



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
CENTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO SOCIOAMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**ELETROFLOCUÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE
EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIO**

Henrique Cesar Lopes Geraldino

Itapetinga - BA

2014

ELETROFLOCULAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIO

Henrique Cesar Lopes Geraldino

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Campus de Itapetinga, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, Área de concentração: Remediação de resíduos industriais e análises ambientais.

Orientadora: Prof^ª. DSc. Julliana
Izabelle Simionato

Itapetinga - BA

2014

628.1674 Geraldino, Henrique Cesar Lopes.
G314e Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio. / Henrique Cesar Lopes Geraldino. - Itapetinga: UESB, 2014. 63f.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Campus de Itapetinga, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Julliana Izabelle Simionato.

1. Tratamento de efluente – Indústria de laticínio. 2. Condutividade. 3. Eletrólise - DQO - Turbidez. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Simionato, Julliana Izabelle. III. Título.

CDD(21): 628.1674

Catálogo na fonte:
Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Tratamento de efluente – Indústria de laticínio
2. Condutividade
3. Eletrólise - DQO - Turbidez

HENRIQUE CESAR LOPES GERALDINO

**ELETROFLOCULAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA
INDÚSTRIA DE LATICÍNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 18/02/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Drª. Julliana Izabelle Simionato (Orientadora/UESB)



Profª. Drª. Cristiane Martins Veloso (UESB)



Prof. Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan (UESB)

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Pedro, minha mãe Rosa e meus irmãos Fernando e Gustavo, sem o apoio dos quais não teria chegado a esta conquista...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela força e coragem, iluminando e protegendo meus caminhos.

Aos meus pais Pedro Geraldino e Maria Rosa Lopes Geraldino pelo carinho, pela compreensão das minhas decisões e apoio financeiro.

Ao meu irmão Gustavo Cesar Lopes Geraldino e sua esposa Renata Heller de Moura pelos conselhos e incentivo.

Ao meu irmão Fernando Cesar Lopes Geraldino, que sem dúvida foi o maior incentivador para esta conquista.

A minha namorada Quirlan Queite Araujo Anjos pelos momentos felizes, pelo amor, carinho, apoio e compreensão.

A minha orientadora prof^ª DSc. Julliana Isabelle Simionato pelo incentivo, conselhos, paciência, pelos valiosos ensinamentos em todas as fases do mestrado e em especial pela nossa amizade.

A prof^ª DSc. Juliana Carla Garcia Moraes pela ajuda, contribuição e principalmente por ceder espaço para realização dos experimentos.

Aos colegas do mestrado, mesmo aqueles com quem não tive muito contato, por tornarem o mesmo muito agradável.

A Gledna Pereira de Oliveira pela ajuda e companheirismo.

Ao corpo docente do mestrado em Ciências Ambientais pelos ensinamentos.

A toda equipe do Centro de Estudos e Análises Cromatográficas (Ceacrom).

A equipe do Grupo de Pesquisa em Desenvolvimento de Métodos Analíticos e Química Analítica Ambiental (GPDMA) da Universidade Estadual de Maringá.

A equipe do laboratório de Saneamento e Meio Ambiente da Universidade Estadual de Maringá pelo auxílio nas análises.

A Thábata Karoliny Formicoli de Souza Freitas pelo auxílio nas análises e ensinamentos.

A empresa Laticínio Vidativa Ltda pela disponibilização do efluente para realização dos testes experimentais.

A UESB pelo apoio financeiro.

“Nada acontece por acaso...”

RESUMO

GERALDINO, H. C. L. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio**. Itapetinga-BA: UESB, 2014. 63 p. (Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais - Área de concentração - Remediação de resíduos industriais e análises ambientais)*

Visando a minimização dos impactos ambientais e atender à legislação vigente, as indústrias têm buscado novas alternativas para o tratamento de seus efluentes. Dentro deste contexto, a técnica de Eletrofloculação tem se mostrado eficiente na redução de substâncias em efluentes industriais com as mais variadas características. Neste estudo o objetivo foi realizar o tratamento do efluente de uma indústria de laticínio através da técnica de Eletrofloculação utilizando um sistema de bancada. Os ensaios foram realizados utilizando uma fonte de corrente contínua de 10 amperes, eletrodos de ferro e um béquer de 1 litro. Foram feitas variação de pH (4,5 a 6), intensidade de corrente (1 a 2A) e tempo de eletrólise (30 a 60 min). A eficiência do tratamento foi comprovada por meio de análise da turbidez, cor e DQO. A turbidez foi o parâmetro que apresentou melhor eficiência com resultados superiores a 98% em todos os ensaios, chegando a registrar 99,98%. A maior redução para a cor foi de 94,90%, sendo que em 11 dos 27 ensaios a eficiência foi superior a 90%. Em relação à redução de DQO, o melhor valor alcançado foi 96,36% de eficiência. O experimento mostrou-se eficiente para redução de turbidez logo nos primeiros minutos dos ensaios, independente das variáveis. A baixa eficiência foi observada na redução de cor e DQO em ensaios que utilizaram corrente elétrica 2A e pH 6. Para este estudo os valores ótimos foram (pH 4,5; tempo 60 min e corrente 1,5A). O custo de operação ficou estimado em R\$ 3,11/m³, tornando-o economicamente viável ao tratamento de efluentes da indústria de laticínio.

Palavras-chave: Condutividade, DQO, Eletrólise, Turbidez.

* Orientadora: Julliana Izabelle Simionato, DSc. UESB.

ABSTRACT

GERALDINO, H. C. L. **Electroflocculation applied to treatment of dairy industry wastewater**. Itapetinga-BA: UESB, 2014. 63 p. (Dissertation in Environmental Sciences - Concentration area - Remediation of industrial waste and environmental analyzes)*

Aiming to minimize environmental impacts and meet the current legislation, the industries have sought new alternatives to treat their effluents. Within this context, the Electroflocculation technique has been shown effective in the removal of substances in industrial effluents with varied characteristics. In this study the objective was to treatment of dairy industry wastewater by the Electroflocculation technique of using a bench system. The tests were performed using a DC power source of 10 amps, iron electrodes and a beaker of 1 liter. Variations were made of pH (4.5 to 6), current intensity (1 to 2A) and electrolysis time (30 to 60min). The treatment efficiency was confirmed by analysis of turbidity, color and COD. Turbidity was the parameter that showed the best efficiency above 98% in all tests, reaching record 99.98 %. The largest reduction in color was 94.90%, while in 11 of 27 tests the efficiency was above 90%. Regarding the reduction of COD, the best value achieved was 96.36% efficiency. The experiment proved to be efficient for reducing turbidity in the first minutes of testing, independent of the variables. The low efficiency was observed in the reduction of color and COD in tests of electric current 2A and pH 6. For this study were the optimal values were (pH 4.5, time 60 min and current 1.5A). The operating cost was estimated at R\$ 3,11/m³, making it economically viable to treatment of dairy industry wastewater.

Keywords Conductivity, COD, Electrolysis, Turbidity.

* Adviser: Julliana Izabelle Simionato, DSc. UESB.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Objetivos.....	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Efluente lácteo.....	16
2.2 Parâmetros físico-químicos.....	17
2.2.1 Cor.....	18
2.2.2 Turbidez.....	18
2.2.3 pH.....	18
2.2.4 Condutividade elétrica.....	19
2.2.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	19
2.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅).....	20
2.2.7 Oxigênio Dissolvido (OD).....	20
2.2.8 Sólidos sedimentáveis, totais, fixos e voláteis.....	21
2.2.9 Temperatura.....	21
2.2.10 Cloretos.....	22
2.2.11 Ferro dissolvido.....	22
2.3 A legislação brasileira sobre os padrões de lançamento de efluentes.....	23
2.4 Eletrólise e fenômenos associados.....	23
2.4.1 Floculação.....	23
2.4.2 Eletrofloculação.....	24
2.4.2 Eletrocoagulação.....	26
2.4.3 Eletroflotação.....	26
2.4.4 Eletrólise da água.....	26
2.5 Tipos de arranjo de eletrodos.....	26
2.5.1 Distância entre os eletrodos.....	28
2.5.2 Condutores eletrolíticos.....	28
2.5.3 Reações do ferro.....	28
2.6 Fatores que afetam a Eletrofloculação.....	30

2.7 Vantagens e desvantagens da técnica de Eletrofloculação.....	30
2.8 Estudos sobre Eletrofloculação em efluentes lácteos.....	31
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Efluente de laticínio.....	33
3.2 Módulo experimental.....	33
3.3 Planejamento experimental e análise dos resultados.....	34
3.4 Cálculo do desgaste do eletrodo.....	38
3.4.1 Tempo de desgaste do eletrodo.....	39
3.4.2 Consumo de energia elétrica.....	40
3.4.3 Cálculo do custo de operação do sistema.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Caracterização do efluente bruto.....	41
4.2 Eficiência do tratamento.....	42
4.3 Valores de pH e condutividade final do efluente.....	47
4.4 Cálculo do desgaste do eletrodo.....	53
4.4.1 Tempo de desgaste do eletrodo.....	54
4.4.2 Cálculo do consumo de energia.....	54
4.4.3 Cálculo do custo de operação do sistema.....	54
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matriz codificada do Planejamento Experimental Completo 3^3	35
Tabela 2. Variáveis independentes estudadas nos ensaios de eletrofloculação: pH, tempo de reação (min) e intensidade de corrente (A).....	36
Tabela 3. Análises físico-químicas realizadas no efluente de laticínio.....	38
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto da indústria de laticínio.	41
Tabela 5. Eficiência na redução de turbidez, cor e DQO do efluente tratado pela da EF. Variáveis do processo: pH, (t) tempo, (A) amperagem.....	42
Tabela 6. Resultado da ANOVA para os modelos de redução de turbidez, cor e DQO. FV-Fonte de variação; SQ-Soma dos quadrados; GL-graus de liberdade; QM-Quadrado médio.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Interações que ocorrem dentro de um reator de Eletrofloculação (modificado de HOLT <i>et al.</i> , 2002).....	25
Figura 2. Tipos de arranjo de eletrodos. A-eletrodo monopolar agrupado em paralelo; B-eletrodo monopolar agrupado em série; C-eletrodo bipolar agrupado em paralelo. (Fonte: o autor).....	27
Figura 3. Fluxograma do sistema de tratamento da indústria de laticínio.....	33
Figura 4. Sistema de EF em batelada montado em escala de bancada.....	34
Figura 5. Eficiência da EF na redução dos parâmetros turbidez, cor e DQO.....	43
Figura 6. Gráficos de eficiência dos parâmetros em dois ensaios de EF.....	44
Figura 7. Aspecto visual de algumas amostras de efluente. A-efluente bruto; B-ensaio 22 (6/60/1,5); C-ensaio 27 (6/30/1); D-ensaio 19 (6/60/2); E-ensaio 10 (5/60/2); F-ensaio 06 (4,5/45/1); G-ensaio 03 (4,5/60/1).....	45
Figura 8. Etapas do processo de Eletrofloculação. A-efluente bruto; B-primeiros minutos de ensaio; C-EF após 20 minutos; D-estágio final do tratamento; E-efluente tratado em processo de sedimentação.....	46
Figura 9. Efeitos do tempo de EF sobre os valores de pH e condutividade elétrica do efluente tratado.....	47
Figura 10. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis e suas interações: turbidez (A), cor (B) e DQO (C).....	50
Figura 11. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de turbidez (%)......	51
Figura 12. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de cor (%)......	52
Figura 13. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de DQO (%)......	53
Figura 14. Custo operacional da EF em relação à eficiência do tratamento.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA - Análise de variância

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

APHA - American Public Health Association

ATP - Trifosfato de adenosina

CEPESA - Centro de Ensino e Extensão Socioambiental

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPEL - Companhia Paranaense de Energia

DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DLVO - Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EF - Eletrofloculação

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IABr - Instituto Aço Brasil

NBR - Norma Brasileira

OD - Oxigênio Dissolvido

PEC - Planejamento Experimental Completo

PPGCA - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

PR - Paraná

UEM - Universidade Estadual de Maringá

UESB - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais tem se tornado cada vez mais críticos e frequentes. O crescimento populacional e industrial aumentou ainda mais a crescente necessidade de água, enquanto a oferta se manteve constante. A má gestão dos recursos hídricos tem contribuído para uma significativa redução do fornecimento de água potável, levando os órgãos de controle ambiental a estabelecerem limites mais rígidos às normas vigentes para disposição de efluentes no meio ambiente (ALLEGRE *et al.*, 2004).

Muitos dos processos utilizados no tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como por exemplo, os sais de alumínio (SWIFT, 1998; SILVA, 2010). Estes produtos químicos, devido à toxicidade de algumas moléculas, podem causar sérios danos aos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações (WIENDL, 1998).

Os impactos ambientais oriundos da indústria de alimentos são significativos devido ao grande consumo de água usado nos processos industriais e elevado volume de efluente produzido, além do grande volume de lodo gerado nas estações de tratamento (RAMJEAWON, 2000).

O setor de laticínios representa uma das atividades mais importantes na indústria brasileira, sendo o Brasil 5º colocado no ranking mundial de produção de leite. Em 2011 o país produziu cerca de 32 bilhões de litros, e o Paraná foi o 3º Estado com maior produção de leite, com cerca de 11,9% do total nacional (IBGE, 2011).

Segundo Galambos *et al.* (2004), a indústria de laticínios, em comparação com outras atividades industriais, necessita de grandes volumes de água potável. Seus despejos são de origem orgânica, e devido às altas concentrações de nutrientes, sólidos em suspensão e gorduras, estes efluentes podem causar graves danos ambientais se não forem tratados adequadamente antes do lançamento nos corpos hídricos.

De acordo com Domingues *et al.* (1999), grande parte dos estabelecimentos industriais tem enfrentado crescentes problemas quanto à disposição final de seus efluentes. Diante desta situação, torna-se necessário a implantação de um tipo de tecnologia viável e adequada à realidade do país. Por isso, é um grande desafio aprimorar técnicas de tratamento de água residuária diminuindo os riscos de contaminação ambiental e ao mesmo tempo proporcionando um baixo custo de implantação e operação.

Segundo Salgado *et al.* (2009), vários estudos já foram realizados, a fim de encontrar o melhor tratamento, tanto economicamente quanto ambientalmente correto para os efluentes industriais. Entre os tratamentos mais utilizados encontram-se os físico-químicos, como por exemplo, a coagulação, sedimentação e filtração, seguidos de outros processos como o biológico ou os tratamentos que usam carvão ativado.

Atualmente, pesquisas estão sendo realizadas investindo-se em tratamentos que envolvem reatores eletroquímicos na descontaminação dos mais variados tipos de efluentes. A tecnologia de tratamento de efluente líquido usando a eletrólise é denominada Eletrofloculação (EF), considerada uma alternativa promissora devido à eficiência na redução de substâncias em efluentes industriais. Esta técnica também é conhecida por Eletrocoagulação e/ou Eletrocoagulação-flotação (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Borba *et al.* (2010), afirmam que a técnica de EF desperta muito interesse devido à sua simplicidade de operação, além de apresentar possibilidades de tratamento para diferentes tipos de efluentes (e.g sanitários, laticínio, curtume, têxtil, avícola, petróleo).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de um sistema de Eletrofloculação, em escala de bancada, no tratamento de efluente de uma indústria de laticínio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente bruto em termos de parâmetros físico-químicos;
- Verificar e aperfeiçoar as condições experimentais para os testes de EF;
- Avaliar o tratamento do efluente pelo processo de EF utilizando eletrodo de ferro;
- Determinar a eficiência do tratamento por meio de análise do efluente final;
- Determinar a eficácia do sistema de EF pelas análises estatísticas;
- Avaliar os custos relativos ao processo de tratamento por EF;
- Avaliar a viabilidade econômica dos processos *versus* viabilidade técnica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Efluente lácteo

O volume de água necessário para o beneficiamento do leite coloca a indústria de laticínios como uma das principais geradoras de efluentes industriais. Estima-se que para cada litro de leite beneficiado sejam gerados cerca de 2,5 litros de efluentes (CAMPOS *et al.*, 2004).

Esses efluentes apresentam uma elevada Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio em consequência da grande quantidade de lipídios, carboidratos e proteínas, que conferem ao sistema uma alta carga orgânica. Quando lançados em corpos d'água sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido e colocam em risco todo o ecossistema aquático (RAMASAMY *et al.*, 2004).

Para um laticínio se adequar aos padrões da legislação ambiental, é necessário que algumas medidas sejam tomadas, como a redução dos efluentes líquidos gerados no beneficiamento do leite e seus derivados bem como o seu tratamento, visando à minimização do impacto ambiental, provocado por este tipo de atividade industrial. Em um laticínio, mesmo que haja o aproveitamento do soro gerado na produção de queijo, a água de lavagem sozinha já é responsável por sérios danos ambientais (SILVA, 2010).

Em uma indústria de laticínio, os efluentes podem ser gerados nas mais variadas operações, como: lavagem e limpeza, descarga, descarte, vazamentos e derramamentos. As operações de lavagem e limpeza consistem no enxágue e desinfecção de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite e outras impurezas, e também na lavagem de pisos. A descarga e descarte estão relacionados aos descartes de soro, sólidos do leite retido em clarificadores, pequenos resíduos de queijo retidos em peneiras, descarte de leite e outras misturas devido a falhas ou interrupção no processo e a purga de soluções de limpeza. Já os vazamentos e derramamentos ocorrem em tubulações e outras instalações devido à operação ou à manutenção inadequada e transbordamento de tanques (DAUFIN, 2001; MACHADO *et al.*, 2002; OMIL *et al.*, 2003).

As características dos despejos das indústrias lácteas variam de acordo com o tipo de produto. No processo de beneficiamento do leite e seus derivados podem surgir alguns resíduos como: soro, leite ácido e leitelho (GILLIES, 1974; PANESAR *et al.*, 2007):

- Soro, é um subproduto da fabricação de queijos e outros produtos de leite acidificado. Possui os mesmos componentes solúveis do leite, como a lactose, proteínas, sais minerais, dentre outros, e sua composição varia de acordo com a capacidade do leite trabalhado, bem como do tipo de queijo processado e as perdas ocorridas neste processo.

- Leite ácido, é oriundo da contaminação durante o manejo que altera a acidez do leite.

- Leitelho, correspondente ao subproduto da fabricação da manteiga, com alto teor de fosfolipídios.

O efluente da indústria láctea contém elevados índices de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) e lipídeos. A acumulação de lipídeos causa problemas na digestão anaeróbia de efluentes, como toxicidade aos microrganismos metanogênicos, formação de espumas, devido ao acúmulo de ácidos graxos não biodegradados e decréscimo da concentração de Trifosfato de Adenosina (ATP) (PERLE *et al.*, 1995; SALMINEN & RINTALA, 2002).

O valor da DQO estimado para efluente lácteo é em torno de 3.000 mg/L. Em setores onde há uma grande produção de queijos e derivados, este valor pode chegar a 50.000 mg/L (HWU *et al.*, 1998; GAVALA *et al.*, 1999).

Entre os principais efluentes do setor de laticínios encontra-se o soro de queijo, que é o líquido resultante da separação das caseínas e da gordura do leite no processo de elaboração do queijo. Para cada 10 kg de leite integral são produzidos, em média, 1 kg de queijo e 9 kg de soro líquido (WALZEN *et al.* 2002; SILVA, 2010).

A DBO₅ de um litro de soro pode variar de 30.000 a 60.000 mg/L, enquanto que a DQO pode chegar a 80.000 mg/L, tornando-o altamente poluente em consequência do elevado consumo de oxigênio dissolvido da água (MORAIS, 2003).

2.2 Parâmetros físico-químicos

Atualmente existem inúmeras metodologias capazes de identificar poluentes em águas superficiais. Uma análise completa seria, na prática, inviável, por isso uma caracterização físico-química considera apenas os parâmetros mais representativos.

Os principais parâmetros físico-químicos a serem avaliados para a verificação da qualidade da água de corpos hídricos são: físicos (cor, turbidez, sabor e odor, temperatura, etc.); químicos (pH, alcalinidade, acidez, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido e matéria orgânica, entre outros) (VON SPERLING, 1995).

2.2.1 Cor

Avaliar a cor da água passou a ser uma medida importante no controle de sua qualidade, uma vez que, os materiais dissolvidos causadores da cor, são precursores de substâncias nocivas à saúde. Sendo assim, a cor do corpo hídrico, ou do efluente, passou a ser associado a inconvenientes sanitários, podendo também suprimir os processos fotossintéticos nos cursos d'água (LEAL & LIBÂNIO, 2002).

2.2.2 Turbidez

A turbidez é originada pela presença de materiais insolúveis em meio aquoso. Um líquido é considerado turvo quando contém material em suspensão ou coloidal. Esta medida representa a redução da transparência de uma amostra devido à presença de material em suspensão. A medida da turbidez, baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra, sob condições definidas, e a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão, sob as mesmas condições (APHA, 1998).

As partículas em suspensão presentes nos corpos hídricos refletem a luz, fazendo com que esta não chegue aos organismos aquáticos, impossibilitando assim, a realização de processos como o da fotossíntese. Por isso, a turbidez é um importante parâmetro a ser analisado, permitindo evidenciar tais alterações em ambientes aquáticos (VAZ, 2009).

2.2.3 pH

Segundo Apha (1998), a medida do pH é um dos testes mais importantes e frequentemente o mais usado na química da água. É aplicado como parâmetro de avaliação em todas as fases de tratamento de água potável e água residuária, como por exemplo, na neutralização ácido-base, precipitação, coagulação, desinfecção, e controle da corrosão.

As restrições de faixas de pH são estabelecidas de acordo com a legislação federal, a resolução Conama nº 430/11, relata que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que o pH esteja entre 5 e 9. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais se dá diretamente devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto é muito importante, podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, e em outras condições, podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (BRASIL, 2011).

O sistema de EF é altamente dependente das características químicas do meio aquoso. O valor do pH por exemplo, quando não ajustado adequadamente afeta tanto a eficiência de corrente como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. O pH do efluente após o tratamento por EF pode aumentar, no caso de efluentes ácidos e decrescer quando o efluente for alcalino (CHEN, 2004).

2.2.4 Condutividade elétrica

É a medida da capacidade de conduzir corrente elétrica. Pode-se utilizar o parâmetro da condutividade elétrica para obter uma noção da quantidade de sais em uma solução, uma vez que, está diretamente ligada à quantidade de sólidos dissolvidos totais (MACHADO, 2006).

A condutividade elétrica de um efluente dependente da quantidade de íons condutores presentes no líquido, que são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Quanto maior a concentração desses íons, maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, sendo assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

2.2.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, que é medida em teste específico. É expressa em miligramas de oxigênio por litro de água e usada geralmente como indicador do grau de poluição de um corpo d'água, ou de uma água residuária (NBR 9896/93).

É frequentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuárias, pois é um parâmetro que estima, de modo indireto, a quantidade de oxigênio dissolvido que será consumido na degradação da matéria orgânica, presente no ambiente aquático ou numa solução aquosa residuária. Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (HANSON, 1973; ROCHA *et al.*, 1990).

2.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ é um indicador que determina indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos através da respiração celular. É uma medida que procura retratar em laboratório o fenômeno que acontece no corpo d'água e também um teste padrão, realizado a uma temperatura constante de 20°C durante um período de incubação também fixo de 5 dias (DERISIO, 1992).

Assim uma amostra é coletada em duplicata, e em uma delas é medido o oxigênio dissolvido após a coleta. O oxigênio da outra amostra é medido após cinco dias, período em que a amostra fica em incubadora a uma temperatura de 20°C. A diferença de concentração de oxigênio representa a Demanda Bioquímica de Oxigênio (oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica via respiração dos microrganismos). É um indicador estimativo, já que as condições: turbulência das águas, aeração e insolação, não são consideradas (DERISIO, 1992).

Para efluentes industriais que não possuem oxigênio suficiente e nem microrganismos, é necessário além da diluição e introdução de nutrientes, adicionar "semente", ou seja, uma porção de esgoto com microrganismos e DBO₅ conhecido para corrigir o resultado final. No período de 5 dias a 20°C, é consumido cerca de 70% a 80% da matéria orgânica (esgoto doméstico); após 5 dias começa a demanda nitrogenada, em que durante cerca de 20 dias são consumidos 100 % da matéria orgânica. O esgoto é considerado biodegradável quando a relação DQO/DBO₅ é menor que 5 (APHA, 1998).

2.2.7 Oxigênio Dissolvido (OD)

O Oxigênio Dissolvido mostra o grau de aeração da água e pode ser usado como indicativo de qualidade. A presença de oxigênio dissolvido é de importância vital para os seres aquáticos aeróbios. A introdução de OD no recurso hídrico ocorre através da fotossíntese, da ação de aeradores ou do próprio contato do ar atmosférico. O teor de oxigênio na água varia principalmente com a temperatura e com a altitude (CETESB, 1988).

Este parâmetro é usado para verificar a qualidade de águas e efluentes, sendo um dos critérios mais importantes na determinação das condições sanitárias. Este parâmetro avalia o efeito de despejos oxidáveis (de origem orgânica) no curso hídrico, servindo como indicador das condições de vida na água e para avaliar o processo de autopurificação. O

método mais usado nas análises é o de Winkler (iodometria), com alternativas de modificações, dependendo da presença de eventuais interferentes, os mais comuns são os nitritos (DERISIO, 1992; VON SPERLING, 1995).

2.2.8 Sólidos sedimentáveis, totais, fixos e voláteis

Este parâmetro também pode auxiliar na determinação da qualidade da água, no que se refere à quantidade de resíduos presentes nos efluentes, avaliando o peso total dos constituintes minerais presentes na água por unidade de volume. A concentração de sólidos totais envolve todos os compostos particulados e dissolvidos, todas as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas num líquido sob formas moleculares, ionizadas ou microgranulares, como metais, sais inorgânicos, óleos e graxas e matéria orgânica presente no efluente (APHA, 1998).

Os sólidos são classificados de acordo com o seu tamanho e estado. Sólidos em suspensão são os sólidos que ficam retidos em filtros, já os sólidos dissolvidos são os que passam pelos filtros. Em relação às características químicas temos os sólidos voláteis, que compreendem a matéria orgânica e os compostos transformáveis em vapor quando aquecidos a 600⁰C, e os sólidos fixos que são as substâncias inorgânicas ou minerais (BATALHA & PARLATOIRES (1977).

Pode-se fazer o acompanhamento do tratamento biológico de uma água residuária em suas várias etapas e estimar sua eficiência através do controle dos teores de sólidos totais fixos e voláteis, devido a sua boa correspondência com a matéria orgânica (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

As operações de secagem, calcinação e filtração são as que definem as diversas frações de sólidos, e os métodos empregados para a determinação de sólidos são os gravimétricos, utilizando uma balança analítica ou de precisão. A classificação dos sólidos sedimentáveis pode ser feita pela decantabilidade utilizando cones Imhoff (VON SPERLING, 1996).

2.2.9 Temperatura

De acordo com Daneshvar *et al.* (2004), o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência de remoção, causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos, o que facilita a colisão deles com o coagulante formado. Caso o valor da temperatura seja superior a 27°C, a eficiência de remoção irá

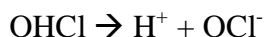
diminuir devido à formação de flocos indesejados e aumentará a solubilidade dos precipitados.

Temperaturas elevadas aumentam a atividade das moléculas na solução e conseqüentemente, a condutividade elétrica e a corrente eletrolítica serão aumentadas (SHEN *et al.*, 2006).

2.2.10 Cloretos

No processo de EF, quando se tem um efluente que apresenta uma condutividade elétrica muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém, isto conduz à oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons (OCl⁻), que são fortes oxidantes capazes de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente (GOLDER *et al.*, 2005).

A produção eletroquímica de hipoclorito/cloro em uma solução que contém íons cloreto pode ser dada pelas seguintes reações (RAJKUMAR & PALANIVELU, 2004):



2.2.11 Ferro dissolvido

O elemento ferro é encontrado principalmente nos estados de oxidação ferroso (Fe⁺²) e férrico (Fe⁺³). No estado ferroso, forma compostos solúveis principalmente hidróxidos, sendo mais solúvel do que o íon férrico, portanto, os inconvenientes que o ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao ferro (Fe⁺²), que, por ser mais solúvel, é mais frequente. Por possuir caráter oxidante, o íon ferroso é um importante agente de decomposição de matéria orgânica e potencializador da oxidação de sulfetos (ROSE & ELLIOTT, 2000; BAIRD & GRASSI, 2002).

A determinação do ferro dissolvido requer métodos analíticos rigorosos. As técnicas mais usuais são: a espectrofotometria, que utiliza um ligante de seletividade para o ferro ou para um dos seus estados de oxidação, produzindo um complexo colorido com alta absorvidade molar; reação de complexação com a ortofenantrolina, que reage com o ferro ferroso produzindo um complexo avermelhado (APHA, 1998).

2.3 A legislação brasileira sobre os padrões de lançamento de efluentes

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos d' água, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. É um condicionante importante no tratamento dos efluentes industriais, principalmente no que diz respeito às concentrações dos parâmetros da carga orgânica (DBO₅ e DQO) lançado no corpo receptor (BRASIL, 2005).

As condições e padrões de lançamento de efluentes estabelecido pela resolução Conama nº 357/2005, foram revogadas, de modo que o lançamento de efluentes deverá ser realizado observando os critérios estabelecidos na resolução Conama nº 430/2011, a qual dispõe que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor, características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais, onde são enquadradas (BRASIL, 2011).

2.4 Eletrólise e fenômenos associados

Eletrólise é a decomposição (ou alteração de composição química) que uma corrente elétrica provoca ao percorrer um eletrólito. O fenômeno passa-se na superfície dos condutores metálicos (eletrodos) através dos quais a corrente entra e sai da solução eletrolítica. O eletrodo que conduz a corrente para a solução é o ânodo; o outro, através do qual a corrente abandona o eletrólito, é o cátodo. O primeiro tem um potencial elétrico mais elevado (o positivo) que o segundo (o negativo). Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores elétricos) imersos em um eletrólito que transporta íons (TICIANELLI & GONZALES, 2005).

Os fenômenos associados ao processo de eletrólise podem ser explicados por alguns fatores que atuam em conjunto, como por exemplo, em um sistema de tratamento eletrolítico. A seguir estão descritos alguns fenômenos associados à eletrólise como, eletrofloculação, eletrocoagulação, eletroflotação, eletrólise da água e da solução com (NaCl).

2.4.1 Floculação

A floculação é a aglomeração dos colóides sem carga eletrostática, resultantes dos choques mecânicos sucessivos causados por um processo de agitação mecânica. Os colóides, ou sistemas coloidais, são misturas em que as partículas dispersas têm um

diâmetro compreendido entre 1 nanômetro e 1 micrometro, partículas estas que podem ser átomos, íons ou moléculas. As partículas coloidais são capazes de perpassar por um filtro, mas não por uma membrana semipermeável. Elas são grandes o bastante para refletir e dispersar a luz (SANTOS *et al.*, 2001).

O processo de floculação ocorre em três estágios. O primeiro é a promoção de encontros pericinetos entre as partículas em suspensão. Estes encontros são ocasionados principalmente pelo movimento Browniano das partículas, ou seja, um movimento errático que é causado pela energia térmica liberada após a desestabilização dos colóides. O segundo estágio é o encontro ortocinético das partículas, promovidos pelo gradiente de velocidade do líquido. No último estágio, os encontros colóides acontecem através da sedimentação diferenciada dos flocos (DI BERNARDO, 1993).

2.4.2 Eletrofloculação

Para explicar a floculação, a teoria mais aceita e utilizada é a desenvolvida por Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO). Onde a aproximação entre os colóides presentes na solução é consequência do movimento browniano das partículas. Quando dois colóides se aproximam, ocorre interação entre as camadas difusas, o que leva à repulsão em razão da força eletrostática entre eles. Essa força de repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal, entretanto, elas sofrem também ação das forças de Van der Waals do tipo dipolo permanente e dipolo induzido, que atuam nos átomos presentes nos colóides, fazendo com que ocorra atração entre as partículas (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

O processo da EF atua em sólidos suspensos, como bactérias e algas, e moléculas orgânicas dissolvidas como corantes, detergentes, gorduras, óleos e graxas, aumentando o tamanho das partículas e promovendo conjuntamente a flotação e/ou sedimentação, além de remover metais pesados provenientes de efluentes de várias origens (CARMONA *et al.*, 2006 *apud* BOROSKI, 2007).

A (Figura 1) mostra os complexos formados na etapa de geração eletroquímica. Nela podemos observar a produção dos íons metálicos no eletrodo de carga positiva (ânodo), formando o agente coagulante (Fe^{3+}) que dará origem aos flocos. Há também a formação de microbolhas de hidrogênio e oxigênio no eletrodo de carga negativa (cátodo), geradas por meio do fenômeno da redução, sendo responsáveis pelo processo de flotação das partículas.

No fundo do recipiente pode-se observar o acúmulo de lodo, esta sedimentação acontece quando há aplicação de uma corrente mais baixa, que por sua vez, produz uma densidade baixa de microbolhas afetando o fluxo ascendente dos particulados e assim favorecendo o processo de decantação (HOLT *et al.*, 2002).

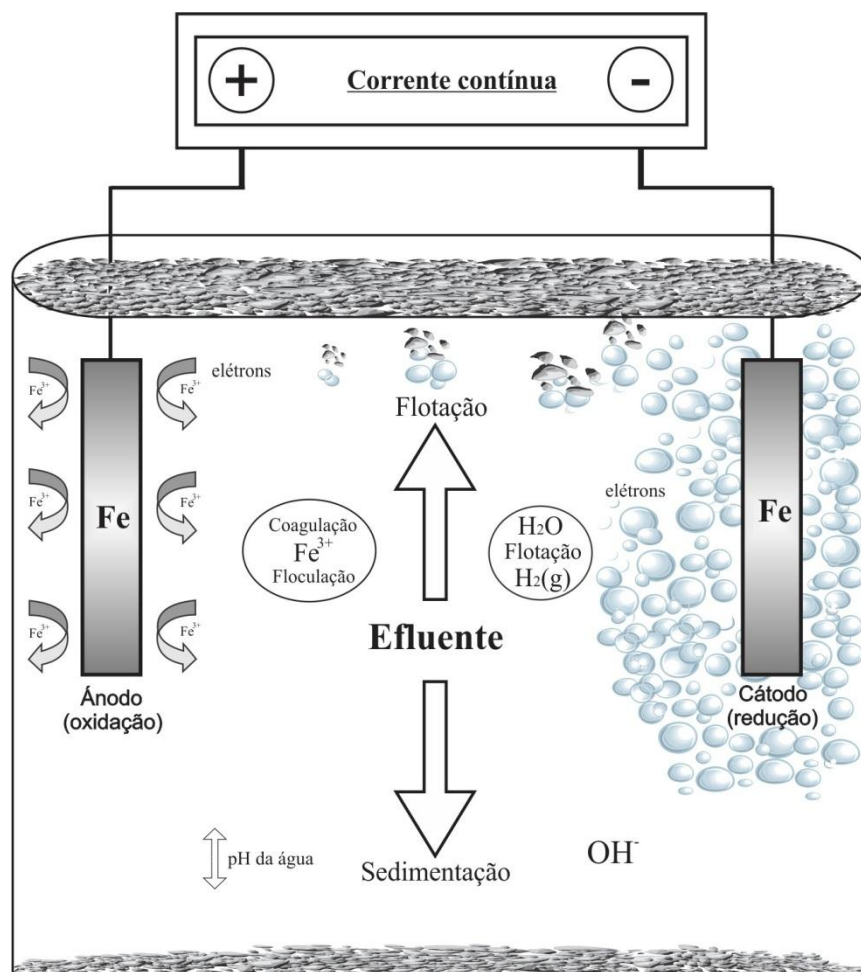


Figura 1. Interações que ocorrem dentro de um reator de Eletrofloculação (modificado de HOLT *et al.*, 2002).

De acordo com Crespilho & Rezende (2004), o sistema que está em estágio de floculação é regido pela interação entre as forças de repulsão e atração. Essas interações dependem da concentração iônica, pois, quando a concentração é baixa, a energia resultante é de repulsão e atinge um valor máximo conhecido como (barreira de energia), e caso haja aumento da concentração iônica do meio, será possível ter a barreira de energia rompida e, então, ocorrerá o contato entre as partículas coloidais.

2.4.3 Eletrocoagulação

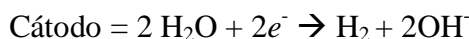
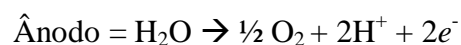
Nela ocorre a coagulação das partículas, através da reação do metal carregado positivamente com as partículas de cargas negativas. Nesta etapa é de grande interesse que a hidrólise resulte em hidróxido, uma vez que esse composto será o maior responsável por remover as impurezas do efluente. Entretanto, outras reações também podem ocorrer como, a adsorção e a neutralização, causando algumas limitações no processo, porém, seus efeitos são bem menos expressivos quando comparados com a ação dos hidróxidos formados a partir da oxidação do ânodo (FORNARI, 2009).

2.4.4 Eletroflotação

Segundo Mollah *et al.* (2004), esta etapa consiste na flotação das impurezas ou eletroflotação ocasionada pela geração de microbolhas de hidrogênio ou oxigênio no cátodo. A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Pequenas bolhas promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência de separação no processo.

2.4.5 Eletrólise da água

Na eletrólise da água há formação de gases eletrolíticos pelas reações que ocorrem no ânodo e no cátodo. No cátodo ocorre a redução da água ao hidrogênio e no ânodo ela é oxidada ao oxigênio, auxiliando na ascensão das partículas do poluente, tais reações podem ser observadas a seguir (TICIANELLI & GONZALES, 2005).



2.5 Tipos de arranjos de eletrodo

Os eletrodos podem ser arranjos de modo monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais, uma vez que, apresenta um esquema simples agrupado em pares. E em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para a corrente de fluxo, porque estes eletrodos apresentam uma resistência maior, devido a maneira que são agrupados (MOLLAH, 2001).

Na (Figura 2) são apresentados três tipos de arranjos de eletrodos que podem ser usados em um sistema de EF. Nos arranjos (A e B) tem-se um conjunto de eletrodo monopolar, ou seja, cada placa possui apenas um polo, gerando reações anódicas (+) ou catódicas (-). No arranjo em paralelo (A) a corrente elétrica é igualmente dividida entre todos os eletrodos das células em um esquema simples com um par de ânodos e um par de cátodos. No arranjo em série (B), dois eletrodos são ligados à fonte de energia e os outros dois são conectados entre si, sem nenhuma conexão elétrica, porém a mesma corrente circula entre os eletrodos no momento em que ele entra em contato com o meio aquoso.

E no arranjo (C), os eletrodos estão distribuídos em paralelo, com apenas duas placas ligadas à fonte de energia e as demais ficam livres, sem nenhum tipo de conexão.

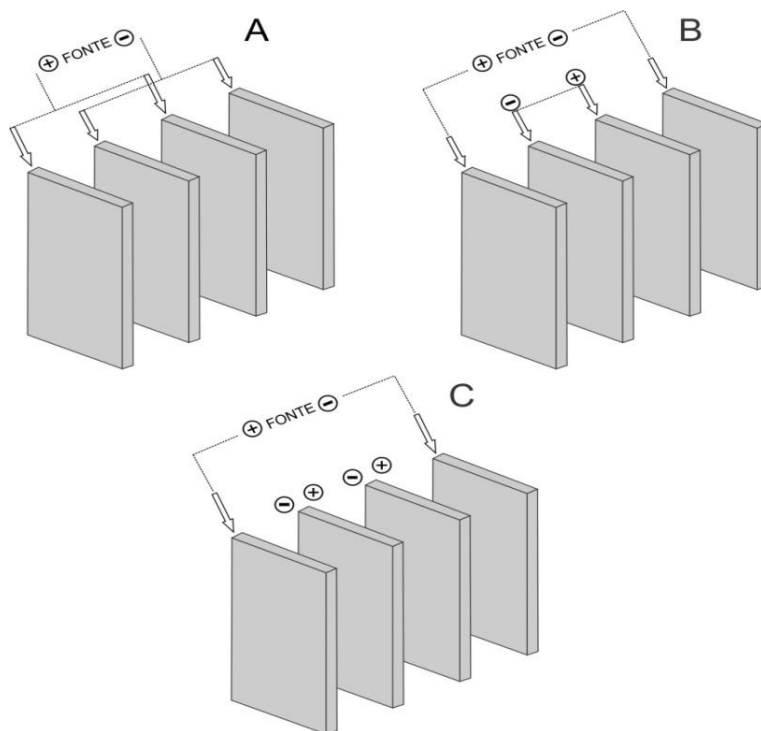


Figura 2. Tipos de arranjo de eletrodos. A-eletrodo monopolar agrupado em paralelo; B-eletrodo monopolar agrupado em série; C-eletrodo bipolar agrupado em paralelo. (Fonte: o autor).

Estes são denominados eletrodos bipolares, pois, possuem a capacidade de gerar cargas positivas e negativas, quando em contato com o meio aquoso. De acordo com Mollah (2001), quando uma corrente elétrica é passada através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora são transformados em lados carregados, e apresentam carga oposta à carga do eletrodo vizinho.

2.5.1 Distância entre os eletrodos

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

A distância entre os eletrodos é uma importante variável quando se deseja otimizar os custos de operação de uma determinada unidade de tratamento. Recomenda-se que, quando a condutividade do efluente for relativamente elevada, utiliza-se um maior espaço entre os eletrodos, e quando o valor for moderado, recomenda-se usar um menor distanciamento entre eles, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, e neste caso, a corrente não será alterada (CRESPILO & REZENDE, 2004; DANESHVAR *et al.*, 2004).

2.5.2 Condutores eletrolíticos

Para que uma solução seja considerada condutora de eletricidade a mesma deve permitir que as cargas internas movam-se de um ponto a outro com a finalidade de completar o circuito. Nas soluções eletrolíticas, os íons portadores de carga tem liberdade de movimento, oposto a carga do eletrodo, esses íons são provenientes da dissociação iônica (compostos iônicos) ou ionização (compostos moleculares) de compostos ácidos, básicos ou salinos, em água, como por exemplo, solução aquosa de cloreto de sódio (dissociação iônica) e solução aquosa de ácido clorídrico (ionização) (DENARO, 1974; BASTOS *et al.* 2011).

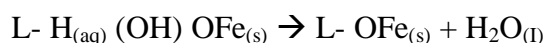
Na condução eletrolítica ocorrem reações químicas de oxidação-redução no instante em que os íons do líquido entram em contato com os eletrodos. Diferente da condução metálica, o aumento da temperatura geralmente aumenta a condutividade da solução, isso ocorre porque nessas soluções, não apenas a energia cinética média dos íons aumenta com o aumento da temperatura, mas também a viscosidade do solvente diminui e, portanto os íons podem mover-se com maior velocidade, o que melhora a condutividade elétrica (BASTOS *et al.* 2011).

2.5.3 Reações do ferro

Os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos podem formar íons monoméricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e complexos hidroxí-poliméricos, tais como: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$,

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ dependendo do pH da solução. Esses compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação (MOLLAH *et al.*, 2004).

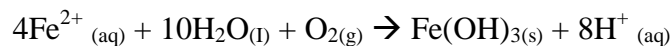
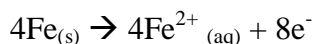
Segundo Crespilho & Rezende (2004), os sólidos de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes do efluente por complexação ou atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável de compostos férricos é o composto R-FeO(OH), o qual pode formar complexos em que o poluente age como um ligante (L), de acordo com a reação a seguir:



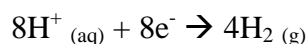
Os principais mecanismos de reações para os eletrodos de ferro são:

Mecanismo 1

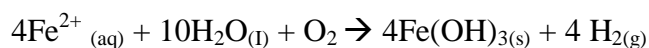
Ânodo:



Cátodo:

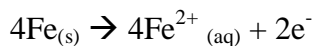


Reação global:

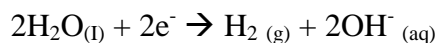


Mecanismo 2

Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



2.6 Fatores que afetam a Eletrofloculação

A densidade de corrente elétrica aplicada, o pH inadequado, o material dos eletrodos, a baixa condutividade da solução aquosa e a passivação dos eletrodos podem comprometer a eficiência do processo de EF. Dentre todos esses fatores podemos destacar o fenômeno da passivação como o principal fator que afeta o processo de EF. De acordo com Mameri *et al.* (1998), a passivação do eletrodo é a formação de uma camada inibidora, geralmente um óxido, na superfície do eletrodo (ânodo) impedindo a dissolução do metal e a transferência de elétrons, limitando, desse modo, a geração do agente coagulante. Com o tempo, a espessura desta camada aumenta, e reduz a eficácia do processo como um todo, pois haverá perda da eficiência devido ao aumento da resistividade.

A passivação é vista como uma limitação séria na aplicação do sistema de EF, algumas medidas simples como, o uso de materiais novos, de diferentes tipos de eletrodos e estratégias operacionais (tais como a reversão de polaridade periódica), conduzem certamente a reduções significativas no impacto desse fenômeno (MAMERI *et al.*, 1998; HOLT *et al.*, 2002).

2.7 Vantagens e desvantagens da técnica da Eletrofloculação

De acordo com Hosny (1996); Wiendl (1998); Crespilho & Rezende (2004); Mollah *et al.* (2004) as principais vantagens do uso das técnicas eletrolíticas são:

- Os sistemas dispensam o uso de coagulantes químicos e microrganismos para realizar o tratamento de efluentes;
- A seleção apropriada do material do eletrodo e das condições da solução permite obter bons resultados para processos de separação;
- Requer equipamentos simples e de fácil operação, onde a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Possui controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Ocorre a formação de flocos mais estáveis, melhorando a remoção por processos secundários, como por exemplo, a filtração;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o efluente ao topo da solução, onde a remoção acontece mais facilmente;

- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- O cloreto de sódio (NaCl) pode ser utilizado para aumentar a condutividade do efluente e conseqüentemente diminuir a carga elétrica aplicada. O NaCl também proporciona a desinfecção do resíduo pela formação de cloretos;
- Variando a densidade de corrente dá-se a possibilidade de variar a concentração do gás no meio, teoricamente aumentando a colisão das bolhas.
- O lodo gerado no processo possui textura espumosa e concentra baixa umidade, o que diminui o tempo de desidratação em leito de secagem.

A Eletrofloculação também possui algumas desvantagens (MOLLAH *et al.*, 2001; AVSAR *et al.*, 2007):

- Uma película impermeável de óxido pode ser formada no cátodo conduzindo a uma perda de eficiência da unidade (passivação);
- Os eletrodos de sacrifício (cátodo) são dissolvidos na água residuária em consequência da oxidação, e necessitam serem substituídos regularmente;
- Em alguns casos são requeridas cargas elétricas mais elevadas devido à baixa condutividade de alguns efluentes;
- O uso da eletricidade pode ser caro em alguns lugares;
- A aplicação de cargas elevadas de corrente pode gerar grandes quantidades de resíduos metálicos oriundos da oxidação do eletrodo e apresentar coloração no efluente.

2.8 Estudos sobre Eletrofloculação em efluentes lácteos

Os estudos sobre o tratamento de efluentes pela técnica de EF são realizados, em sua maioria, utilizando-se eletrodos de ferro e alumínio, por serem elementos facilmente encontrados no mercado. O ferro, porém, apresenta baixo custo, quando comparado a outros metais, e possui grande potencial de oxidação/redução, isso torna seu uso mais comum na maioria dos sistemas de tratamento de efluentes. A seguir são apresentados alguns estudos sobre tratamento de efluentes de indústria de laticínio pela técnica de EF.

Silva *et al.* (2000), estudaram a viabilidade técnica da aplicação do processo eletrolítico na redução da DQO do efluente de uma indústria de laticínios. Além do pH, condutividade elétrica e variações de carga, também foi avaliado o tipo de material dos eletrodos, realizando-se ensaios com eletrodos de ferro e alumínio. Os resultados

mostraram que os dois metais tiveram eficiência semelhante na redução da carga orgânica suspensa e o percentual de redução da DQO do efluente variou de 70 a 80 % com o uso de pH 4,5 (ferro) e pH 6 (alumínio).

Sengil & Ozacar (2006), também usaram em seu experimento um efluente de laticínio cujo pH variava entre 6,0 e 7,5 e a DQO em torno de 18.300 mg/L. Os eletrodos utilizados foram do tipo bipolar conectados em paralelo com distância de 2,5cm. Este experimento foi desenvolvido com agitação e as variáveis foram: concentração de cloreto de sódio, pH e densidade de corrente elétrica. A otimização foi encontrada em corrente de 6A, pH entre 6 e 7, com apenas 1 min de EF. O resultado foi 98% de redução de DQO, porém o efluente final apresentou cor alaranjada.

No estudo de Tchamango *et al.* (2010), os autores fizeram uma comparação da EF do efluente lácteo com o tratamento convencional, utilizando reator de 2 L com agitação e um par de eletrodos de alumínio, com amperagem variando de 3 a 30A. Neste experimento a EF apresentou eficiência de 61% para a redução da DQO e quando foi comparada ao método convencional, a eficiência foi a mesma em ambos experimentos.

Em um estudo mais recente, Valente *et al.* (2012) realizaram um experimento com efluente de laticínio utilizando eletrodo de ferro, com variações de pH entre 5 e 9, tempo de eletrólise de 5 a 20 min e densidade de corrente elétrica de 31 a 61,6A/m². Neste experimento a eficiência na redução da DQO foi de 58% e a turbidez 95%. A otimização foi encontrada com para pH 7, tempo de 15 min e corrente de 50A/m², também foi observado uma coloração alaranjada no efluente tratado.

No estudo realizado por Dallago *et al.* (2012), com eletrodo de alumínio na Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente de laticínio, os autores obtiveram uma eficiência de 99,95% para redução da turbidez, 99,17% para redução da cor e 80,46% para redução da DQO. Neste estudo a condição ótima foi (pH 7, distância entre as placas 0,5 cm e tensão de 5V).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Efluente de laticínio

O efluente utilizado neste estudo foi coletado em um laticínio, localizado no município de Terra Boa-PR sob as coordenadas (23°45'36.20" S e 52°26'43.53" O). O sistema de tratamento do laticínio é composto por pré-tratamento em caixa de separação de gordura seguido de duas lagoas de estabilização (Figura 3).

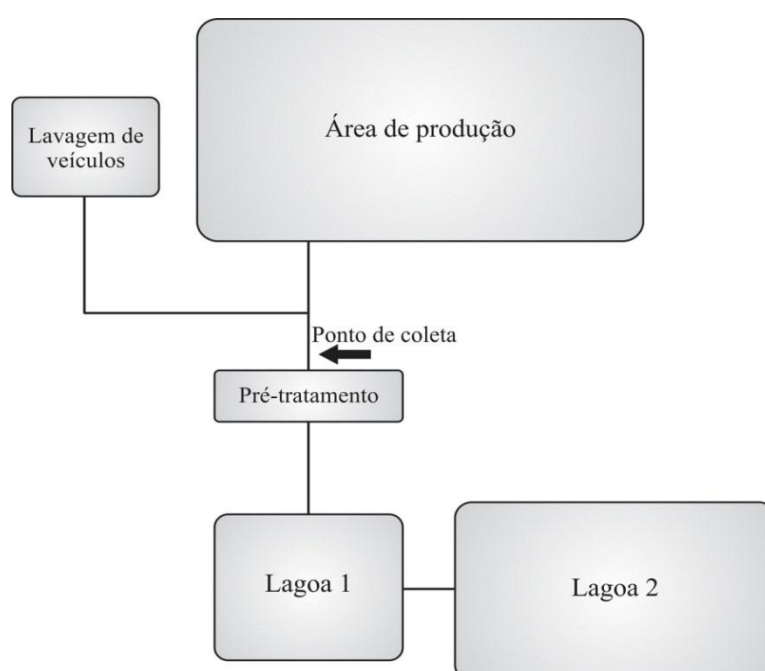


Figura 3. Fluxograma do sistema de tratamento da indústria de laticínio.

3.2 Módulo experimental

A técnica de EF foi aplicada utilizando-se um sistema em batelada montado no laboratório de química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O reator utilizado foi um béquer de vidro (borossilicato 3.3) com capacidade máxima de 1 Litro, o qual comportou os eletrodos, configurando a célula eletrolítica (Figura 4). O eletrodo foi constituído de seis placas de ferro (celas) medindo 14x6 cm e 3 mm de espessura, agrupadas paralelamente em distância de 1,5 cm e presas por dois tubos de borracha para o isolamento. Essa configuração recebe o nome de colmeia. A fonte utilizada no experimento foi uma Instrutherm DC Power Supply - FA 1030 com intensidade máxima de 10 amperes. Após cada ensaio realizou-se a inversão de polaridade dos eletrodos, para evitar o desgaste excessivo e formação de filmes de passivação que tendem a comprometer a eficiência do

sistema. Em cada batelada foi utilizado 900 mL de efluente bruto e o restante do volume preenchido com a massa do eletrodo. Antes de iniciar os ensaios a fonte permanecia ligada por pelo menos 30 min com objetivo de obter o melhor rendimento do equipamento. Todos os testes foram realizados a temperatura ambiente.

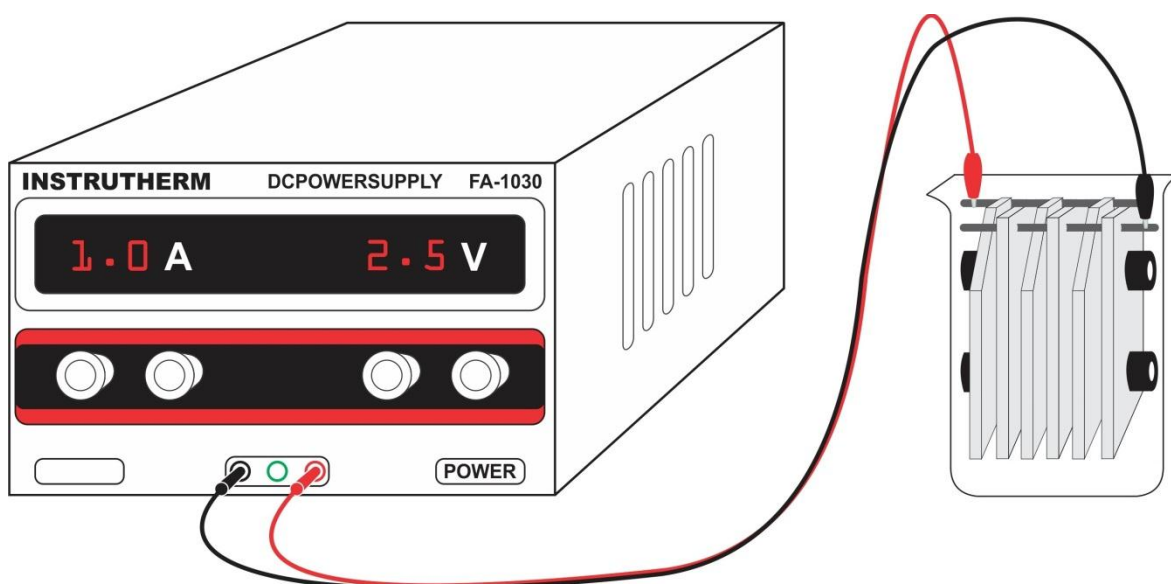


Figura 4. Sistema de EF em batelada montado em escala de bancada.

As amostras de efluente foram coletadas e transportadas em recipientes de polietileno de 30 litros. Após a EF o efluente tratado permanecia em repouso em uma bancada por 24 horas para sedimentação e posteriormente era feita coleta da amostra utilizando uma seringa de 60 mL acoplada a uma mangueira.

O pH das amostras foi ajustado usando o alcalinizante Hidróxido de Cálcio em Suspensão Ca(OH)_2 (Geocálcio), e posteriormente realizou-se o ensaio da respectiva amostra, ajustando a intensidade de corrente e controlando o tempo de EF.

A distância entre os eletrodos foi determinada baseando-se em estudos correlatos e no valor de condutividade do efluente. De acordo com Crespilho & Rezende (2004), quando se tem uma condutividade moderada, o recomendado é usar um distanciamento menor entre os eletrodos. Segundo Fornari *et al.* (2009), quanto menor a distância entre os eletrodos, menor a tensão aplicada e, conseqüentemente, menor a potência consumida.

3.3 Planejamento experimental e análise dos resultados

Com o intuito de minimizar o número inicial dos ensaios e obter a condição ótima operacional, foi aplicado um Planejamento Experimental Completo 3^3 (PEC), descrito por

BARROS NETO *et al.* (2007). De acordo com os autores Box & Draper (1987) e Myers & Montgomery (2002), um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos e, fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste.

Foram avaliados ao todo 27 ensaios, feitos em duplicata e de forma aleatória com duração de quatro meses (Tabela 1). Segundo Galdámez (2002) e Brasil *et al.* (2007) a aleatoriedade visa evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Tabela 1. Matriz codificada do Planejamento Experimental Completo 3³.

Ensaio	pH	Tempo (min)	Corrente (A)
01	-1	+1	+1
02	-1	+1	0
03	-1	+1	-1
04	-1	0	+1
05	-1	0	0
06	-1	0	-1
07	-1	-1	+1
08	-1	-1	0
09	-1	-1	-1
10	0	+1	+1
11	0	+1	0
12	0	+1	-1
13	0	0	+1
14	0	0	0
15	0	0	-1
16	0	-1	+1
17	0	-1	0
18	0	-1	-1
19	+1	+1	+1

continuação

20	+1	+1	0
21	+1	+1	-1
22	+1	0	+1
23	+1	0	0
24	+1	0	-1
25	+1	-1	+1
26	+1	-1	0
27	+1	-1	-1

As variáveis utilizadas no processo foram determinadas a partir de testes preliminares com variações de pH, intensidade de corrente elétrica e tempo de reação eletrolítica, e a partir destes resultados foram estabelecidos os seguintes valores: pH inicial (4,5, 5 e 6), intensidade de corrente elétrica (1, 1,5 e 2 amperes) e tempo de reação eletrolítica (30, 45 e 60 minutos), conforme representados na (Tabela 2).

Tabela 2. Variáveis independentes estudadas nos ensaios de eletrofloculação: pH, tempo de reação (min) e intensidade de corrente (A).

Variáveis do processo	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
pH	x1	4,5	5	6
Tempo de reação (min)	x2	30	45	60
Intensidade de corrente (A)	x3	1	1,5	2

A eficiência do processo foi determinada através do percentual de redução dos parâmetros turbidez, cor e DQO, sendo também monitorados o pH e a condutividade final do efluente. E em relação às análises estatísticas, foram aplicadas algumas metodologias a fim de conseguir maior precisão das estimativas sobre o efeito dos tratamentos.

A Análise de Regressão Linear Múltipla refere-se à estimativa dos parâmetros do modelo de regressão, através do método dos mínimos quadrados. Assim, é ajustado um modelo estatístico-matemático, que visa o estudo da relação entre as variáveis independentes e a variável dependente. Também tem a vantagem de fornecer o coeficiente de determinação do modelo (R^2), que representa a proporção da variação explicada pela

equação de regressão em relação à variação total das respostas (BARBETTA, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Para as análises estatísticas foi proposto um modelo geral de segunda ordem. De acordo com Montgomery (2005), a função polinomial de segunda ordem que relaciona uma dada resposta y com k variáveis de entrada apresenta o formato descrito na equação a seguir (Equação 1).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Onde: y é a resposta de interesse (variável dependente), β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} são parâmetros do modelo, k é o número de fatores, x é o parâmetro de entrada (variáveis independentes) e ε é o erro aleatório. A determinação dos modelos aplicados para descrever o efeito do pH, cor e DQO foi baseada na significância dos parâmetros e estão representados nas Equações (2, 3 e 4).

$$\hat{y} \text{ turbidez (\%)} = a - x_1 + x_2 - x_3 - x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_1 \cdot x_2 - x_1 \cdot x_3 - x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

$$\hat{y} \text{ cor (\%)} = a - x_1 + x_2 - x_3 - x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 - x_1 \cdot x_2 - x_1 \cdot x_3 - x_2 \cdot x_3 \quad (3)$$

$$\hat{y} \text{ DQO (\%)} = a - x_1 + x_2 - x_3 + x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 - x_1 \cdot x_2 - x_1 \cdot x_3 - x_2 \cdot x_3 \quad (4)$$

Tais modelos foram validados através da análise de variância ANOVA, sendo estatisticamente confiáveis a 95% ($p < 0,05$), de acordo com o teste da razão F ($F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$). O software Statistica 8 foi utilizado para desenvolvimento das análises estatísticas (STATSOFT INC., 2004).

Foram efetuadas análises no efluente bruto para caracterização físico-química e no efluente tratado (Tabela 3), para fins de avaliação da eficiência da técnica (triplicata). Todas as análises foram baseadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

Tabela 3. Análises físico-químicas realizadas no efluente de laticínio.

Parâmetro de controle	Unidade	Equipamento	Princípio do método	APHA (1998)
pH	unidade de pH	pHmetro Hanna Instruments HI 221	potenciométrico	4500 H ⁺
Turbidez	ntu	Turbidímetro Max Labor	nefelométrico	2130
Cor	mg Pt/L	Colorímetro Hach 2100Q	colorimétrico	2120
Condutividade	µS/cm	Condutivímetro Tecnopon CA 150	eletrométrico	2510
Ferro dissolvido	mg/L	Espectrômetro Shimadzu AA-7000	absorção atômica	3111 A
Cloro residual	mg/L	Colorímetro Hach DR890	colorimétrico	4500-Cl G
Temperatura	°C	Termômetro de mercúrio Icotherm	expansão térmica	2550 B
DQO	mg/L	Bloco digestor Marconi MA 4004; Espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 25	colorimétrico de refluxo fechado	5220 D
OD	mg/L	Frasco de Winckler	iodométrico modificado pela azida	2500-O C
DBO ₅	mg/L	Incubadora Aqua Lytic AL606	titulação	5210 B
Sólidos sedimentáveis	ml/L	Cone Imhoff	volumétrico	2540 F
Sólidos totais, fixos e voláteis	mg/L	Mufla EDG 7000; Estufa Fanem 315 SE; Balança de precisão Marte AY 220	gravimétrico	2540 G

3.4 Cálculo do desgaste do eletrodo

O consumo de elétrons é estabelecido pelas leis de Faraday, pois está associado à quantidade total de substâncias reagentes. Dessa forma, a EF está diretamente relacionada

ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante (CERQUEIRA, 2006).

A massa do eletrodo que é consumida na EF é definida matematicamente pela seguinte equação (CRESPILHO & REZENDE, 2004):

$$m_{el} = \frac{i.t.M}{F.z} \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo:

m_{el} = quantidade máxima do eletrodo consumida, em g.

i = corrente aplicada, em A.

t = tempo de aplicação da corrente, em s.

M = massa molar do elemento predominante no eletrodo, em g/mol.

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

F = constante de Faraday, 96.500 C/mol.

3.4.1 Tempo de desgaste do eletrodo

Para obter o peso real dos eletrodos, ou seja, sem a presença dos resíduos oriundos do processo de eletrólise, realizou-se uma limpeza usando palha de aço e detergente. Com a colmeia já desmontada as placas foram limpas individualmente extraindo todo resíduo impregnado, após a lavagem foram acondicionadas em uma estufa para secagem e posteriormente pesadas em uma balança de precisão.

De acordo com Wiendl (1998), o tempo de desgaste do eletrodo pode ser calculado pela seguinte equação:

$$t = \frac{M_o}{\alpha.i} \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo:

t = tempo de desgaste do eletrodo, em h.

M_o = massa inicial da colmeia, em g.

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

i = corrente aplicada, em A.

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

3.4.2 Consumo de energia elétrica

Para avaliar o consumo de energia elétrica em (W.h/m^3), utilizou-se valores de corrente elétrica baseado no ensaio que obteve a melhor eficiência na redução dos parâmetros. Durante este ensaio, o valor de amperagem foi fixo e a voltagem apresentou variações durante o processo. Portanto, para este cálculo adotou-se o valor de (1,5) para amperagem, enquanto que para a voltagem o valor adotado foi de (3,0), sendo a média observada durante o processo. De acordo com Kobya *et al.* (2006), o consumo de energia elétrica em um sistema de EF que utiliza reator em batelada pode ser expresso com a seguinte equação:

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo:

C_{energia} = consumo de energia, em W.h/m^3 .

U = tensão elétrica aplicada no sistema, em V.

i = corrente elétrica aplicada, em A.

t = tempo de aplicação da corrente, em h.

V = volume de efluente tratado, em m^3 .

3.4.3 Cálculo do custo de operação do sistema

Os custos do material do eletrodo e da energia elétrica correspondem a grande maioria do custo operacional de um sistema de EF, representando cerca de 80% do total (DONINI *et al.*, 1994; KOBYA *et al.*, 2006).

Com base nestes fatores pode-se calcular o custo de operação de um sistema de EF de acordo com a seguinte equação:

$$C_{\text{operação}} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{eletrodo}} \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo:

$C_{\text{operação}}$ = Custo de operação, $\text{R\$/m}^3$ efluente

a = Custo de energia, $\text{R\$/kWh}$

C_{energia} = Consumo de energia, kW.h/m^3 efluente

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

C_{eletrodo} = consumo do eletrodo, kg/m^3 efluente

O custo da energia elétrica para o município de Maringá, de acordo com a Companhia Paranaense de Energia (COPEL) é de R\$ 0,23666 (valor do kWh + impostos) para classe industrial A4 convencional, seguindo a Resolução ANEEL n° 1.565 de 9 de julho de 2013. E o valor do Kg do aço é de R\$ 3,028 de acordo com o Instituto Aço Brasil (IABr, 2013). As cotações são referentes ao mês de setembro de 2013.

O custo mensal do tratamento de efluentes pela EF também foi calculado considerando o valor obtido no custo de operação (m^3), multiplicado por 30 e pelo volume de efluente gerado no mês ($40m^3$). Para apresentar os valores referentes ao custo operacional do sistema, foi desenvolvido um gráfico considerando os ensaios que apresentaram as melhores eficiências na redução dos parâmetros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente bruto

A caracterização do efluente bruto foi realizada com a finalidade de obter as características físico-químicas necessárias para condução dos experimentos. Esses valores estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto da indústria de laticínio.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	Unidade de pH	3,30±0,11
Condutividade elétrica	µS/cm	1.066±62,43
DBO ₅	mg/L	4.670±150,44
DQO	mg/L	11.817±1.227,78
OD	mg/L	4,08±0,46
Sólidos Sedimentáveis	ml/L	715±21,63
Sólidos Totais Fixos	mg/L	458±29,69
Sólidos Totais Voláteis	mg/L	5.718±154,14
Turbidez	ntu	1.347±194,69
Cor	mg Pt/L	14.900±2.638,61
Temperatura	°C	24,3±0,60
Ferro dissolvido	mg/L	0,64±0,09

4.2 Eficiência do tratamento

Na Tabela 5 é apresentada a eficiência dos 27 ensaios conduzidos durante o período experimental. Observa-se que o sistema proposto apresentou melhores eficiências de redução para turbidez, apresentado valores superiores a 90% em todos os ensaios.

Tabela 5. Eficiência na redução de turbidez, cor e DQO do efluente tratado por EF. Variáveis do processo: pH, (t) tempo, (A) amperagem.

Ensaio	Variáveis do processo			Eficiência na redução dos parâmetros (%)			Valores medidos		
	pH	t	A	Turbidez	Cor	DQO	Condut.	pH final	Ferro
01	4,5	60	2	99,45	88,39	85,44	1,050	7,36	2,18
02	4,5	60	1,5	99,98	94,90	96,36	1,065	7,35	1,87
03	4,5	60	1	99,75	93,47	91,22	1,003	7,07	1,66
04	4,5	45	2	99,45	89,63	90,14	1,096	7,79	2,26
05	4,5	45	1,5	99,86	94,18	95,80	1,074	6,72	2,14
06	4,5	45	1	99,55	91,21	90,08	1,050	7,13	1,38
07	4,5	30	2	99,87	70,63	66,16	1,188	6,45	1,78
08	4,5	30	1,5	99,63	66,87	50,16	1,120	6,78	1,61
09	4,5	30	1	99,33	40,82	52,13	1,099	6,03	1,55
10	5	60	2	99,74	48,97	61,05	1,060	7,54	4,45
11	5	60	1,5	98,47	84,81	72,41	1,086	7,29	3,47
12	5	60	1	99,60	65,88	72,57	1,020	6,94	1,52
13	5	45	2	99,66	49,76	55,22	1,056	8,14	3,99
14	5	45	1,5	99,60	84,77	57,12	1,077	7,68	2,08
15	5	45	1	99,55	73,73	62,22	1,025	7,66	1,39
16	5	30	2	98,09	41,21	36,97	1,212	7,99	1,88
17	5	30	1,5	98,17	31,98	50,90	1,126	6,92	1,60
18	5	30	1	98,24	47,65	39,87	1,130	7,22	1,32
19	6	60	2	94,32	30,12	43,38	1,099	8,55	5,07
20	6	60	1,5	97,49	39,60	22,53	1,039	7,70	2,95
21	6	60	1	98,54	40,20	38,51	1,042	7,39	2,20
22	6	45	2	95,58	26,51	25,25	1,110	8,48	4,77
23	6	45	1,5	92,98	36,44	40,27	1,088	7,85	3,04

continuação

24	6	45	1	91,16	30,47	33,63	1,047	6,99	1,71
25	6	30	2	91,70	26,36	29,15	1,080	8,20	4,12
26	6	30	1,5	90,20	19,26	36,15	1,150	7,17	2,10
27	6	30	1	93,04	20,60	29,36	1,060	7,76	1,90

Em relação à turbidez (Figura 5) os ensaios conduzidos apresentaram variações de eficiência entre 90,20% e 99,98%. Nota-se também uma queda na eficiência, principalmente a partir do ensaio 19, onde os valores foram inferiores a 95%, isto pode estar relacionado ao pH 6, que foi utilizado nos últimos ensaios.

De acordo com Couto (2003), no processo de coagulação ocorre um processo chamado ponto isoelétrico. Que é definido como o pH característico no qual as cargas positivas e negativas se anulam havendo, assim, a formação de flocos. No caso do efluente lácteo, o pH característico do ponto isoelétrico é aproximadamente (4,6), condição na qual as proteínas deste efluente aglomeram-se, havendo formação de floco. Tal afirmação pode justificar a queda na eficiência de redução dos parâmetros a medida que o pH aumenta.

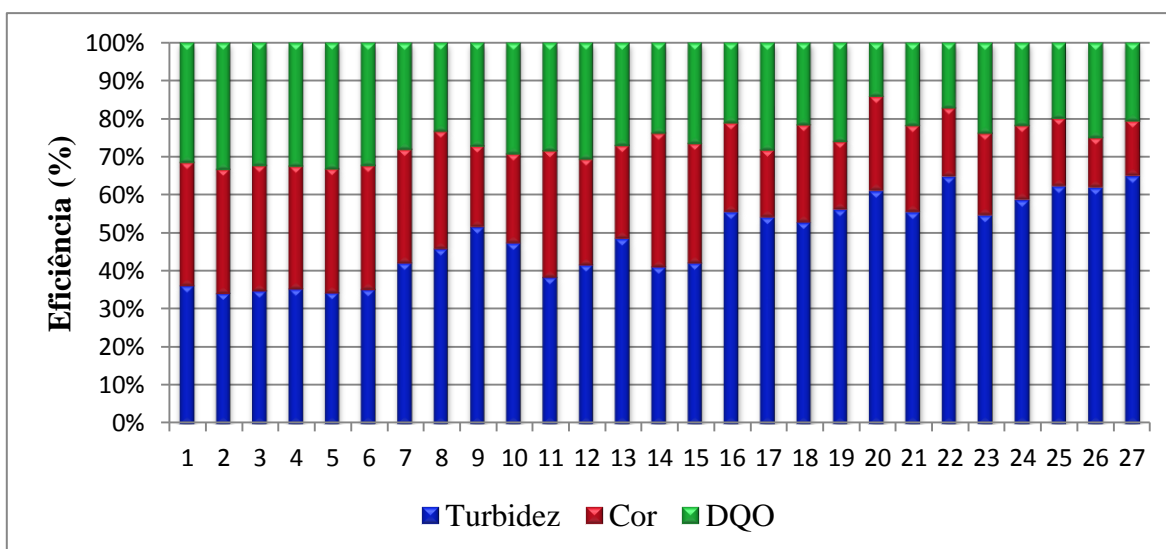


Figura 5. Eficiência da EF na redução dos parâmetros turbidez, cor e DQO.

As eficiências na redução de cor apresentaram variações entre 19,26 % e 94,90%. Dos 27 ensaios conduzidos 13, apresentaram eficiências de redução inferiores a 50%. Pode-se notar que maiores eficiências foram observadas nos primeiros ensaios, que usaram pH 4,5. E assim como na turbidez, a eficiência na redução de cor foi reduzida nos últimos ensaios.

Os valores de eficiência na redução de DQO foram bem similares aos apresentados na redução de cor. Nos ensaios 01 ao 06 é possível notar eficiências superiores a 85% e a partir deste ponto tais valores começam a declinar significativamente.

A evolução do processo de EF foi evidenciada a partir da análise de amostras coletadas a cada 10 min. Para isso foram conduzidos dois ensaios com diferentes valores de eficiência. A (Figura 6) apresenta o comportamento da EF durante estes ensaios.

No ensaio 03 (4,5/60/1,5), a eficiência na redução de turbidez já era satisfatória logo nos primeiros minutos, atingindo maior eficiência após 20 min. Cor e DQO atingem melhor eficiência só após os 40 min de ensaio. Em relação ao ensaio 19, valores mais baixos foram observados na redução de cor e DQO, sendo o parâmetro turbidez único a atingir valores superiores a 90%. Neste ensaio o tempo de EF influenciou negativamente na eficiência de redução de cor, que atingiu 34% em 40 min e nos minutos subsequentes tal eficiência reduziu a 30,12%.

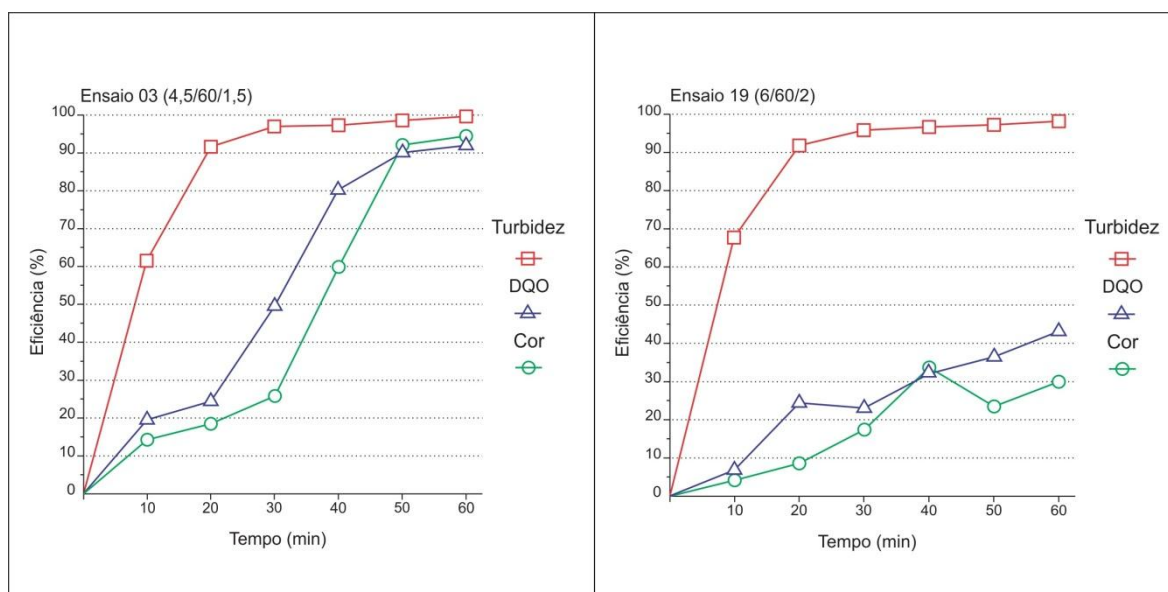


Figura 6. Gráficos de eficiência dos parâmetros em dois ensaios de EF.

Observando a Tabela 5 nota-se que no ensaio 19 o pH influenciou negativamente na eficiência de redução dos parâmetros, pois no ensaio 01 utilizou-se o mesmo tempo e corrente (60min e 2A), porém com pH 4,5 e os resultados de eficiência na redução dos parâmetros foram 99,45% para turbidez, 88,39% para cor e 85,44% para DQO, ou seja, todos superiores aos encontrados no ensaio 19.

Com a finalidade de se observar o aspecto visual do efluente tratado pela EF, foram realizadas coletas de amostras do efluente final em alguns ensaios. A (Figura 7) apresenta o efluente bruto, que possui aspecto turvo e apresenta uma coloração branca (A), seguido de amostras de efluente tratado. Ao lado do efluente bruto, com coloração esverdeada (B) observa-se a amostra do ensaio 22 que apresentou baixa eficiência na redução de cor (26,51%). Em seguida com coloração amarelo escuro (C) tem-se a amostra do ensaio 27 que obteve (20,60%) de eficiência na redução de cor e com tons amarelo mais claro (D e E), observam-se as amostras dos ensaios 19 com (30,12%) na redução de cor e do ensaio 10 com (48,97%). As duas últimas (F e G) com aparência mais clarificada são dos ensaios 06 e 03, que apresentaram eficiência de (91,21%) e (93,47%) respectivamente, na redução de cor.

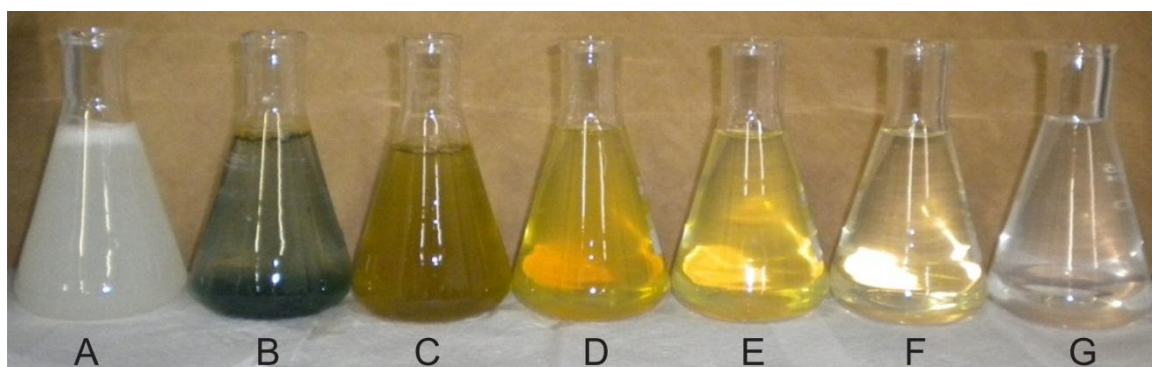


Figura 7. Aspecto visual de algumas amostras de efluente. A-efluente bruto; B-ensaio 22 (6/60/1,5); C-ensaio 27 (6/30/1); D-ensaio 19 (6/60/2); E-ensaio 10 (5/60/2); F-ensaio 06 (4,5/45/1); G-ensaio 03 (4,5/60/1).

De acordo com Ferreira (2006), o eletrodo de ferro apresenta durante e após o tratamento esta coloração residual verde ou amarela bastante forte devido à produção dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Isso significa que a geração de ferro está intimamente relacionada à carga, que por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida em um processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional à quantidade do metal ionizado gerado em solução.

A partir desta informação, conhecendo-se a quantidade de íons do metal necessária para promover a coagulação das impurezas, é possível estabelecer a corrente a ser aplicada para um intervalo de tempo pré-determinado, e a área dos eletrodos que participarão do processo, para uma melhor eficiência do tratamento (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Em estudos de EF utilizando efluente de laticínio nota-se que a escolha correta do pH é essencial para garantir a eficiência do tratamento, e que também é um fator determinante, considerando-se o tipo de material usado como eletrodo, ferro e alumínio por exemplo, são os materiais mais utilizados, e apresentam sua maior eficiência em diferentes pH's.

Algumas etapas do processo de EF podem ser observadas na (Figura 8), nela está representado o processo do início, com o efluente bruto, até o fim com a amostra já em repouso para sedimentação.

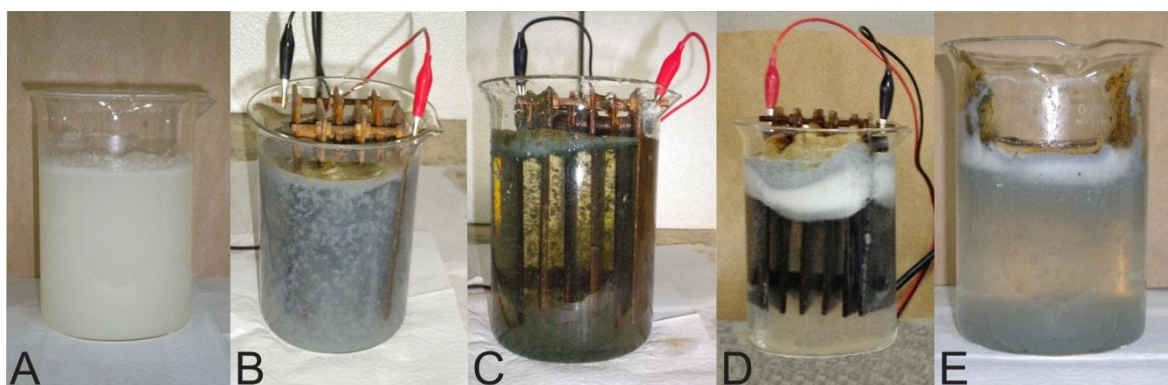


Figura 8. Etapas do processo de Eletrofloculação. A-efluente bruto; B-primeiros minutos de ensaio; C-EF após 20 minutos; D-estágio final do tratamento; E-efluente tratado em processo de sedimentação.

Na figura (A) pode-se observar o efluente bruto, na figura (B) observa-se a formação de flocos já no início do processo, nas figuras (C e D) nota-se a inversão de polaridade que era realizada a cada ensaio, e também na figura (D) pode-se perceber uma grande quantidade de espuma acumulada no topo do reator. A figura (E) refere-se ao efluente tratado, que após repouso procedia-se a coleta da amostra entre as camadas de flotação/decantação.

Com a inversão de polaridade o eletrodo que se comporta como cátodo por determinado tempo, passa a se comportar como ânodo. Tal inversão aumenta a vida útil do eletrodo em até duas vezes, e ao mesmo tempo diminui a resistividade do sistema. Diante disto, a intensidade da corrente elétrica no reator não decai rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais íons de ferro na solução (MOLLAH, 2001).

4.3 Valores de pH e condutividade final do efluente

A (Figura 9) apresenta a variação temporal do pH e da condutividade elétrica das amostras após o tratamento. Observa-se que o pH final das amostras apresentou muita variação, porém, não foi menor que o valor inicial em nenhum ensaio. O pH máximo observado foi de 8,55 (ensaio 19), que usou pH inicial 6, tempo de 60 min e corrente 2A. E o menor pH registrado foi de 6,03 (ensaio 09), tendo como pH inicial o valor de 4,5, tempo de 30 min e corrente 1A.

O ensaio que obteve o melhor valor na redução dos parâmetros, apresentou pH final de 7,35 (ensaio 2) e em todo o período experimental o pH do efluente final atendeu aos valores previstos na norma Conama nº 430/11 (Brasil, 2011), que estabelece os limites entre (5 e 9) para padrões de lançamento em corpos receptores.

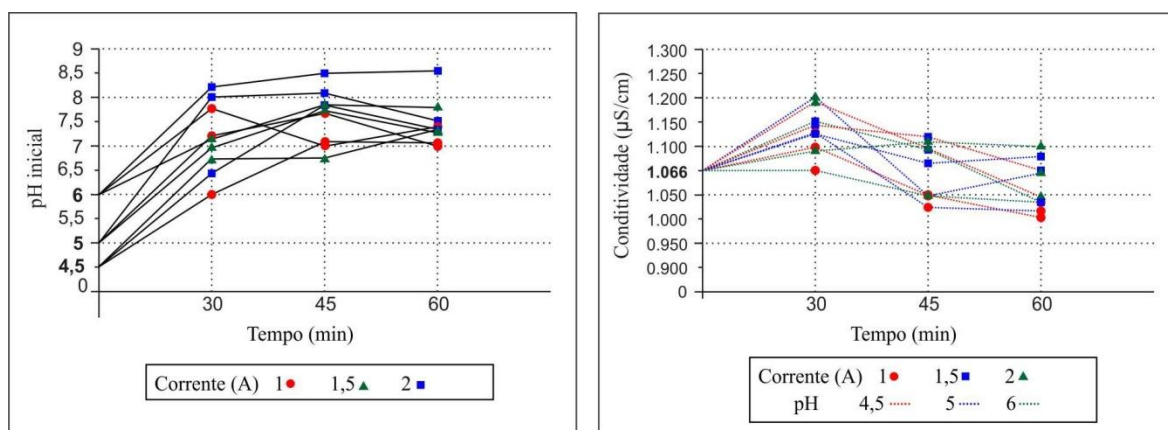


Figura 9. Efeitos do tempo de EF sobre os valores de pH e condutividade elétrica do efluente tratado.

Kobyia *et al.* (2003) relatam que mudanças no valor de pH dependem do material do eletrodo e do pH inicial. Segundo Chen *et al.* (2000) e Daneshvar *et al.* (2004) ocorre um aumento do pH quando o seu valor inicial é baixo, ou seja, inferior a 7. Já no caso de pH superior a 9, a tendência é de haver diminuição durante o tratamento.

Sobre a condutividade elétrica do efluente, nos 27 ensaios os valores medidos foram tanto superiores quanto inferiores ao inicial. A maior condutividade observada no efluente tratado foi de (1,212 µS/cm) no ensaio 16 que usou corrente 2A, e a menor condutividade observada foi no ensaio 03 com corrente 1A, apresentando valor de (1,003 µS/cm). Observa-se também que os ensaios que apresentaram maior condutividade final foram os que utilizaram corrente entre 1,5 e 2A e tempo de 30 a 45 min. E as maiores

quedas nos valores de condutividade aconteceram principalmente nos ensaios com maior tempo de duração e menor corrente aplicada.

Em relação aos valores de ferro dissolvido, em média o valor encontrado foi de (2,44 mg/L), apresentando mínimo de (1,32 mg/L) registrado no ensaio 18 (5/30/1) e o valor máximo foi de (5,07 mg/L), registrado no ensaio 19 (6/60/2). Esses resultados atendem a norma Conama n° 430/11 (Brasil, 2011), que estabelece um limite de 15mg/L para ferro dissolvido.

Sobre a temperatura, os valores iniciais do efluente foram de aproximadamente 24°C e os valores finais ficaram na média de 27°C. Este valor também atende ao previsto em norma, que estipula um limite de até 40°C para o despejo de efluentes em corpos hídricos.

A partir dos dados de eficiência dos parâmetros turbidez, cor e DQO em relação às variáveis pH, tempo e corrente elétrica foram feitas as seguintes análises estatísticas: análise de variância (ANOVA), análise dos efeitos das interações, diagrama de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

Considerando os dados apresentados na (Tabela 6) verifica-se que a regressão é significativa para descrever os resultados experimentais e que o modelo quadrático é válido para prever o comportamento do processo, pois, para o intervalo de confiança de 95% os valores de $F_{\text{calculado}}$ (36,44), (52,35) e (49,02) de turbidez, cor e DQO, respectivamente são maiores do que o valor de F_{tabelado} (3,03), tornando o modelo possível de ser usado para estimar a eficiência na redução dos parâmetros.

Tabela 6. Resultado da ANOVA para os modelos de redução de turbidez, cor e DQO. FV-Fonte de variação; SQ-Soma dos quadrados; GL-graus de liberdade; QM-Quadrado médio.

Parâmetro	FV	SQ	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab.}	p-valor
Turbidez	Regressão	179,58	3	89,79	36,44	3,03	0,0000
	Resíduo	20,22	23	10,11	4,10	-	0,0321
	Falta de ajuste	0,32	2	0,16	0,06	-	0,9371
	Erro puro	49,28	20	2,46	-	-	-
	Total	249,40	26	-	-	-	-
Cor	Regressão	11845,17	3	5922,58	52,35	3,03	0,0000
	Resíduo	3465,64	23	1732,82	15,32	-	0,0000
	Falta de ajuste	371,51	2	185,76	1,64	-	0,2186

	Erro puro	2262,48	20	113,12	-	-	-
	Total	17944,80	26	-	-	-	-
DQO	Regressão	9765,51	3	4882,76	49,02	3,03	0,0000
	Resíduo	2351,25	23	1175,62	11,80	-	0,0000
	Falta de ajuste	46,94	2	23,47	0,23	-	0,7922
	Erro puro	1992,03	20	99,60	-	-	-
	Total	14155,73	26	-	-	-	-

Turbidez $R^2=0,89022$; Cor $R^2=0,90725$; DQO $R^2=0,91895$; $\alpha=5\%$

Para o parâmetro turbidez, o coeficiente de determinação calculado ($R^2=0,89022$) demonstrou que aproximadamente 89% da variância experimental pode ser explicada pelo modelo de segunda ordem proposto. No parâmetro cor o coeficiente apresentou valor de ($R^2=0,90725$) demonstrando uma variação experimental de aproximadamente 91% na redução do parâmetro, e para DQO o coeficiente de determinação encontrado foi ($R^2=0,91895$), sendo possível explicar aproximadamente 92% da variância.

Neste estudo todos os modelos quadráticos testados foram adequados para explicar o comportamento das variáveis em relação aos parâmetros analisados a níveis satisfatórios de cerca de 90%. Os modelos propostos com efeitos mais significativos estão representados nas equações a seguir:

$$(2) \quad \hat{y} \text{ turbidez}(\%) = 98,03 - 2,88x_1 + 1,20x_2 - 0,06x_3 - 1,44x_1^2 + 0,04x_2^2 + 0,21x_3^2 + 1,29x_1 \cdot x_2 - 0,11x_1 \cdot x_3 - 0,28x_2 \cdot x_3$$

$$(3) \quad \hat{y} \text{ cor}(\%) = 61,84 - 25,58x_1 + 11,77x_2 - 1,97x_3 - 5,97x_1^2 - 11,20x_2^2 - 7,22x_3^2 - 4,53x_1 \cdot x_2 - 1,54x_1 \cdot x_3 - 5,10x_2 \cdot x_3$$

$$(4) \quad \hat{y} \text{ DQO}(\%) = 53,90 - 23,29x_1 + 9,81x_2 - 0,99x_3 + 8,67x_1^2 - 6,95x_2^2 - 2,28x_3^2 - 7,99x_1 \cdot x_2 - 0,54x_1 \cdot x_3 - 1,94x_2 \cdot x_3$$

A (Figura 10) apresenta os diagramas de Pareto, neles é possível observar a significância das variáveis analisadas em relação à eficiência na redução dos parâmetros, cujas colunas horizontais ultrapassam a linha pontilhada (p-valor 0,05).

No parâmetro turbidez (A) verifica-se que, em termo linear, os fatores pH e tempo bem como sua interação foram significativos quanto a resposta de eficiência. E em termo

quadrático apenas pH apresentou índice significativo. No parâmetro cor (B), observou-se significância apenas nos termos lineares para pH, tempo e sua interação. Já em relação à DQO (C), a significância foi observada em pH, tempo e sua interação em termos lineares e pH em termos quadráticos.

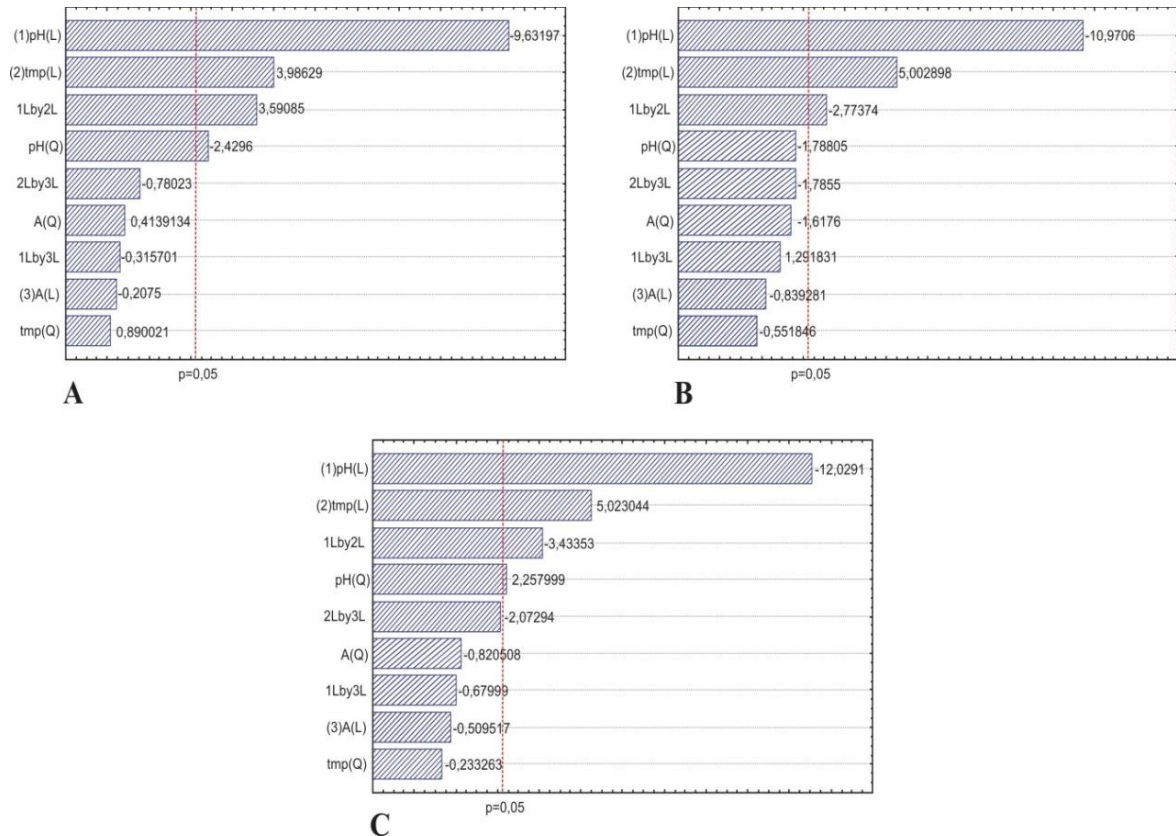


Figura 10. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis e suas interações turbidez: turbidez (A), cor (B) e DQO (C).

Para todos os parâmetros, o pH destacou-se sobre as demais variáveis em relação a significância, influenciando de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior os seus níveis menor é o rendimento. O tempo foi a variável que exerceu maior influência de forma direta, sendo que o coeficiente apresentou valores positivos em ambos os casos.

Para avaliar as condições ótimas dos ensaios foram construídos gráficos de superfície de resposta (Figuras 11, 12 e 13), considerando os parâmetros: turbidez, cor e DQO. Para cada gráfico foram confrontadas as variáveis: tempo e pH (A), corrente e pH (B) e corrente e tempo (C).

No parâmetro turbidez (Figura 11) o melhor resultado obtido para tempo e pH foi 60 min e 4,5, para corrente e pH foi 2A e 4,5 e corrente e tempo foi 1A e 60 min. Para turbidez pode-se dizer que o pH foi a variável que mais influenciou nos resultados, visto que, os piores valores para redução de turbidez encontraram-se nos ensaio que usaram pH 6. Nos gráficos (A e B), pode-se notar uma região bem ampla na faixa de pH com valores de eficiência decrescendo de pH 4,5 a 6. E em relação ao gráfico (C), os valores máximos ficaram restritos a uma pequena faixa, apresentando maior eficiência em valor de tempo mais elevado e corrente em níveis mais baixos.

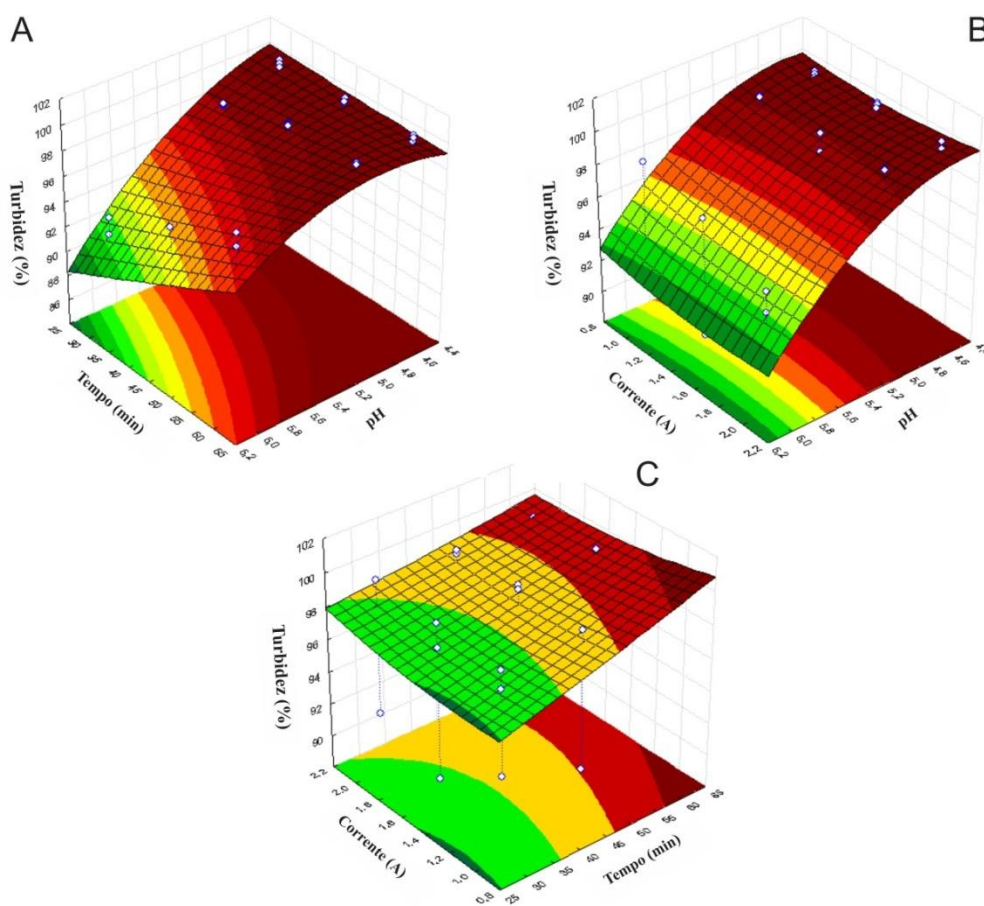


Figura 11. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de turbidez (%).

Para o parâmetro cor (Figura 12) o melhor resultado obtido para tempo e pH foi 60 min e 4,5, corrente e pH foi 1,5 A e 4,5 e corrente e tempo foi 1,5A e 60 min. Assim como na turbidez os melhores valores de pH e tempo foram 4,5 e 60 min, já a corrente o melhor valor foi 1A. Avaliando os gráficos (A e B), nota-se que a faixa de máxima redução é

pequena, com agrupamento mais concentrado em faixa de pH 4,5 e no gráfico (C) a faixa de máxima redução apresenta-se mais abrangente, com valores concentrados nas faixas de 45 a 60 min e corrente de 1 a 2.

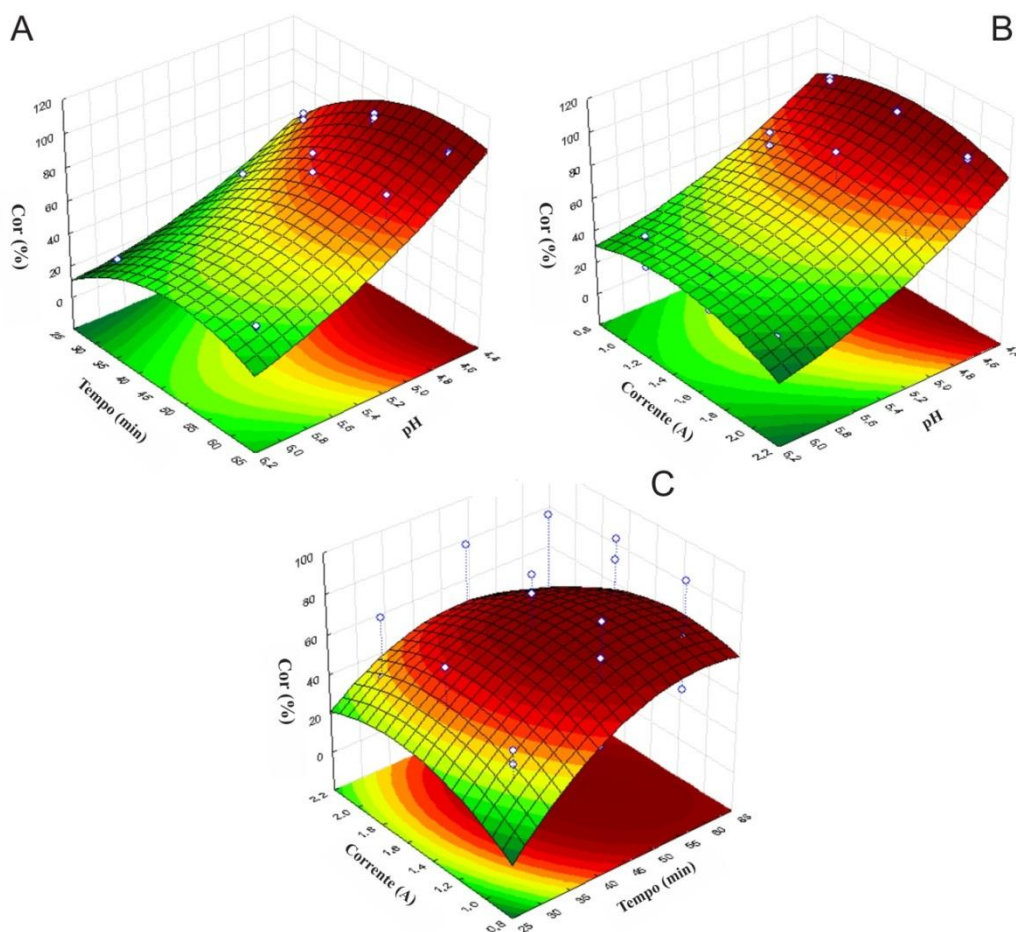


Figura 12. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de cor (%).

No parâmetro DQO (Figura 13) o melhor resultado obtido para tempo e pH foi 60 min e 4,5, corrente e pH foi 1,5A e 4,5 e corrente e tempo foi 1A e 60 min. Neste caso pode-se observar que a otimização foi igual a encontrada no parâmetro cor. Estes gráficos apresentam grande similaridade em relação aos gráficos de cor, exibindo faixas mais restritas de máxima redução em relação ao pH (4,5 a 5), como pode ser observado nas figura (A e B). Na figura (C) observa-se uma maior amplitude em relação à eficiência, com valores mais expressivos entre (45 e 60 min) e em todas as faixas de amperagem.

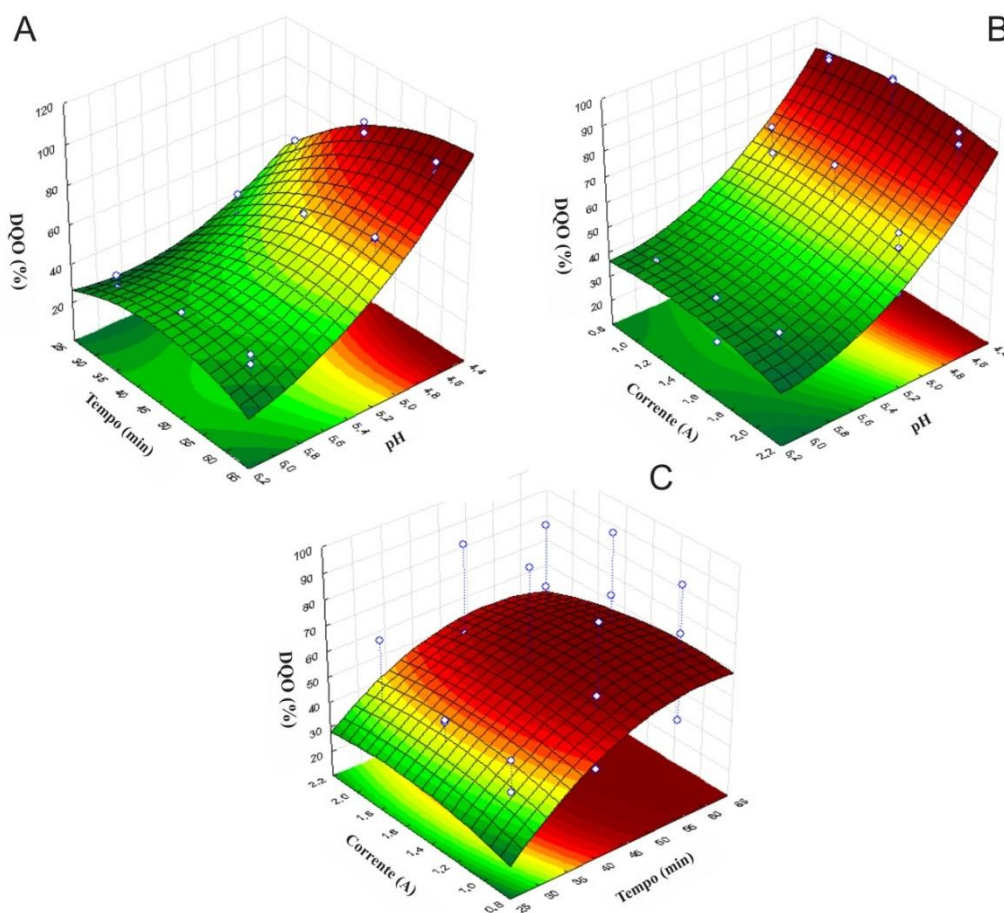


Figura 13. Superfície de resposta dos dados experimentais para redução de DQO (%).

Considerando os resultados encontrados para os três parâmetros é possível concluir que, o valor otimizado para EF com efluente de laticínio foi (pH 4,5; tempo 60 min e corrente elétrica 1,5A).

4.4 Cálculo do desgaste do eletrodo

Conforme descrito anteriormente pode-se calcular a quantidade máxima do material do eletrodo que foi consumido durante o processo de EF. A corrente elétrica e o tempo aplicados no cálculo (1,5A e 60 min) foram escolhidos com base no ensaio que obteve melhor eficiência.

$$m_{el} = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot z} = \frac{1,5 \times 3,600 \times 56}{96,500 \times 2} = \frac{302,400}{193,000} = 1,566g$$

Para se ter uma melhor noção deste consumo, pode-se dividir o valor encontrado na (Equação 4) pelo volume de efluente tratado expresso em (m³). Como foi usado 900 mL de efluente bruto em cada batelada, aplicou-se o valor 0,0009 m³.

$$\frac{1,566 \text{ g}}{0,0009 \text{ m}^3} = 1,740 \text{ mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$$

Ou seja, a cada 900 mL de efluente tratado nas condições experimentais de cálculo, seria consumido 1,740 mg de ferro/L do eletrodo.

4.4.1 Tempo de desgaste do eletrodo

O cálculo do tempo de desgaste do eletrodo foi feito de acordo com a (Equação 5). O equivalente eletrolítico do (Fe) é 1.040 g/Ah e a massa inicial das placas do eletrodo é 1.201,345 g.

$$t = \frac{M_o}{\alpha \cdot i} = \frac{1.201,345}{1,040 \times 1,5} = \frac{1.201,345}{1,560} = 770,09\text{h}$$

De acordo com Mollah (2001), a inversão de polaridade aumenta a vida útil do eletrodo em até duas vezes, pois, o eletrodo que é responsável pela oxidação passa a desempenhar a função de redução e vice versa.

Considerando este fator, o tempo necessário para desgaste do eletrodo seria de aproximadamente 2.310,27h.

4.4.2 Cálculo do consumo de energia

Pode-se calcular o consumo de energia no processo de EF conforme a (Equação 6). Utilizou-se para este cálculo, os valores de corrente elétrica (1,5A e 3,0V). O volume usado na batelada foi convertido para m³ (0,0009).

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} = \frac{3,0 \times 1,5 \times 1}{0,0009} = \frac{4,5}{0,0009} = 5.000 \text{ W.h/m}^3 = 5,0 \text{ kWh/m}^3$$

4.4.3 Cálculo do custo de operação do sistema

De acordo com a (Equação 7) é possível calcular o custo de operação em (m³) de um reator batelada em um sistema de EF. O valor do custo de energia foi adotado de

acordo com as características da indústria de laticínio (R\$ 0,23666 kWh). O custo mássico do eletrodo foi determinado com base no peso estimado da placa (200g), e considerando o Kg do aço (R\$ 3,028).

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

$$C_{\text{operação}} = 0,23666 \times 5 + 0,6056 \times 1,740$$

$$C_{\text{operação}} = \text{R\$ } 3,11 / \text{m}^3$$

Este resultado pode ser comparado ao estudo de Ferreira (2006), que avaliou o custo de operação de um sistema de EF para tratamento de efluentes de uma indústria de papel. O valor do custo de operação foi de R\$ 2,84/m³, ficando bem próximo do valor estimado para o presente estudo. Também foi avaliado o custo de operação para EF usando eletrodo de alumínio, que apresentou valor de R\$ 7,01/m³. Em relação à eficiência do tratamento, com o eletrodo de alumínio a redução de turbidez foi de 93% e DQO 96%, e usando eletrodo de ferro as eficiências foram 50% para turbidez e 83% DQO. Apesar dos testes apresentarem melhor eficiência para o eletrodo de alumínio o custo do material é relativamente alto se comparado ao ferro, sendo aproximadamente 250% maior.

O custo mensal do tratamento por EF também foi calculado para os ensaios que apresentaram melhor eficiência na redução dos parâmetros. Na (Figura 14) pode-se observar que o ensaio 02 foi o que apresentou melhor eficiência, com 99,98% de redução para turbidez, 94,90% para cor e 96,36% para DQO, e o custo operacional para esta configuração foi de R\$ 3.732,00. Já o ensaio 06 foi o que apresentou melhor custo operacional com valor de R\$ 1.320,00, porém com eficiência menor em relação ao ensaio 02, apresentando 99,55% de redução para turbidez, 91,21% para cor e 90,08% para DQO. Os ensaios que apresentaram os piores resultados tanto para custo operacional quanto para eficiência do tratamento foram o 04 e 01, que usaram corrente elétrica 2A.

Em relação ao custo benefício do processo, pode-se afirmar que o ensaio 06 foi o que obteve melhor resultado, pois apresentou o menor custo operacional, e todos os valores de eficiência foram superiores a 90%. Esse baixo custo está relacionado às variáveis utilizadas no ensaio, que foram tempo de 45min e corrente elétrica de 1,0A. Se compararmos o ensaio 02 com o 06 a diferença no valor do custo é de aproximadamente 65%.

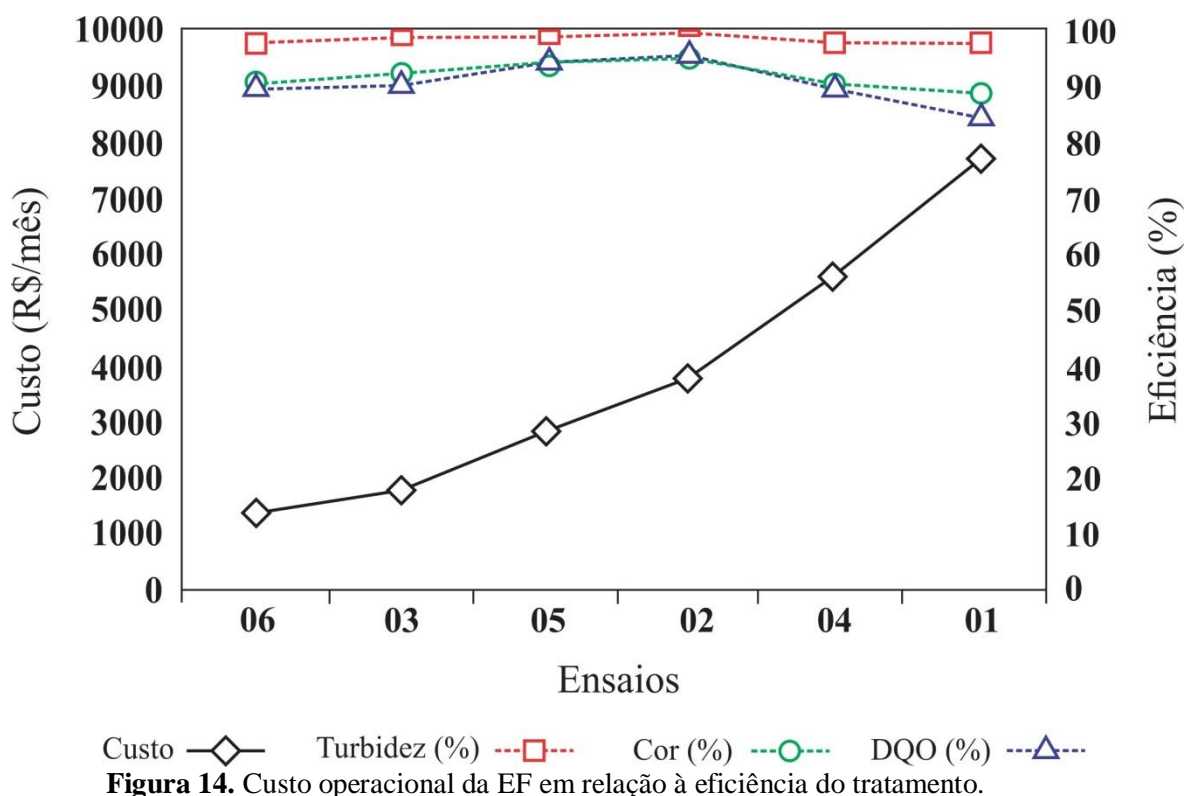


Figura 14. Custo operacional da EF em relação à eficiência do tratamento.

Outro aspecto observado foi que nos ensaios que usaram tempo de 30 min, não foi possível alcançar níveis satisfatórios na redução dos parâmetros, e que os ensaios necessitaram de pelo menos 45 min para apresentar valores de eficiência superiores a 90%, principalmente para redução de cor e DQO.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de EF aplicada ao efluente de laticínio mostrou-se eficiente na redução dos parâmetros obtendo 99,98% de eficiência para turbidez, 94,90% para redução de cor e 96,36% para DQO em sua melhor configuração.

A partir das análises estatísticas foi possível determinar o valor ótimo para a EF com efluente de laticínio (pH 4,5; tempo 60 min e corrente elétrica 1,5A) e os resultados dos parâmetros turbidez, cor e DQO foram validados pela ANOVA. Os resultados foram considerados satisfatórios devido a EF apresentar um tratamento eficiente e com baixo custo operacional.

O custo operacional para o sistema de EF foi estimado em R\$ 3.732,00/mês em sua melhor configuração das variáveis, atingindo eficiência de quase 100% para redução de

turbidez e aproximadamente 95% para cor e DQO. Contudo, pode-se aplicar uma carga menor de corrente e reduzir o tempo de detenção eletrolítica com a finalidade de obter maior economia de energia no processo, sem perda significativa da qualidade. Isso pode ser comprovado no (ensaio 6) que obteve uma estimativa de custo operacional de R\$ 1.320,00 e os resultados para redução de cor e DQO na faixa dos 90% e de turbidez superior a 99%. Desta forma o custo operacional pode ser reduzido em aproximadamente 65%.

Outra vantagem observada foi o fato deste sistema de tratamento dispensar o uso de produtos químicos utilizados para coagulação. Isso faz da EF uma técnica promissora, pois minimiza o impacto negativo que estes produtos causam no meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9896**: Glossário de poluição das águas: terminologia. 1993.

ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents. **Journal of Hazardous Materials B**, n. 116, p. 57- 64, 2004.

ANEEL-Agência Nacional de Energia Elétrica. **Resolução N° 1.565 de 09 de julho de 2013**. Comtempla os efeitos do diferimento parcial do reajuste tarifário anual de 2013 da Copel Distribuição S.A, 2013.

APHA. **Standard Methods for Water and Wastewater**. American Public Health Association. 18th ed. Baltimore, MD: United Book Press, 1998.

AVSAR, Y.; KURT, U.; GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v.148, n.1/2, p.340-345, 2007.

BAIRD, C. & GRASSI, M. T. **Química ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio, Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

BARBETTA, P. A. **Estatística Aplicada às Ciências Sociais**. 4ª ed. Florianópolis, Editora da UFSC. 2001, 283 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora Unicamp, Campinas. 2ª ed. 2003, 339 p.

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

BATALHA, B.L. & PARLATOIRES, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano, bases conceituais e operacionais**. São Paulo, Gráfica Editora Hamburg Ltda. 1977, 198 p.

BORBA, F.H.; MANENTI, D.R.; MÓDENES, A.N.; MORA, N.D.; ESPINOZA-QUINÔNES, F.R.; PALÁCIO, S.M.; YASSUE, P.H.; NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6 n. 1, jan/abr, 2010.

BOROSKI, M. Estudo combinado de eletrocoagulação-flotação seguido de fotocatalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos. (**Dissertação de Mestrado**), Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2007, 88 p.

BOX, G.E.P. & DRAPER, N.R. **Empirical Model-Building and Response Surfaces**. Wiley: New York, 1987.

BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, p. 319-343, 1993.

BRASIL-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005**. Trata das condições de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.

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

BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; SANTOS JR., B.R.A.; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes-pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

CAMPOS, C.M.M.; LUIZ, F.A.R. de; BOTELHO, C.G.; DAMASCENO, L.H.S. Avaliação da eficiência do reator UASB no tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 6, nov./dez., p. 1276-1384, 2004.

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.6, p. 1237-1246, 2006.

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

CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas no Estado de São Paulo. São Paulo, **Águas e Energia Elétrica**, n. 14, p. 11-22, 1988.

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

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

COPEL-Companhia Paranaense de Energia. **Taxas e Tarifas: Classe industrial**. Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2-Froot%2Fpagcopel2.nsf%2F5d546c6fdeabc9a1032571000064b22e%2F3a5807463c7dd77203257488005939d1>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

COUTO, H. J. B. Tratamento de efluentes através da flotação por ar dissolvido, PPGEQ/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. (**Dissertação de Mestrado**), 2003, 97 p.

CRESPILHO, F.N. & RESENDE, M.O.O. **Eletroflotação. Princípios e Aplicações**. RiMa Editora. São Paulo. 2004, 74 p.

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

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

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

DENARO, A. R. **Fundamentos de Eletroquímica**. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 1974, 160p.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Cetesb, 1992, 210 p.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Volume I. ABES, Rio de Janeiro, 1993.

DONINI, J.C., KAN, J., SZYNKARCZUK, J., HASSAN, T.A. Operational cost of electrocoagulation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.72, n.6, p. 1007-1012, 1994.

DOMINGUES, L.; TEIXEIRA J.A.; LIMA N. Construction of a flocculent *Saccharomyces cerevisiae* fermenting lactose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.51, 621-626, 1999.

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

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

GALAMBOS, I.; MOLINA, J.M.; JÁRAY, P.; VATAI, G.; BEKÁSSY-MOLNÁR, É. High organic content industrial wastewater by membrane filtration. **Desalination**, v. 162, p. 117 - 120, 2004.

GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. (**Dissertação de Mestrado**), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2002, 133p.

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.

GILLIES, M.T. **Whey Processing and Utilization: Economic and Technical Aspects**. Ed. Noyes Data Corporation (NDC). 1974, 277 p.

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

HANSON, N.W. Official standardized and recommended methods of analysis. 2^a ed. **Society for Analytical Chemistry**. London, 1973, 897p.

HOLT, P.K. Electrocoagulation unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. (**PhD Thesis**) - University of Sydney, Austrália. 2002, 229 p.

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique. **Separation Technology**, n. 6, p. 9-17. 1996.

HWU, C.S.; TSENG, S.K.; YUAN, C.Y.; KULIK, Z. LETTINGA, G. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. **Water Research**, v. 32 p. 1571-1579, 1998.

IABr-Instituto Aço Brasil. **Números de mercado: estatísticas de setembro/2013**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp?par=20139>>. Acesso em: 12 set. 2013.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Pecuária Municipal 2011**. Comunicação social. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2241>>. Acesso em: 21 jun. 2013.

RAMJEAWON, T. Cleaner production in Mauritian cane-sugar factories. **Journal of Cleaner Production**, v.8, p.503-510, 2000.

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

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

LEAL, F.C.T. & LIBÂNIO, M. Estudo da remoção da cor por coagulação química no tratamento convencional de águas de abastecimento. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.3, p.117-118, out. 2002.

MACHADO, B.C. Avaliação da qualidade dos efluentes das lagoas de estabilização em série da Estação de Tratamento de Esgoto de Samambaia, para o cultivo de tilápia (*Oreochromis niloticus*). (**Dissertação de Mestrado**) - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, 2006, 126 p.

MACHADO, R.M.G.; FREIRE, V.H.; SILVA, P.C.; FIGUERÊDO, D.V.; FERREIRA, P.E. **Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios**. 1ª ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.

MAMERI, N., YEDDOU, A.R., LOUNICI, H., BELHOCINE, D., GRIB, H., BARIOU, B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. **Water Research**, v. 32, p. 1604-1612, 1998.

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

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

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 6ª ed. New York: John Wiley, 2005, 643 p.

MORAIS, L. C. Tratamento terciário de indústria de efluente de laticínio tendo em vista adsorção de lactose em argila organofílica. São Paulo. (**Dissertação de mestrado**) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.

MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology**. Wiley: New York, 2002.

OMIL, F.; GARRIDO, J.M.; ARROJO, B.; MÉNDEZ, R. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. **Water Research**, v.37, n.17, p. 4099-4108, 2003.

PANESAR, P.S.; KENNEDY, J.F.; GANDHI, D.N.; BUNKO, K. Bioutilization of whey for lactic acid production. **Food Chemistry**, v.102 n.1, p.1-14, 2007.

PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. **Water Research**, v. 29, p. 1549-1554, 1995.

RAJKUMAR, D. & PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Material**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.

RAMASAMY, E.V., GAJALAKSHMI, S., SANJEEVI, R., JITHESH, M.N., ABBASI, S.A. Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors. **Bioresource Technology**, v. 93, p. 209-212, 2004.

ROCHA, J.C.; BARBIÉRI, R.S.; CARDOSO, A.A.; GRANER C.A.F. Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO (demanda química de oxigênio). **Química Nova**, v.13, p.200-201, 1990.

RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 1ª ed. Casa do Pão Editora, Campinas-SP. 2005, 326 p.

ROSE, S. & ELLIOTT, W.C. The effects of pH regulation upon the reliease of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. **Applied Geochemistry**. v. 15, p. 27-34, 2000.

SALGADO, B.C.B.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 14, n. 1, p. 1-8, 2009.

SALMINEN, E. & RINTALA, J. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste a review. **Bioresource Technology**, v. 83 p. 13-26, 2002.

SANTOS, I.; FILL, H.D.; SUGAI, M.R.V.B.; BUBA, H.; KISHI, R.T.; MARONE, E.; LAUTERT, L.F. **Hidrometria Aplicada**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba-PR. 2001, 372 p.

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

SHEN, Z.M.; WU, D.; YANG, J.; YUAN, T.; WANG, W.H.; JIA, J.P. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 131, p. 90-97, 2006.

SILVA, A.C.L.; WILL, I.B.S.; FILHO, O.B. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. **Anais... XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2000.

SILVA, A.C.F.M. Tratamento de resíduos líquidos de laticínios em reator anaeróbio compartimentado seguido de leitos cultivados. (**Tese de Doutorado**) FEAGRI-Faculdade de Engenharia Agrícola-UNICAMP, Campinas-SP, 2010, 166p.

STATSOFT. **Statistica - Data analysis software system, version 8**. Tulsa: Statsoft Inc. Oklahoma, USA. 2004.

SWIFT, G. Requirements for Biodegradable Water-Soluble Polymer. **Polymer Degradation and Stability** 59: 19-24, 1998.

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

TICIANELLI, E.A. & GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed, São Paulo, Edusp, 2005.

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

VAZ, L.G.L. Performance do Processo de Coagulação/Floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia. (**Dissertação de mestrado**), pós-graduação em Engenharia Química, Toledo, PR, 2009.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. v.1. 1995, 240p.

_____, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 243p.

WALZEN, R.L.; DILLARD, C.J.; GERMAN, J.B. Whey components: millennia of evolution create functionalities for mammalian nutrition: what we know and what we may be overlooking. **Critical Reviews of Food Science Nutrition**, v. 42, p. 353-375, 2002.

WIENDL, W.G. **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro, ABES, 1998, 368p.