em relação a sustentabilidade ambiental, já que propõe a depuração do chorume sem adicionar mais poluentes ao líquido tratado.

Por fim, no estudo da eletrofloculação aplicada ao efluente de papel tissue foi adotado um planejamento fatorial  $2^3$  para compreender a sensibilidade das condições operacionais sobre as remoções de turbidez e DQO de efluentes por eletrofloculação. Os estudos com eletrodos de alumínio foram dependentes, principalmente, do pH inicial, enquanto os estudos

com eletrodos de ferro apresentaram maiores correlações associadas ao tempo de operação. As remoções da DQO foram acima de 90 % e os resultados de turbidez abaixo de 15 NTU para ambos os eletrodos, os quais indicam a viabilidade do fechamento do circuito hídrico e reaproveitamento da água branca na diluição da corrente de rejeitos e recuperação das fibras. O custo do tratamento foi considerado baixo em função das inúmeras possibilidades e benefícios econômicos e ambientais, tais como a baixa demanda de área, reaproveitamento de água e fibras. Diante disso, concluiu-se que o planejamento fatorial é uma ferramenta mais completa para mensurar os impactos das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes de um processo de tratamento de efluente por eletrofloculação.

## REFERENCIAS

ALEXANDRE, G. **Redução do material orgânico do lodo final na fabricação de papel tissue através de otimização do processo.** (Dissertação de mestrado profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial), Curitiba – PR: UFPR, 2012.

ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M. N.; LECLERE, K.; YAACOUBI, A.; BENHANMOU, A.; NEJMEDDINE, A. Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. **Chemical Engineering and Processing**. v. 44, p. 461- 470, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 22 ed. Washington, 2012.

ANGELIS, D. F.; CORSO, CARLOS, R.; BIDOIA, E. D. MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrolise de resíduos poluidores. I – efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 20-24, 1998.

AQUINO NETO, S.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: Um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, p. 1468–1471, 2011.

ARSLAN-ALATON, I.; KABDASH, I.; HANBABA, D.; KUYBU, E. Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 150, p. 166-173, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Resolução NBR n. 10004**. Dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos, 2004.

AVSAR, Y.; KURT, T.; GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 148, p. 340-345, 2007.

AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F. Monitoramento da eficiência do sistema de tratamento de efluentes em um laticínio da região meio-oeste de Santa Catarina. **Unoesc & Ciência**, v. 4, p. 43-60, 2013.

BADERNA, D.; MAGGIONI, S.; BORIANI, E.; GEMMA, S.; MOLTENI, M.; LOMBARDO, A.; COLOMBO, A.; BORDONALI, S.; ROTELLA, G.; LODI, M.; BENFENATI, E. A combined approach to investigate the toxicity of industrial landfill's



leachate: chemical analysis risk assessment and in vitro assays. **Environmental Research**, n. 111, p. 603-611, 2011.

BARRERA-DÍAZ, C.; BILYEU, B.; ROA-MORALES, G.; BALDERAS-HERNANDEZ, P. A comparison of iron and aluminum electrodes in hydrogen peroxide-assisted electrocoagulation of organic pollutants. **Environmental Engineering Science**. v. 25, p. 529-538, 2008.

BARRERA-DÍAZ, C.; BILYEU, B.; ROA, G.; BERNAL-MARTINEZ, L. Physicochemical aspects of electrocoagulation. **Separation and Purification Reviews**. v. 40, p. 1-24, 2011.

BARRERA-DÍAZ, C.; LUGO-LUGO, V.; BILYEU, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 223, p. 1-12, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas, 2003.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 423-430, 2008.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo foto-eletriquímico. **Química Nova**, v.25, p. 477-482, 2002.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: Estudo de caso – Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS**. 1 ed. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

BORBA, F.; MANETI, D.; MODÉNES, A.; MORA, N.; QUIÑONES, F. E.; PALÁCIO, S.; YASSUE, P.; NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletrofloculação no tratamento de subprodutos avícolas. **Estudos tecnológicos**, v. 6, p. 36-47, 2010.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Estatísticas do setor de celulose e papel**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>> Acesso em: 25. Out 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (2011). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>> Acesso em: 22 out. 2016.

BRKANAC, S. R.; VUJCIC, V.; CVJETKO, P.; BAKOVIC, V.; ORESCANIN, V. Removal of landfill leachate toxicity and genotoxicity by two treatment methods. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 65, p. 89-99, 2014.

BUTLER, E.; HUNG, Y. T.; YEH, R. Y.; AL AHMED, M. S. Electrocoagulation in wastewater treatment. **Water**, v.3, p. 495 – 525, 2011.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. 3ª ed., São Paulo: Elsevier, 2013.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 44-51, 2008.

CARMONA, M; KHEMIS, M.; LECLERC, J. P.; LAPICQUE, F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1237 – 1246, 2006.

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

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 26, p. 659-668, 2009.

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

CHATURVEDI, S. I. Electrocoagulation: a novel waste water treatment method. **International Journal of Modern Engineering Research**. v. 3, p. 93-100, 2013.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 65-76, 2000

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

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 12, p. 71 – 82, 1995.

CLIFFORD, A. D.; LAKSHMANAN, D.; SAMANTA, G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. **Environmental Science Technology**, v. 43, p. 3853 – 3859, 2009.

CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006**. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 83 – 91, 2004.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. **Eletrofloculação: Princípios e Aplicações**. 1ª ed. São Carlos, 2004.

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

DEMIRCI, Y.; PEKEL, L. C.; ALPBAZ, M. Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. **International Journal of Electrochemical Science**. v, 10, p. 2685-2693, 2015.

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

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Manage**. v. 27, p. 380-388, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed. São Paulo, 2005.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 1ª ed., São Paulo: LDIBE LTDA, 2008.

DJEDIDI, Z.; BEN KHALED, J.; BEM CHEIKH, R.; BLAIS, J. F.; MERCIER, G.; TYAGI, R. D. Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment of monometallic solutions. **Hydrometallurgy**. v. 95, p. 61-69, 2009.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 301-310, 2008.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269 – 282, 2002.

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

ESPINOZA-QUINONES, F. R.; FORNARI, M. M.; MODENES, A. N.; PALACIO, S. M.; DA SILVA, F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**. v. 151, p. 59-65, 2009.

FARREL, J.; GU, Z.; LIAO, Z.; SCHULZ, M.; DAVIS, J. R.; BAYGENTS, J. C. Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3112 – 3117, 2009.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. (Dissertação de mestrado), UNICAMP: Campinas/SP:, 2006.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **EIXO**, Brasília, v. 2, p. 51-65, 2013.

FOUAD, Y. O. Separation of cottonseed oil from oil-water emulsions using electrocoagulation technique. **Alexandria Engineering Journal**. v. 53, p. 199-204, 2014.

GAVALA, H. N.; KOPSINIS, H.; SKIADAS, I. V.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Agricultural Engineering Research**. v. 73, p. 59-63, 1999.

GENDEL, Y.; LAHAV, O. A new approach to increasing the efficiency of low-pH Fe-electroflocculation applications. **Journal of Hazardous Materials**. v. 183, p. 596 – 601, 2010.

GENGEC, E.; KOBAYASHI, M.; DEMIRBAS, E.; AKYOL, A.; OKTOR, K. Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. **Desalination**, v. 286, p. 200 – 209, 2012.

GERALDINO, H. C. L. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio**. (Dissertação de mestrado em ciências ambientais). Itapetinga – BA: UESB, 2014.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R. J. **Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos**. Série temática: tecnologias ambientais. Rio de Janeiro, 2011.

GOLDER, A. K.; HRIDAYA, N.; SAMANTA, A. N. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 134-140, 2005

GOMES, J. A. G.; MORENO, H. A.; COCKE, L. D.; MORKOSVSKY, P. PARGA, J. R.; PETERSON, E.; GARCIA, C. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 2275 – 2282, 2009.

GUIMARÃES, L. **Estudo da especiação química do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso a partir de cálculos DFT: Implicações para o mecanismo de oxidação da pirita** (Dissertação de mestrado) UMG: Belo Horizonte, 2005.

HARIF, T.; ADIN, A. Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension. **Water Research**, v. 41, p. 2951–2961, 2007.

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water Resource**, v. 46, p. 3177-3188, 2012.

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

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355 – 367. 2005.

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. **Separations Technology.** v. 6, p. 9 – 17, 1996.

ILHAN, F.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, T. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials.** v. 154, p. 381-389, 2008.

INAN, H.; DIMOGLO, A.; SIMSEK, H.; KARPUZCU, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. **Separation and Purification Technology.** v. 36, p. 23-31, 2004.

KHALED, B.; WIDED, B.; BECHIR, H.; ELIMAME, E.; MOUNA, L.; ZIED, T. Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, S. S.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and long term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Review of Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 297 – 336, 2002.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYARAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, p. 163 – 178, 2003.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; DEMIRBAS, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **ChemospHere**, v. 62, p. 181–187, 2006.

KOBYA, M.; GENGEÇ, E.; SENSOY, M. T.; DEMIRBAS, E. Treatment of textile dyeing wastewater by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: optimization of operating parameters using central composite design. **Coloration Technology**, v. 130, p. 226-235, 2014.

KOPARAL, A. S.; YILDIZ, Y. S.; KESKINLER, B.; DEMIRCIOGLU, N. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 59, p. 175 - 182, 2008.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 198 – 205, 2010.

LI, X.; SONG, J.; GUO, J.; WANG, Z.; FENG, Q. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. **Procedia Environmental Sciences**. v. 10, p. 1159-1164, 2011.

MATOS, A. T.; ABRAHAO, S. S.; LO MANACO, P. A. V.; SARMENTO, A. P.; MATOS, A. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 14, p. 1311-1317, 2010.

MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. D.; FERNANDES, T. D.; DE ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, p. 235 – 240, 2012.

METCALF E EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. McGraw Hill, 4<sup>a</sup> ed, 2003.

MISHRA, I. M.; MAHESH, S.; PRASAD, B. MALL, I. D. Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 8, p. 2830 - 2839, 2006.

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

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

MOSTEFA, N. M.; TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. **Desalination**, v. 161, p. 115-121, 2004.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; DE PETRIS, W. M.; AYEDI, H. F. Behavior of Al electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 124-135, 2008.

MURUGANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 69 – 75, 2004.

NAJE, A. S.; CHELLIAPAN, S.; ZAKARIA, Z.; AJEEL, M. A.; ALABA, P. A. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. **Review in Chemical Engineering**. v. 3, p. 263-292, 2016.

ORESCANIN, V.; KOLLAR, R.; RIK, D.; NAD, K.; Characterization and electrochemical treatment landfill leachate. **Journal of Environmental Science Health A**. v. 47, p. 462-469, 2012.

OTENIO, M. H.; CLARO, E. M. T.; BIDÓIA, E. D.; SILVA, N. M. M. G.; SANTOS, V. Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano. **Química Nova**, v. 33, p. 557- 561, 2010.

OZYONAR, F.; KARAGOZOGLU, B. Systematic assessment of electrocoagulation for the treatment of marble processing wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 9, p. 637-646, 2012.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**. v. 109, p. 6541-6569, 2009.

PASCHOAL, F. M.; TREMILIOSI, F. G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, p. 766 - 772, 2005.

PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. PHoto-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, p. 834-842 2008.



RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**. v. 150, p. 468-493, 2008.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do aterro sanitário da Muribeca (PE)** (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2007.

RODRIGUES, M. D. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário** (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

SANTA CATARINA. **Lei nº. 14.675 de 13 de abril de 2009**. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Diário Oficial de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SARKKA, H.; VEPSSALAINEN, M.; SILLANPAA, M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods – a review. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 100-108, 2015.

SEBRAE – Serviço de Apoio as micro e pequenas empresas de Santa Catarina. **Santa Catarina em Números**, 2013. Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/sebrae/portal%20sebrae/anexos/relatorio%20estadual.pdf>> .

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. **Journal of Desalination**, v. 164, p. 249 - 259, 2004.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-Flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**. v. 53, p. 737-744, 2003.

TERRAZAS, E.; VÁZQUEZ, A.; BRIONES, R.; LÁZARO, I.; RODRÍGUES, I. EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: aspects that affect energy consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 809-816, 2010.

TEZCAN UN, U.; ODUNCU, E. Electrocoagulation of landfill leachate with monopolar aluminum electrodes. **Journal of Clean Energy Technologies**. v. 2, n. 1, 2014.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed. EDUSP, São Paulo, 2005.

UGURLU, M.; GURSES, A.; DOGAR, Ç.; YALÇIN, M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. **Journal of Environmental Management**. v. 87, p. 420-428, 2008.

UKIWE, L.; IBENEME, S.; DURU, C.; OKOLUE, B.; ONYEDIKA, G.; NWEZE, C. Chemical and electrocoagulation techniques in coagulation-flocculation water and wastewater treatment – a review. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**. v, 18, p. 285-294, 2014.

VAZ, L. G. D.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; DA SILVA, E. A.; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, p. 45-54, 2010.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**. v, 93, p. 154-168, 2012.

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