



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA

TUANE EMERICK

**PROCESSO ELETROQUÍMICO COMBINADO COM ULTRASSOM: UM
TRATAMENTO ALTERNATIVO PARA EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS**

Palhoça

2019



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
UNISUL/PPGCA

UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

TUANE EMERICK

**PROCESSO ELETROQUÍMICO COMBINADO COM ULTRASSOM: UM
TRATAMENTO ALTERNATIVO PARA EFLUENTES AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, quesito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof.: Dr. Jair Juarez João

Palhoça
2019

E45 Emerick, Tuane. 1991-

Processo eletroquímico combinado com ultrassom ; um tratamento alternativo para efluentes agroindustriais / Tuane Emerick. – 2019.

103 f.; il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Pós-graduação em Ciências Ambientais, Palhoça, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Jair Juarez João.

1. Eletrocoagulação. 2. Flotação. 3. Ultrassom. 4. Agroindústria de processamento. 5. Laticínios. 6. Matadouros. 7. Resíduos industriais. 8. Águas residuais - Purificação - Filtração. I. João, Jair Juarez. II. Universidade do Sul de Santa Catarina. III. Título.

CDD (21. ed.) 628.746

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por conseguir alcançar este sonho. Ao meu orientador Jair Juarez João pela dedicação e empenho na melhoria do trabalho. Aos meus professores pelas orientações dadas e pelo conhecimento técnico durante o curso de pós-graduação. Ao abatedouro e laticínio que gentilmente forneceram os efluentes. E acima de tudo à minha família, pelo amor incondicional, pelo apoio constante, e pela paciência sem fim.

RESUMO

As indústrias agroalimentares de processamento de leite (laticínios) e abate de animais (abatedouros), consomem grandes volumes de água durante o processo produtivo e os efluentes gerados apresentam altas cargas de contaminantes, forte coloração e odor desagradável. Além disso, esses efluentes possuem uma característica que confere à água, altas concentrações de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e coliformes fecais. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho do tratamento de efluentes agroalimentares provenientes de laticínios e de frigorífico de abate de suínos utilizando a técnica eletroquímica (ECF) combinada a ultrassom utilizando eletrodos de alumínio (Al) e alumínio com ferro (Al/Fe). Para atingir este objetivo, as amostragens foram realizadas em dois períodos durante o ano onde um volume considerável de efluentes coletados na entrada da estação de tratamento de efluentes de um frigorífico de abate de suínos e de um laticínio, e em seguida, os testes realizados. Os efluentes coletados foram submetidos aos ensaios laboratoriais eletroquímicos de ECF com e sem o uso de ultrassom, utilizando um reator eletroquímico com eletrodos de alumínio e alumínio com ferro, variando o tempo de exposição (0-60 min), densidade de corrente (1 a 5 A) e o potencial elétrico do reator (0 a 24 V). Os resultados obtidos mostraram que o processo de eletrocoagulação-flotação é eficiente para remoção dos contaminantes existentes nos efluentes gerados em frigorífico de abate de suínos e de laticínios. Os melhores resultados para o tratamento dos efluentes de abate de suínos e laticínio, foram obtidos com potencial elétrico em torno de 6 V, tempo de aproximadamente 40 minutos, densidade de corrente de 5 A e distanciamento entre as placas de 10 mm, independentemente do tipo de eletrodo utilizado (Al ou Al/Fe) acoplados a cuba de ultrassom. Todos os parâmetros analisados após o tratamento do efluente de suínos e/ou laticínio por ECF apresentaram uma eficiência média acima de 90% na remoção dos contaminantes quando foi utilizado o eletrodo de alumínio ou alumínio com ferro. Resultados semelhantes foram observados quando foi utilizado o processo de ECF assistido por ultrassom, sendo que o tempo de tratamento durou apenas 25 minutos mantendo a alta eficiência.

Palavras-chave: eletrocoagulação-flotação, ultrassom, agroalimentares, laticínios, abatedouros, tratamento de efluentes, águas residuais.

ABSTRACT

The agrifood industries of milk processing (dairy) and slaughtering of animals (slaughterers) consume large volumes of water during the production process and the generated effluents present high contaminant loads, strong coloration and unpleasant odor. In addition, these effluents have a characteristic that gives water, high concentrations of organic carbon, nitrogen, phosphorus and fecal coliforms. The objective of this study was to investigate the performance of the treatment of agrifood effluents from dairy and slaughterhouse of pigs using the electrochemical technique (ECF) combined with ultrasound using aluminum (Al) and aluminum with iron (Al /Faith). To achieve this objective, samples were taken in two periods during the year where a considerable volume of effluents collected at the entrance to the effluent treatment plant of a slaughterhouse of pigs and a dairy, and then the tests carried out. The collected effluents were submitted to electrochemical laboratory tests of ECF with and without the use of ultrasound, using an electrochemical reactor with aluminum and aluminum electrodes with iron, varying the exposure time (0-60 min), current density (1 a 5 A) and the electrical potential of the reactor (0 to 24 V). The results showed that the electrocoagulation-flotation process is efficient for the removal of the contaminants in the effluents generated in slaughterhouses of swine and dairy products. The best results for the treatment of swine and dairy effluent were obtained with electric potential around 6 V, time of approximately 40 minutes, current density of 5 A and spacing between the 10 mm plates, regardless of type of electrode used (Al or Al / Fe) coupled to ultrasonic vessel. All parameters analyzed after treatment of pig and / or dairy effluent by ECF showed an average efficiency above 90% in the removal of the contaminants when the aluminum or aluminum electrode with iron was used. Similar results were observed when the ultrasound-assisted ECF process was used, and the treatment time lasted only 25 minutes while maintaining high efficiency.

Key words: electrocoagulation-flotation, ultrasound, agri-food, dairy, slaughtering, effluent treatment, wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das operações unitárias associadas ao beneficiamento do leite	21
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Abate de Animais	27
Figura 3 - Hidrólise do Alumínio em função do pH	38
Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para eletrodo de Ferro	40
Figura 5 - Placas de Alumínio	54
Figura 6 - Eletrodos com Placas de Alumínio	55
Figura 7 - Representação Esquemática do Ensaio Experimental do Reator de ECF com Ultrassom	56
Figura 8 – Representação dos Ensaios Experimentais de Tratabilidade dos Efluentes de Suíno (A) e Laticínio (B)	59
Figura 9 - Representação dos Ensaios Experimentais de ECF + Ultrassom	60
Figura 10 – Lodo Formado no Tratamento do Efluente De Suíno (A) e Laticínio (B), Utilizando Eletrodos de Alumínio	61
Figura 11 - Cinética de Variação na Remoção de cor, turbidez e pH do Efluente bruto do Abate de Suínos - Corrente 3 A (média de três experimentos)	65
Figura 12 - Representação do Sistema de Tratamento Eletroquímico por ECF	66
Figura 13 - Remoção média obtida para os Parâmetros Físico-químicos do Efluente de Abate de Suínos Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) com e sem Ultrassom	73
Figura 14 - Valores do pH ao final do Tratamento do Efluente do Abate de Suínos utilizando diferentes eletrodos	75
Figura 15 - Cinética da variação do pH e remoção da cor e turbidez do efluente de Abate de suínos – (A): eletrodos de Al, Corrente de 5 A - 60 minutos; (B) eletrodos de Al com Ultrassom, Corrente de 5 A - 25 minutos	76
Figura 16 - Porcentagem de Matéria Orgânica e Cinzas do lodo gerado do tratamento do efluente de suínos: (A) eletrodos de Al, (B) eletrodos de Al/Fe com ultrassom, (C) eletrodos de Al/Fe, e (D) eletrodos de Al/Fe com ultrassom	79
Figura 17 - Remoção média obtida para os Parâmetros Físico-químicos do Efluente de Laticínios Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) com e sem Ultrassom	85
Figura 18 - Valores do pH ao final do Tratamento do Efluente de Laticínios utilizando diferentes eletrodos	88
Figura 19 - Cinética da variação do pH e remoção da cor e turbidez do efluente de Laticínios – (A): eletrodos de Al, Corrente de 5 A - 60 minutos; (B) eletrodos de Al com Ultrassom, Corrente de 5 A - 25 minutos	89

Figura 20 - Porcentagem de Matéria Orgânica e Cinzas do lodo gerado do tratamento do efluente de Laticínios: (A) eletrodos de Al, (B) eletrodos de Al/Fe com ultrassom, (C) eletrodos de Al/Fe, e (D) eletrodos de Al/Fe com ultrassom..... 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação e médias das taxas de consumo de água das indústrias de laticínio.....	20
Tabela 2: Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios	23
Tabela 3: Valores Típicos de Consumo de Água em abatedouros.....	29
Tabela 4: Características Físico-Químicas de um Efluente de Abate de Suínos	30
Tabela 5: Os aspectos positivos e negativos do uso de eletrocoagulação para tratar efluentes líquidos.....	42
Tabela 6 - Resultados obtidos para o efluente bruto e tratado, modificando as correntes eletroquímicas, 1, 3 e 5 A.....	62
Tabela 7: Média dos Resultados das Análises Físico-químicas do Efluente Bruto.....	67
Tabela 8: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente Tratado (Eletrodos de Al e Al/Fe).....	70
Tabela 9 - Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente de Abate de Suínos Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) acoplado ao Ultrassom.....	71
Tabela 10: Lodo formado em (g) por Litros do efluente tratado durante os tratamentos propostos	78
Tabela 11: Média dos Resultados obtidos para as Análises Físico-químicas do Efluente bruto de Laticínio.	80
Tabela 12: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente Tratado (Eletrodos de Al e Al/Fe)	82
Tabela 13: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente de Laticínios Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) acoplado ao Ultrassom	84
Tabela 14: Lodo formado em (g) por Litros do efluente tratado durante os tratamentos propostos	91

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS	18
3.1.1 Produção de Leite e Laticínios	19
3.1.2 Processo Industrial	21
3.1.3 Efluentes provenientes dos Laticínios	22
3.1.4 Sistemas de Tratamentos Utilizados na Indústria de Laticínios.....	24
3.2 INDÚSTRIAS DE ABATE DE ANIMAIS.....	25
3.2.1 Suinocultura.....	25
3.2.2 Processo de Abate de Suínos.....	26
3.2.3 Efluentes Provenientes de Abatedouros	28
3.2.4 Sistemas de Tratamentos de Efluentes Utilizados na Suinocultura	30
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES: PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	31
3.3.1 Princípio da Eletrocoagulação-Flotação (ECF).....	33
3.3.1.1 Reações que Ocorrem nos Eletrodos	36
3.3.1.2 Reações que Ocorrem na Combinação dos Eletrodos de Al - Fe.....	41
3.3.2 Parâmetros que Afetam a Eficiência da ECF	43
3.3.2.1 Efeito do pH	43
3.3.2.2 Condutividade Elétrica do Efluente	44
3.3.2.3 Densidade da Corrente	45
3.3.2.4 Distância e Consumo entre os Eletrodos	45
3.3.2.5 Passivação e Inversão de Polaridade dos Eletrodos.....	47
3.3.2.6 Vantagens e Desvantagens do processo de ECF	48
4.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	53

4.2 SELEÇÃO DOS ELETRODOS.....	54
4.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ECF	55
4.4 DENSIDADE DA CORRENTE (A).....	57
4.5 ENSAIOS CINÉTICOS: TEMPO DE REAÇÃO.....	57
4.6 ENSAIOS DE TRATABILIDADE.....	58
4.6.1. Ensaio de Eletrocoagulação-flotação (ECF) – Sem Ultrassom (US)	58
4.6.2 Ensaio de Eletrocoagulação-flotação (ECF) - Com Ultrassom (US).....	59
4.7 AVALIAÇÃO DO LODO.....	60
4.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	61
4.8.1 Método Analítico – Cálculo da Eficiência	61
5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	62
5.1 ESTUDOS PRELIMINARES: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO	62
5.2 ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR PARA REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ	64
5.3 ANÁLISES DO EFLUENTE DE DO ABATE DE SUÍNOS.....	67
5.3.1 Efeito do pH na Remoção de Cor e Turbidez.....	75
5.3.2 Lodo Gerado no Tratamento do Efluente de Abate de Suínos	77
5.4 ANÁLISES DO EFLUENTE DE LATICÍNIOS	80
5.4.1 Efeito do pH na remoção de cor e turbidez	88
5.4.2 Lodo Gerado no Tratamento do Efluente de Laticínios	91
6. CONCLUSÃO	93
7. REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é considerada extremamente séria, pois provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano. Não é novidade que muitos dos problemas relacionados à saúde pública no mundo estão diretamente associados à falta de água potável.

A utilização da água nas diferentes atividades é o que garante a produtividade econômica, acarretando num consumo cada vez maior desse recurso como se fosse abundante e infinito. Entretanto, as águas doces representam apenas 2,53% de todo recurso hídrico do planeta, sendo que cerca de dois terços desse total encontra-se em geleiras e coberturas permanentes de neve (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

O uso da água no setor produtivo é necessário para transformar a matéria-prima em produtos destinados ao consumidor. O volume total de efluente gerado na indústria está diretamente relacionado à quantidade de água utilizada em um processo, sendo que a reutilização e/ou reciclagem devem ser consideradas como possibilidades para minimizar o consumo de água, e conseqüentemente, a geração de grandes volumes de efluentes.

A utilização da água nos processos industriais provoca problemas sérios que afetam diretamente o ambiente, sendo que a poluição química, de natureza orgânica ou inorgânica nos corpos hídricos, é decorrente dos despejos das águas residuais industriais e domésticas, diretamente nos corpos receptores, sem qualquer tratamento adequado.

Em geral, essa “aventura interativa” tem como marca principal o desequilíbrio, ou alteração do equilíbrio dinâmico dos ecossistemas, resultando num processo crescente de degradação ambiental que se acelerou a partir da Revolução Industrial. Se por um lado a descoberta e o domínio de novas fontes primárias de energia (e dos seus respectivos ciclos de transformação, transporte e distribuição) criam as bases para um rápido desenvolvimento tecnológico, por outro, a demanda por recursos naturais e a capacidade humana de alteração do ambiente crescem de forma mais acelerada (RIBEIRO; VILELA, 2007).

Considera-se por águas residuais ou efluentes, todo produto final líquido gerado a partir das atividades relacionadas ao uso de água, como o abastecimento público, agricultura, indústrias, etc.

Esses efluentes contêm em sua composição, diversos poluentes, como, produtos farmacêuticos, hormônios, pesticidas, corantes e poluentes orgânicos. A maioria dessas substâncias poluidoras ocasionam riscos ecológicos ao ambiente aquático, que são potencialmente causadores de degradação ambiental (GHAZOUANI et al., 2019).

As características dos efluentes industriais são variadas, que de acordo com o segmento industrial, podem ser mais carregados em contaminantes ou não, mas independente da concentração dos poluentes, todos devem passar por um tratamento adequado antes de ser descarregado em qualquer corpo receptor.

Com a escassez de água e os altos custos associados aos tratamentos, particularmente as grandes indústrias, têm incentivado o desenvolvimento de projetos para o reuso de água (PRISCIANDARO et al., 2016), sendo considerados, nestes casos, ferramentas estratégicas para auxiliar na implementação econômica de instrumentos para as tomadas de decisões (GARCIA; PARGAMENT, 2015).

Os tratamentos de efluentes industriais envolvem os processos necessários para remoção dos contaminantes hídricos gerados ao longo do processo produtivo. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE; PELEGRINI, et al., 2000).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável em estabelecer as normas de lançamentos e disposição final dos resíduos líquidos, a Resolução nº 430/2011, estabelece que empresas geradoras de resíduos (sólido, líquido e gasoso) devam ter como objetivo prioritário a não geração, ou em segundo plano, minimizá-los seja pela redução, reutilização, reciclo e tratamento para então descartá-los.

Neste contexto, tecnologias de tratamento de efluentes emergem como a solução direta para reduzir o impacto nos corpos de água hídricos receptores. No entanto, essas alternativas não são implementadas na maioria das indústrias de médio e pequeno porte (alimentícias, químicas, têxteis, etc), dada a falta de

informações disponíveis sobre a produção, tratamento, uso e reuso de águas residuais (HERPANDI et al., 2011; SILVA et al., 2014).

A agroindústria é um dos principais motores da economia brasileira, faz do Brasil um dos principais produtores de derivados de animais do mundo. A indústria de frigorífico de suínos e laticínios faz parte desta produção, sendo que estas começaram se desenvolver a partir da crise de 1929, no momento em que as importações principiaram sua substituição, dando força para o mercado interno e sua produção (MAPA, 2017).

Neste cenário, as indústrias alimentícias produtoras de carnes bovinas e suínas, também são consumidores de grandes quantidades de água que podem se beneficiar de processos de reutilização, uma vez que geram grandes volumes de águas residuais (efluentes líquidos).

As tecnologias para tratamento de efluentes têm sido tema de estudo com intuito de remediar a poluição emergente, as mesmas são categorizadas em três grupos: processos físicos, químicos e biológicos (ARAÚJO et al., 2016).

A escolha de um processo de tratamento em detrimento a outro depende de diversos fatores, fazendo-se necessário avaliar as vantagens, desvantagens e as aplicabilidades de cada método.

Os tratamentos biológicos, amplamente aplicados no Brasil, atuam por meio de mecanismos bioquímicos anaeróbios e aeróbios de degradação da matéria orgânica e inorgânica presente na água residual.

Assim, trabalhos para o desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento de águas residuais são relatados na literatura para a degradação e remoção de corantes presentes em efluentes têxteis, tais como: a adsorção para tratamento em efluentes têxteis (KEHINDE; AZIZ, 2015); a nano filtração em indústria relacionada ao uso de corantes (ZHRIM et al., 2011); processos oxidativos (MANENTI et al., 2015; HAYAT et al., 2015; MANENTI et al., 2014; TROVÓ et al., 2013; KURT et al., 2006); coagulação/eletro coagulação (EL-ASHTOUKHY et al., 2015; FREITAS et al., 2015; AKYOL et al., 2012; ZHRIM et al., 2011; ZODI et al., 2009; ZONGO et al., 2009; MO et al., 2007; ABOULHASSAN et al., 2006; JEWELL et al., 2004; DEY et al., 2004), e, processos eletroquímicos (AQUINO et al., 2014; DIAMADOPOULOS et al., 2009, JOAO et al., 2018).

Também existem, os tratamentos químicos intensivos (processos que envolvem amônia, os compostos de cloro, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, ozônio, permanganato, alumínio e sais férricos, coagulação e auxiliares de filtração, anti-incrustantes, produtos químicos para controle de corrosão, e resinas de troca iônica e regenerantes), sendo que os resíduos resultantes deste tratamento (lodo, salmouras, resíduos tóxicos) podem aumentar os problemas de contaminação nas fontes de água doce (SHANNON et al., 2008).

Conforme Shannon et al., (2008), é importante ressaltar que o desenvolvimento de novas tecnologias podem contribuir para reduzir as consequências do impacto ambiental nos recursos hídricos, melhorando a eficiência na remoção dos contaminantes presentes nos efluentes, visto que os métodos de tratamentos atuais, ainda estão longe dos limites da lei natural em sua capacidade de separar os compostos, desativar ou remover patógenos nocivos e agentes químicos, moléculas de água de transporte, e os íons que se movem contra gradientes de concentração.

Porém, o grande desafio não está restrito apenas na busca por novas tecnologias de tratamentos que resulte em um efluente (águas residuais) que atendam as normas para sua disposição final, mas também permitir sua reutilização, o que levaria a diminuição dos custos do processo.

Dentre os tratamentos ainda não utilizados pela agroindústria, o tratamento eletroquímico mostra-se como uma alternativa viável para solução de problemas de poluição de águas residuais. Além disso, essa tecnologia apresenta vantagens por ser um tratamento compacto, utilizar um tempo de tratamento reduzido e não há a necessidade de adição de produtos químicos, comparado a outros métodos de tratamento de efluentes industriais. Os métodos eletroquímicos como eletrocoagulação, eletroflotação, eletrorresistência, eletrooxidação direta, eletrooxidação indireta por uso de mediadores redox e peróxido de hidrogênio (no processo conhecido como peroxi-electrocoagulação) e métodos eletroquímicos fotossensíveis, como a foto eletro-Fenton, foto-eletrocatalise vem sendo aplicadas para o tratamento de águas residuais (KAGAN; UMRAN; ULKER, 2017).

Entre os métodos eletroquímicos citados, a eletrocoagulação-flotação (ECF), mostra-se promissor conforme mostrado por (BILIŃSKA, et al., 2018; DEVLIN, et al., 2017). Foi demonstrado que este método é particularmente

eficaz para uma gama de poluentes (metais pesados, compostos orgânicos, microorganismos e etc...) (ENSANO et al., 2018).

A eletrocoagulação (EC) e a eletro-flotação (EF) têm atraído atenção em tratamentos de águas residuais industriais, pela alta eficiência e por seu funcionamento simples. O princípio básico da eletrocoagulação (EC) foi originado da "eletrólise". Michael Faraday foi o primeiro cientista que formulou o princípio da eletrólise (CHEN et al., 2005). A eletrólise ocorre quando a corrente elétrica direta passa por um eletrólito, produzindo reações químicas nos eletrodos. Já o processo eletroquímico em sistemas aquosos foi explicado por Lin et al., (1998). A utilização da eletricidade para tratar a água foi proposta primeiramente na Inglaterra em 1889. A aplicação da eletrólise no beneficiamento mineral foi patenteada por Elmore em 1904. A eletrocoagulação (EC) com os eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos EUA em 1909 (CHEN, 2004).

A eletrocoagulação-flotação (ECF) é uma das tecnologias importantes, pois combinam as vantagens da coagulação convencional, flotação e adsorção de contaminantes de águas durante o processo tratamento de efluentes. As reações de oxidação ocorrem em ânodo enquanto que as reações de redução ocorrem no cátodo. Os metais ferro e alumínio são os materiais de eletrodo mais utilizados porque são baratos, eficazes e fáceis de encontrar. A eletrocoagulação oferece muitas vantagens sobre os processos tradicionais de tratamento, tais como fácil operação, equipamento simples, baixo custo de operação de capital e relativamente baixo.

Entre as características que tornam essa tecnologia atrativa estão o fato do elétron atuar como reagente limpo, eficiente e versátil. É um processo de fácil automação, com boa relação custo-benefício e que elimina a necessidade de transporte, estocagem e manuseio de produtos químicos, além da rapidez do processo e facilidade de controle do processo operacional (MARTÍNEZ; FERRO, 2006).

Embora o processo eletroquímico seja uma tecnologia em evolução, que está sendo efetivamente aplicada atualmente para o tratamento de águas residuais, a mesma já vem sendo estudada por diversos pesquisadores há anos atrás (KHELIFA, 2013), a escassez de conhecimento científico dos efeitos que essa técnica acoplada ao sistema de ultrassom pode produzir no tratamento de

efluentes industriais ainda são incipientes, principalmente nas indústrias alimentícias. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do tratamento de efluentes gerados pelas indústrias alimentícias de laticínios e frigoríficos de suínos, utilizando reator eletroquímico acoplado ao sistema de ultrassom. Este estudo visa ainda avaliar as eficiências de tratamento dos efluentes industriais reais usando ECF e ECF + Ultrassom com combinações de eletródos de Al e Al/Fe.

Diante do exposto, o processo de eletrocoagulação-flotação acoplado a sistema de ultrassom pode apresentar potencial para transformar-se em uma tecnologia estratégica para minimizar os impactos negativos provocados pelas águas residuais provenientes das indústrias e, conseqüentemente, para proteção do meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo foi investigar a utilização da técnica eletroquímica (ECF) combinada a ultrassom com eletródos de alumínio (Al) e alumínio com ferro (Al/Fe), no tratamento de efluentes agroalimentares provenientes de laticínios e do abate de suínos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projetar e montar um reator eletroquímico piloto acoplado à cuba de ultrassom utilizando eletrodos de alumínio e alumínio e Ferro;
- Avaliar as condições operacionais do reator (pH, intensidade de corrente, tensão e tempo de reação) para o tratamento de efluentes agroalimentares;
- Avaliar a eficiência do processo de ECF e ECF com ultrassom no tratamento de efluentes de frigorífico de suíno utilizando eletrodo de alumínio e alumínio com ferro;
- Avaliar a eficiência do processo de ECF e ECF com ultrassom no tratamento de efluentes de laticínio utilizando eletrodo de alumínio e alumínio com ferro;

- Obter resultados referentes às análises físico-químicas do efluente bruto e tratado;
- Avaliar o efeito dos eletrodos sobre a cinética de pH, cor e turbidez;
- Avaliar a eficiência de remoção dos contaminantes presentes nos efluentes após tratamento utilizando os diferentes eletrodos com e sem ultrassom;
- Analisar o resíduo sólido gerado visando o destino devidamente adequado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS

Até o final da década de oitenta, o Brasil apresentava um sistema de produção leiteira potencialmente de caráter familiar (sobremaneira rudimentar), com baixa produtividade, pouca orientação técnica, pastagens degradadas, quase nenhum controle zootécnico da criação, higiene deficitária e, principalmente, ineficaz fiscalização por parte dos órgãos governais quanto à qualidade desse leite, fundamentalmente com relação às inúmeras fraudes a que o produto era submetido (SILVA et al., 2012).

No entanto, a partir de 1990, teve início em nosso país um processo evolutivo na produção leiteira, alavancada pela expansão econômica do Brasil através da sua inserção no MERCOSUL, maior participação no comércio exterior e, principalmente, pela recuperação do poder aquisitivo da população (JANK et al, 1999). Com isso, houve um aumento significativo na procura por novos produtos ofertados pelos laticínios, exigindo conseqüentemente rápidas mudanças na forma de gerir esse seguimento alimentício a fim de atender ao mercado consumidor cada vez mais exigente (SILVA et al., 2012).

Dessa forma, o sistema de produção de leite passou e passa por mudanças estruturais profundas, a produção no Brasil vivenciou um crescimento muito expressivo – em torno de 63%, de 1991 a 2005, segundo Yamaguchi et al (2006). Aumentaram significativamente as instalações de novas indústrias de

laticínios em todo território nacional e, por esse motivo, com a alta na capitação da matéria-prima principal dos laticínios, obrigou a uma grande parcela de pequenos e médios produtores adequarem-se à nova realidade, o que modificou o caráter de empresa familiar e rudimentar para o modelo do agronegócio do leite (YAMAGUCHI et al., 2006).

3.1.1 Produção de Leite e Laticínios

Mundialmente a produção estimada de leite em 2015 foi de 784,4 bilhões de litros, sendo que deste montante 34 bilhões de litros foram produzidos no Brasil, colocando desta maneira o país em quarto lugar no ranking mundial dos países produtores (MAPA, 2017).

As atividades das agroindústrias representam uma grande importância na economia mundial, sendo que, a cadeia agroindustrial do leite no Brasil tem grande relevância tanto do ponto de vista econômico quanto social. O país é o sexto maior produtor de leite e possui condições para se tornar um dos maiores exportadores de produtos lácteos devido às suas vantagens competitivas tais como disponibilidade de água e terra, tecnologia e custo de produção competitivo (EMBRAPA, 2010).

O setor de laticínios brasileiro tem grande representação na agricultura e contribui expressivamente para o Produto Interno Bruto (PIB) do país, sendo um dos maiores produtores de leite do mundo. Existem empresas e cooperativas, que procuram garantir a qualidade do produto final para que possam garantir seus lucros e conseqüentemente sua sobrevivência, e competição nacional e internacional (MAPA, 2017). O processo produtivo de uma indústria de laticínios divide-se em operações e atividades que variam em função dos produtos que serão produzidos. Entretanto, existem algumas operações básicas fundamentais que são comuns em todos os processos produtivos, sendo essas, operações de recepção, processamento, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição.

A utilização de água pela indústria de laticínios pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto, lavagens de máquinas, tubulações e pisos, águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor, águas

utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos e efluentes sanitários gerados pela empresa. Assim, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando com isso uma considerável quantidade de efluentes líquidos. (BEGNINI; RIBEIRO, 2014).

Na Tabela 1 são apresentados alguns dados referentes ao consumo de água nas indústrias de laticínios.

Tabela 1: Variação e médias das taxas de consumo de água das indústrias de laticínio

Laticínios	Recepção diária de leite (L/dia)	Número de Laticínios	Taxa de Consumo de água por consumo de leite (L/L)	
			Variação	Média
Laticínios de cooperativas	10.000 a 20.000	3	0,9 a 2,0	1,5
	> 20.000	25	0,4 a 7,1	2,3
Laticínios Independentes	Até 10.000	19	1,4 a 5,6	2,9
	10.001 a 20.000	9	0,3 a 6,7	3,1
	>20.000	6	1,5 a 5,1	3,5

Fonte: Adaptado de BARBOSA et al, (2009)

Uma indústria de laticínios de pequeno porte tem como característica o grande consumo de água, em média 30.000 litros de água por dia, que são utilizados tanto nas operações de processamento, na limpeza dos tanques, dos caminhões, maquinários, entre outros.

Este setor industrial é bastante heterogêneo em relação aos produtos gerados, às tecnologias empregadas e ao tamanho da empresa, existindo desde pequenos laticínios particulares até multinacionais e grandes cooperativas (MACHADO et al., 2002).

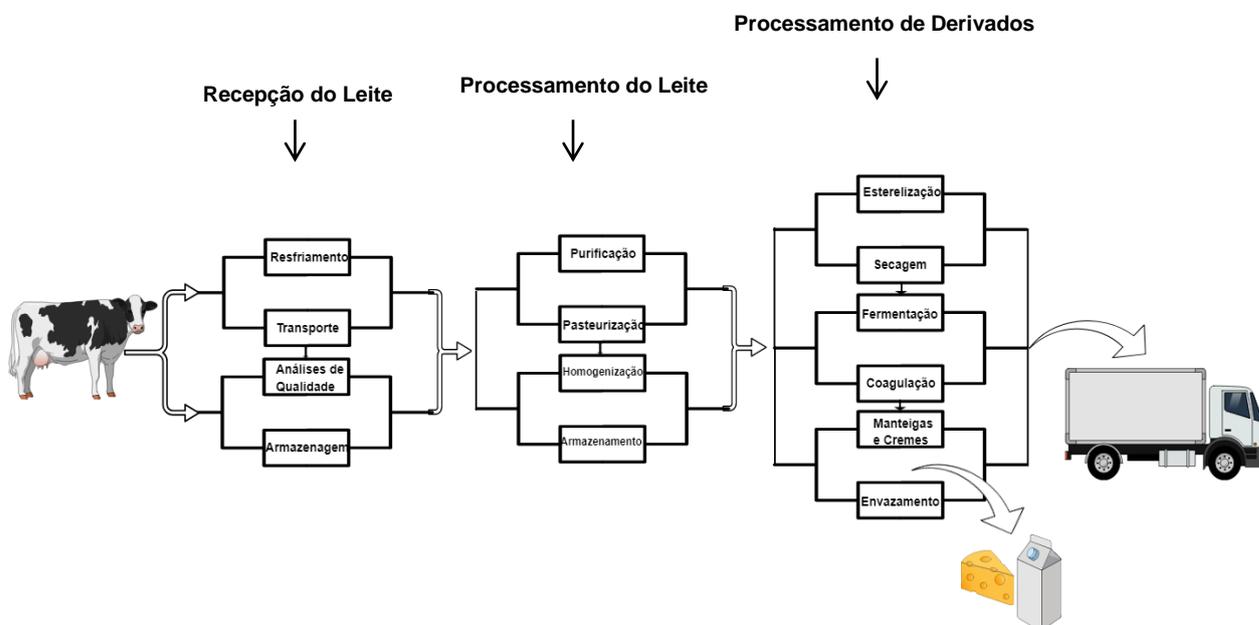
Aproximadamente 55% dos laticínios existentes no Brasil têm capacidade de processamento menor que 10.000 litros de leite processado por dia e apenas 5,5 % dos laticínios têm capacidade superior a 100.000 litros/dia. Destes, 28,8% estão em Minas Gerais e 20,2% em São Paulo (NEVES et al., 2005).

3.1.2 Processo Industrial

As indústrias de laticínios englobam muitas operações e atividades, que variam em função dos produtos a serem obtidos. No entanto, algumas dessas operações são comuns a todos os processos produtivos, como: recepção do leite e ingredientes, processamento, clarificação, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição (ANDRADE, 2010).

O processamento do leite pode ser feito com duas finalidades, para a produção de leite para consumo (Leite pasteurizado ou leite UAT) ou para a produção de derivados. O processamento do leite e seus derivados em nível industrial requer a execução de diferentes operações unitárias como esquematizado na Figura 1 (VENTURINI et al., 2007).

Figura 1 - Fluxograma das operações unitárias associadas ao beneficiamento do leite



Fonte: Adaptado de Venturini, Sarcinelli (2007)

Quando se trata da produção de queijos, requeijão cremoso e iogurtes, o leite passa por tratamentos específicos. Para produzir o queijo, o leite pré-

tratado passa por processos de coagulação através de enzimas. A emulsão do leite é quebrada e duas fases são obtidas, uma sólida (coalhada) e outra líquida (soro de leite). A coalhada é cortada, enformada, prensada e, por fim, passa por processos de secagem e maturação (DRUNKLER, 2009).

3.1.3 Efluentes provenientes dos Laticínios

A indústria de laticínio é considerada uma das principais atividades industriais agroalimentares, pois representa mais de 30% das atividades totais (HAMZAOUI et al., 2004). Este tipo de indústrias geram grandes quantidades de efluentes com composição complexa e uma ampla gama de poluentes. Esses efluentes são caracterizados por altas cargas de poluentes orgânicos essencialmente carboidratos, proteínas e gorduras, além de nutriente principalmente, nitrogênio e fósforo (BENSADOK et al., 2011; BORBÓN et al., 2014; BUSTILLO-L., MEHRVAR, 2015; ERYURUK et al., 2018; HUEBSCH et al., 2013; MARKOU et al., 2017; ORSSATTO et al., 2016; PAULISTA et al., 2018).

De acordo com Maganha (2006), os principais pontos de geração de efluentes industriais são: lavagem e limpeza dos produtos remanescentes, máquinas e equipamentos envolvidos na produção, desinfecção de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite, derramamentos, vazamentos, operações deficientes de equipamentos, perdas no processo, descarte de produtos, tais como soro ou leite ácido. Dos efluentes gerados nas etapas de lavagem, estes correspondem de 50 a 95% do volume total de efluentes gerados (DAUFIN, 2001).

Braile e Cavalcanti (1993) ressaltam que as etapas mais expressivas em níveis de carga orgânica na geração de efluentes, são lavagem e desinfecção de equipamentos, quebra de embalagens contendo leite e derivados, perdas nas envazadoras com transbordamento e lubrificação de transportadores. As perdas de leite, além de resultarem em perdas de produtividade, são significativas contribuições para a carga poluidora do efluente final. Um litro de leite integral contém aproximadamente 110.000 mg/L de O₂ de DBO₅ e 210.000 mg/L de O₂ de DQO (MAGANHA, 2006).

Na Tabela 2 estão expostas as faixas de valores de parâmetros físico-químicos encontrados em efluentes de laticínios.

Tabela 2: Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios

Parâmetros	Faixa de Variação	
	(1)	(2)
Sólidos Suspensos Voláteis ($mg L^{-1}$)	24 -5700	100-1000
Sólidos Suspensos Totais ($mg L^{-1}$)	135-8500	100-2000
DQO ($mg L^{-1} O_2$)	500-4500	6000
DBO ($mg L^{-1} O_2$)	450-4790	4000
Proteína ($mg L^{-1}$)	210-560	ND
Gorduras/óleos e graxas ($mg L^{-1}$)	35-500	95-550
Carboidratos ($mg L^{-1}$)	252-931	ND
Amônia ($mg L^{-1}$)	10-100	ND
Nitrogênio ($mg L^{-1}$)	15-180	116
Fósforo ($mg L^{-1}$)	20-250	0,1-46
Sódio ($mg L^{-1}$)	60-807	ND
Cloretos ($mg L^{-1}$)	48-469	ND
Cálcio ($mg L^{-1}$)	57-112	ND
Magnésio ($mg L^{-1}$)	22-49	ND
Potássio (mg/L)	11-160	ND
pH	5,3-9,4	1-12
Temperatura ($^{\circ}C$)	12-40 $^{\circ}$	20-30

Fontes: Adapado de (1) Environment Agency of England and Wales, 2000 – European Commission– IPPC (2006), (2) ABIQ apud Machado et al. (2002)

O efluente de laticínios é composto por proteínas, dentre as quais se ressaltam a caseína; carboidratos, principalmente lactose; gorduras, sólidos suspensos, nitrogênio, fósforo e alguns poluentes inorgânicos (BRITZ et al., 2008). A lactose e as proteínas são consideradas facilmente biodegradáveis, embora algumas proteínas presentes no leite, como a caseína, sejam mais resistentes ao tratamento biológico (ORHON et al., 1992).

Conseqüentemente, os efluentes emitidos por esses segmentos industriais devem ser eficientemente tratados antes da sua descarga no meio natural, sendo que as instalações de estações de tratamento de efluentes devem garantir a gestão de qualidade e minimizar os seus impactos negativos ao ambiente em geral, e também a adoção de sistemas de tratamento mais eficientes que permitam o reuso do efluente tratado, o que traz enormes benefícios ao ambiente.

3.1.4 Sistemas de Tratamentos Utilizados na Indústria de Laticínios

Numerosos processos podem ser usados para o tratamento de águas residuais de laticínios, como sistemas biológicos (FRAGA et al., 2017; WANG et al., 2018), tratamento físico-químicos utilizando coagulantes a base de polímeros, PAC e taninos (FERRARI, C. 2015), filtração por membrana (CHEN et al., 2018) e coagulação/floculação (BAZRAFESHAN et al., 2016).

Entre os métodos mais utilizados citados acima, no tratamento físico-químico, existe a preocupação com a eliminação do lodo gerado do processo de coagulação-floculação (A.Y. ZHRIM et al., 2017). Entretanto, os processos biológicos são mais utilizados devido à sua eficiência e baixo custo operacional (FRAGAET al., 2017; JENSEN et al., 2015; WANG et al., 2018). No entanto, esta tecnologia é globalmente ineficaz na remoção de doenças persistentes e poluentes recalcitrantes, que passam pelas estações de tratamento clássicas sem eliminação satisfatória (DEL NERY et al., 2007; HUEBSCH et al., 2013). Consequentemente, esses efluentes tratados nem sempre cumprem as normas legais, nem pela sua reutilização e nem pela sua descarga no meio ambiente.

Com isso, o desenvolvimento de novas tecnologias inovadoras, além do controle contínuo, a qualidade dos efluentes tratados é a chave para conservar e proteger os recursos naturais.

3.2 INDÚSTRIAS DE ABATE DE ANIMAIS

3.2.1 Suinocultura

A indústria de processamento de carne consome 29% do total de água doce utilizada pelo setor agrícola em todo o mundo. Além disso, a produção global de carne bovina, suína e de frango foi duplicada na última década e está previsto um crescimento de forma constante até 2050. Assim, o número de instalações de matadouros está aumentando, o que resulta em um maior volume esperado de efluentes gerados (LECOMPTE; MEHRVAR, 2016).

Segundo o relatório da Associação Brasileira das Indústrias Produtoras e Exportadoras de Carne Suína ABIPECS (2011), no Brasil 40 mil suinocultores produzem cerca de 3,4 milhões de toneladas de carne, com geração de 600 mil empregos. O consumo interno em 2011 alcançou 2,8 milhões toneladas tendo um consumo per capita de 15,1 kg/ano. No entanto, essa ascensão na produção acarreta um aumento na quantidade de produção de dejetos nas propriedades rurais, que quando mal manejados, causam graves problemas ambientais (ABIPECS, 2011).

No Brasil e em muitos países, o aproveitamento destes resíduos orgânicos nas propriedades como fertilizantes é um fator de extrema importância, visto o seu potencial para promover melhorias na qualidade do solo devido a sua elevada concentração de nitrogênio e fósforo orgânico. No entanto, quando a densidade de suínos em relação à área rural for muito elevada, seu descarte fica comprometido, pois o lançamento de um excesso de dejetos no solo pode conduzir a sua contaminação, bem como de seus lençóis freáticos. Além disto, se lançados em corpos receptores poderiam causar a eutrofização da água (KUNZ, 2009).

Os dejetos de suínos são compostos basicamente pelas fezes e urina dos animais, misturados à água de lavagem dos galpões e a água desperdiçada nos bebedouros (SORENSEN, 2002). Possuem elevado potencial poluidor, por causa de suas elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio e sódio (STEINMETZ et al., 2009; GONÇALVES et al., 2006; FUKUMOTO e HAGA, 2004).

3.2.2 Processo de Abate de Suínos

Segundo o Art. 21 do Decreto nº 9.013/2017, da Lei Federal nº 1.283/50, que especifica a inspeção industrial e sanitária dos produtos de origem animal, a definição de matadouro, abatedouro ou frigorífico é: “Estabelecimento dotado de instalações adequadas para a matança de quaisquer das espécies de açougue, visando o fornecimento de carne em natureza ao comércio interno, com ou sem dependências para industrialização; disporá obrigatoriamente, de instalações e aparelhagem para o aproveitamento completo e perfeito de todas as matérias primas e preparo de subprodutos não comestíveis. O atendimento correto da disposição dos resíduos, as fases do processo tecnológico do abate e a rigorosa observância da higiene, antes, durante e após os seus trabalhos, são princípios básicos, cujo respeito constitui a garantia da obtenção de um produto mercadologicamente valioso, higienicamente idôneo e ecologicamente correto”.

Segundo Pacheco e Yamanaka (2008) matadouros “realizam o abate dos animais, produzindo carcaças (carne com ossos) e vísceras comestíveis. Algumas unidades também fazem a desossa das carcaças e produzem os chamados “cortes de açougue”, porém não industrializam a carne”. É durante este processo que grande quantidade de sangue, gorduras, excrementos, vísceras e resíduos da lavagem de pisos, equipamentos e utensílios são descartados. O ciclo de processamento de suínos começa com a chegada dos animais vivos nos currais, onde permanecem por um período médio de 24 horas em jejum e dieta hídrica. O animal é pesado e inspecionado para verificação de defeitos e doenças. Em seguida, é conduzido para a sala de abate onde é feito o atordoamento mecânico. Posteriormente, é pendurado pela traseira em um transportador aéreo e levado para a remoção do vômito. Em seguida é feita a sangria, por meio de corte dos grandes vasos do pescoço. Retirado o sangue, é realizada a remoção do couro, cabeça e mocotó. Na esvicação, a carcaça é aberta com serra elétrica manual e as vísceras retiradas. Após a lavagem, utilizando água quente, as carcaças são encaminhadas às câmaras frias ou à desossa (SCARASSATI, 2003). A Figura 2 demonstra o processo de abate de animais, a entrada e a saída do sistema.

Figura 2 - Fluxograma do Processo de Abate de Animais



Fonte: Adaptado de PACHECO e YAMANAKA (2008)

3.2.3 Efluentes Provenientes de Abatedouros

Conforme apontado por Morales (2009), os efluentes resultantes dos processos de abate, normalmente, são divididos em duas linhas, a linha verde e a vermelha. Na linha verde são despejados os efluentes líquidos que não contém sangue, isto é, gerados em áreas que não ocorrem processos que contém a lavagem de sangue, como recepção, currais, área de condução. Já a linha vermelha faz parte dos efluentes que contém sangue. Embora separados, os tratamentos iniciais dos efluentes das duas linhas são bastante similares e tem o mesmo objetivo, que é facilitar e promover um melhor tratamento primário através de processos bioquímicos para garantir um tratamento biológico, que ocorre após a equalização dos efluentes gerados nas duas linhas (MORALES et al., 2009; PACHECO; YAMANAKA, 2008).

A composição de um efluente líquido proveniente do abate de suínos, é uma mistura da água de processamento tanto da linha de abate, como da limpeza dos intestinos dos animais, o que causa uma grande variação na concentração de matéria orgânica. O principal poluente nos efluentes dos abatedouros é a matéria orgânica (MORALES et al., 2009).

Muitas empresas utilizam mais água do que o necessário, geralmente devido à falta de controle dos volumes que estão sendo usados. As operações de limpeza são as principais responsáveis pelo elevado consumo de água em abatedouros, pois os pisos das áreas do processo devem ser lavados e sanitizados ao menos uma vez por dia. A água consumida nas operações de limpeza e lavagem das carcaças representa mais de 80% da água utilizada (ENVIROWISE, 2000 apud KRIEGER 2007). A Tabela 3 apresenta o consumo de água em abatedouros e indústrias de processamento de carne, de acordo com o peso de carcaça viva e a tonelada de carne produzida.

Tabela 3: Valores Típicos de Consumo de Água em abatedouros

Atividade Abatedouro de Suínos	m³/t de PVC	m³/t de carnes
Reino Unido	5 a 15	-
Europa	5 a 10	-
Hungria	2 a 3,8	-
Alemanha	0,8 a 6,2	-
Dinamarca	-	5 a 20
Abatedouro de Suínos em outros países	6,3	1,5 a 10
Abatedouro de Suínos e processamento de carne	8,8	2 a 60
Graxaria	3,9	-
Abatedouro em geral	4 a 10	-

*PVC: Peso de carcaça viva, compreende todo o corpo do animal após sangria e evisceração, com remoção ou não de membros no tarso ou carpo e cabeça.

Fonte: Adaptado de KRIEGER (2007)

Os contribuintes para o elevado nível de matéria orgânica para esses efluentes são de intestinos, fezes, gordura e banha, graxa, alimentos não digeridos, sangue, material em suspensão, urina, carne solta, proteínas solúveis, grão e partículas coloidais (TEZCAN, KOPARAL et al., 2009). Esses efluentes líquidos caracterizam-se pela elevada presença de poluentes, apresentando em média, valores de até 20.000 mg/L de Sólidos Totais, 30.000 mg/L de O₂ de Demanda Química de Oxigênio (DQO), 2.500 mg/L de Nitrogênio total e 600 mg/L de fósforo total (RECH et al., 2008, COSTA et al., 2000).

Estes valores encontram-se muito acima dos valores limites definidos pela resolução CONAMA n° 430/2011 que estabelece as condicionantes para o lançamento de efluentes nas coleções de águas doces. Neste contexto, pode-se perceber o quanto é prejudicado o meio ambiente, quando seus resíduos são despejados de forma incorreta sem o devido tratamento, pois podem criar problemas graves ao ambiente devido à elevada Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO), carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo total e sólidos suspensos totais, complexo de gorduras, proteínas, fibras, patógenas e produtos farmacêuticos para fins veterinários. Os valores médios de características físicas e químicas dos efluentes bruto de suínos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Características Físico-Químicas de um Efluente de Abate de Suínos

Parâmetros	Média
Vazão (L)	500 – 2.500
pH	7,03
DBO (mg L de O ₂)	2.763
DQO (mg L de O ₂)	5.398
Sólidos Suspensos (mg/L)	1.271
Nitrogênio Total (mg/L)	71,7
Fósforo Total (mg/L)	71,5

Fonte: Adaptada AGUILAR et al. (2002)

Segundo Perdomo et al., (2001), durante a criação dos suínos, além dos macro nutrientes, os dejetos suínos, em virtude da suplementação mineral oferecida aos animais, contêm micronutrientes como o Zn, Mn, Cu e Fe que, em doses elevadas, também, podem ser tóxicos. A indústria de ração costuma usar doses elevadas de Zn (3000 ppm) e de Cu (250 ppm) na ração de leitões para a prevenção de diarreias e como estimulante do crescimento.

Portanto, os efluentes devem ser tratados eficientemente antes de serem descarregados nos corpos de água para evitar a poluição ambiental e os efeitos na saúde humana.

3.2.4 Sistemas de Tratamentos de Efluentes Utilizados na Suinocultura

Os métodos de tratamento de efluentes utilizados suinocultura são comparáveis aos usados no tratamento de águas residuais domésticas municipais e incluem tratamento primário, secundário e terciário. Existem inúmeros métodos, tais como sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbios (PALATSI, VINAS, et al., 2011) e os sistemas híbridos têm sido estudado intensamente (TEZCAN, KOPARAL, et al., 2009).

O tratamento anaeróbico de efluentes de abatedouros de suíno muitas vezes são demorados ou prejudicados devido ao acúmulo de sólidos suspensos e gorduras flutuantes no reator, o que leva a uma redução na atividade metanogênica. Além disso, também é relatado na literatura que o tratamento

anaeróbico é sensível a altos teores de matéria orgânica (CUETOS, GOMEZ, et al., 2008). Entretanto, os processos de tratamento aeróbico são eficientes, mas limitados pelo alto consumo de energia necessário para aeração e elevada produção de lodo.

Mesmo que os processos biológicos sejam eficazes e econômicos, ambos os processos biológicos requerem longo tempo de retenção hidráulica (entre 6 a 8 dias) e grandes volumes de reator, alta concentração de biomassa e controle da perda de lodo, para evitar a lavagem do lodo. Entre os processos físico-químicos, flotação por ar dissolvido (DAF) e unidades de coagulação-floculação são amplamente utilizados para a remoção de sólidos suspensos totais (SST), coloides e gorduras dos efluentes de abatedouros de suínos (ASSELIN, DROGUI, et al., 2008). Métodos eletroquímicos como eletro-oxidação e eletrocoagulação-flotação têm sido amplamente utilizados como um método atraente e adequado para o tratamento de vários tipos de efluentes, tais como efluentes de abatedouro de aves e gado e águas residuais que contêm metais pesados, em virtude de vários benefícios, incluindo impactos ambientais, compatibilidade, adaptabilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, capacidade de automação e relação custo-eficácia (BAZRAFESHAN, MAHVI, ZAZOULI, 2011).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Os processos de tratamento eletroquímico de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de reações de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos. Nesse sentido, a tecnologia eletroquímica oferece um meio mais eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies dos eletrodos ou através do sinergismo desses processos por meio das espécies oxidantes geradas "*in situ*" (ROCHA et al., 2009).

Segundo Rocha et al., (2009) alguns processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes orgânicos propõem a união dos processos anódicos de oxidação com a produção catódica “*in situ*” de espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. Nesses processos, o funcionamento da célula eletrolítica difere-se da pilha principalmente no que diz respeito às funções dos eletrodos. Na eletrólise, ânodo é o eletrodo positivo e o cátodo, o eletrodo negativo. A corrente é transportada pelos íons que percorrem a solução, em direção aos eletrodos e, como consequência, há uma variação de concentração ao longo da solução.

Conforme apontando por Mollah et al. (2004), as placas do metal condutor utilizadas nos sistemas eletroquímicos são comumente conhecidas como eletrodos de sacrifício. O “anodo de sacrifício” abaixa o potencial de dissolução do anodo e minimiza a redução ou a deposição redutiva de metais elementares no cátodo (MOLLAH, et al.,2004). O eletrodo de sacrifício e o cátodo podem ser feitos do mesmo ou de materiais diferentes.

Quando alumínio ou ferro são utilizados como eletrodos, íons de $Fe^{+3}(aq)$ ou $Al^{+3}(aq)$, imediatamente sofrem reações espontâneas e produzem hidróxidos ou polihidroxilados. Esses hidróxidos e compostos polihidroxilados metálicos possuem forte afinidade com as partículas dispersas, bem como os contra íons para promover a coagulação (MOLLAH et al., 2004). Os íons metálicos gerados eletroquimicamente são bons coagulantes (SIREs; BRILLAS, 2011) e os gases gerados nos eletrodos provocam a flotação dos materiais coagulados (MOLLAH et al., 2004).

Métodos eletroquímicos de tratamento de águas e efluentes receberam grande atenção devido à sua simplicidade, eficiência e custo operacional em comparação a outros processos de tratamento, etc (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; VASUDEVAN; OTURAN, 2014; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; BRILLAS et al., 2009;).

Processos de tratamento eletroquímico, como eletrocoagulação (NÚÑEZ; EBER; CISTERNAS, et al., 2019; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ, et al., 2019; ENSANO; BOREA, et al., 2019; BILIŃSKA; BLUS, et al., 2018; SHANKAR et al., 2014), oxidação eletroquímica (BHATNAGAR et al., 2014), a oxidação anódica (PANIZZA; CERISOLA, 2006), processo eletro-Fenton (ROSHINI et al., 2017; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2015), processo de peroxi-coagulação

(NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2014a), são processos muito eficazes para o tratamento de várias águas residuais industriais.

3.3.1 Princípio da Eletrocoagulação-Flotação (ECF)

O processo de eletrocoagulação-flotação (ECF) é uma tecnologia simples, eficaz e de baixo custo que têm sido amplamente aplicados para o tratamento de diferentes tipos de efluentes (GHAZOUANI et al., 2017; BARIŞÇI; TURKAY, 2016; ELAISSAOUI et al., 2016; ABDESSAMAD et al., 2015; GATSIOS et al., 2015; BENSADOK et al., 2011).

Recentemente, alguns estudos foram realizados para compreender o tratamento dos efluentes utilizando a técnica de ECF como, por exemplo, águas residuais agro-alimentares (GHAZOUANI et al., 2019; DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016; TORRES-SÁNCHEZ et al., 2014), efluentes têxteis (NÚÑEZ; JYEBER; MCISTERNAS et al., 2019) lixiviado de aterro sanitário (FERNANDES et al., 2014), e também, utilizado como tratamento secundário, como por exemplo, efluentes têxteis (ABDESSAMAD et al., 2015), águas residuais municipais (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GHAZOUANI et al., 2017) e salmouras de osmose reversa (BAGASTYO et al., 2012; ZHOU et al., 2011).

Outros dados também são mostrados na literatura, onde o processo de eletrocoagulação-flotação é usado principalmente para a remoção de colóides, surfactantes, emulsões e até orgânicos e inorgânicos que podem ser floculados (BARIŞÇI e TURKAY, 2016; BENSADOK et al., 2011; GOVINDAN et al., 2015; KHATIBIKAMAL et al., 2010; KUMAR eGOEL, 2010).

Segundo Cerqueira (2006) o tratamento com ECF acontece em três etapas sucessivas, sendo: a eletrocoagulação, a eletrofloculação e a eletroflotação, descritas a seguir:

- Eletrocoagulação: Formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (alumínio), ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões.

- Eletrofloculação: Aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a formação e o crescimento dos flocos.
- Eletroflotação: Geração de microbolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo, que sobem à superfície colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carregando por arraste as partículas e impurezas em suspensão no meio e promovendo desta forma a clarificação do efluente.

De acordo com Theodoro (2010), a teoria da coagulação aplica-se também à eletrocoagulação. As diferenças estão relacionadas ao agente coagulante que provém dos eletrodos utilizados e ocasiona:

- A neutralização das cargas superficiais;
- A desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação);
- A aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos metálicos;
- O crescimento dos flocos (eletrofloculação);
- E a geração de micro-bolhas de oxigênio (O_2) no ânodo e hidrogênio (H_2) no cátodo. O O_2 e o H_2 são formados pela hidrólise da água, alcançam à superfície por arraste dos flocos formados pelas impurezas e promovem a clarificação do efluente (eletroflotação) (THEODORO, 2010).

O processo de ECF envolve a geração *in situ* de coagulantes por dissolução elétrica de ânodos (KUOKKANEN et al., 2015; LACASA et al., 2011; MAJLESI et al., 2016; ORSSATTO et al., 2016; ŞENGİL e ÖZACAR, 2006). Quando a corrente é aplicada, os ânodos começam a dissolver metais e produzem cátions (geralmente, Fe^{+2} , Fe^{+3} e Al^{+3}) (MOLLAH et al., 2004). Além disso, o gás hidrogênio que é produzido no cátodo promove a flotação de matéria orgânica dissolvida ou dos sólidos suspensos (MOLLAH et al., 2004). Esses cátions combinados com íons hidroxilas podem formar hidróxidos de metal, que fornecem a desestabilização de poluentes por adsorção e/ou neutralização seguida de coagulação (MOLLAH et al., 2004).

O reator de ECF consiste em eletrodos de cátodo e ânodo alimentados por uma corrente elétrica que estão parcialmente submersos em um tanque que contenha uma solução contaminada.

Esses eletrodos podem ser formados por diferentes materiais, forma e tamanho, mas as placas retangulares são frequentemente as mais utilizadas. Os metais mais usados nos eletrodos são Alumínio (Al) e Ferro (Fe) porque são rentáveis, amplamente disponíveis e não são perigosos.

Além disso, a ECF pode ser operado nos modos contínuo ou descontínuo, tratando um volume fixo de efluente por ciclo de processo (batelada) ou de um volume de fluxo contínuo.

Existem três mecanismos principais que promovem a eletrocoagulação-flotação. Os íons coagulantes são produzidos '*in situ*' e atuam em três estágios:

- Formação dos coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício;
- Desestabilização dos contaminantes, partículas em suspensão quebra de emulsões;
- Agregação dos flocos;

De forma simplificada (CHEN; CHEN; YUE, 2002; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; MOLLAH et al., 2004; MORENO-CASILLAS, 2007; SENGIL e ÖZACAR, 2006):

- Oxidação do eletrodo e geração dos íons metálicos;
- Hidrólise dos íons metálicos e geração dos hidróxidos metálicos e polihidróxidos;
- Produção de pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo;
- Flotação e Sedimentação dos flocos formados;

Mollah et al. (2001), descreveram o mecanismo de desestabilização de contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsões em três estágios:

- Compressão da dupla camada difusa a redor das espécies carregadas pela interação dos íons gerados pela oxidação do ânodo de sacrifício;
- Neutralização das cargas das espécies iônicas presentes na água residuária pelos íons de carga oposta produzidos pela dissolução eletroquímica do ânodo de sacrifício. Os íons de cargas opostas reduzem a repulsão eletrostática inter-partículas na medida em que as forças de Van der Waals predominam, provocando a coagulação;
- Formação dos flocos: os flocos formados como resultado da coagulação criam uma manta de lodo que aprisiona e forma pontes de partículas coloidais ainda remanescentes no meio aquoso.

Depois dos flocos se unirem, o aumento resultante do tamanho de partícula permite o uso de filtração ou sedimentação para remoção dos sólidos coagulados, o que permite a recuperação (reuso) subsequente de água tratada.

Além da dissolução de íons metálicos, ocorre a formação de gás H_2 no cátodo e em alguns casos com a presença de íons Cl^- também pode resultar na formação de bolhas gasosas de Cl_2 no ânodo (HAKIZIMANA et al., 2017). A liberação dessas bolhas de gás (H_2 e Cl_2) no reator eletrolítico auxilia no processo de tratamento, fornecendo flutuabilidade a alguns contaminantes coagulados, o que faz com que os mesmos flitem para a superfície, de onde podem ser retirados.

3.3.1.1 Reações que Ocorrem nos Eletrodos

As leis que regem a eletrólise foram formuladas por Michael Faraday (1791-1867) e relacionam quantitativamente a carga elétrica que atravessa o sistema e a massa das substâncias geradas:

- “1ª Lei de Faraday: A massa (m) de determinada substância, formada ou transformada por eletrólise é diretamente proporcional à carga elétrica (Q) que atravessa o sistema de um eletrodo a outro.”

- “2ª Lei de Faraday: A massa (m) de determinada substância, formada ou transformada por eletrólise, na passagem de uma carga elétrica (Q) entre eletrodos é diretamente proporcional ao equivalente-grama (E) desta substância.” (BIASSIO, 2017).

Conforme Mollah et al. (2004), um reator de eletrocoagulação-flotação é feito de um pares de eletrodos, um ânodo e um cátodo. Quando um potencial é aplicado de uma fonte de energia externa, o material do ânodo (positivo) sofre oxidação, enquanto o cátodo (negativo) será submetido à redução ou deposição redutiva do metal elementar. As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos podem ser resumidas de acordo com as equações 1, 2 e 3, onde (M) representa o metal a ser adotado:

No ânodo:



No cátodo:

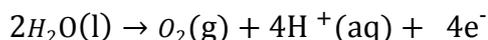
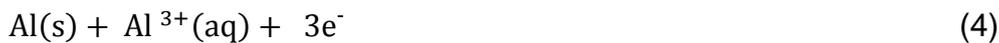


Segundo Onder et al., (2007) a coagulação eletroquímica é uma das técnicas de produção eletroquímica de agentes que provocam a desestabilização e a neutralização de cargas para remoção de poluentes. Nessa técnica, os íons de metal gerados no ânodo são oxidados para o estado metálico com oxigênio dissolvido na água, que reagem com os íons hidróxidos formados no cátodo e promovem a precipitação de impurezas com hidróxido metálico insolúvel.

No presente estudo os ânodos de sacrifício utilizados foram de alumínio e alumínio com ferro, portanto, serão demonstrados os mecanismos para ambos os metais nas equações abaixo.

No eletrodo de alumínio, ocorrem três reações principais (CHEN; CHEN; YUE, 2002):

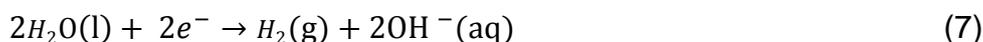
Reações no ânodo:



Reação de oxidação:



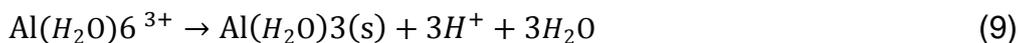
Reação de redução no cátodo:



Reação de hidrólise:



Formação do agente coagulante:

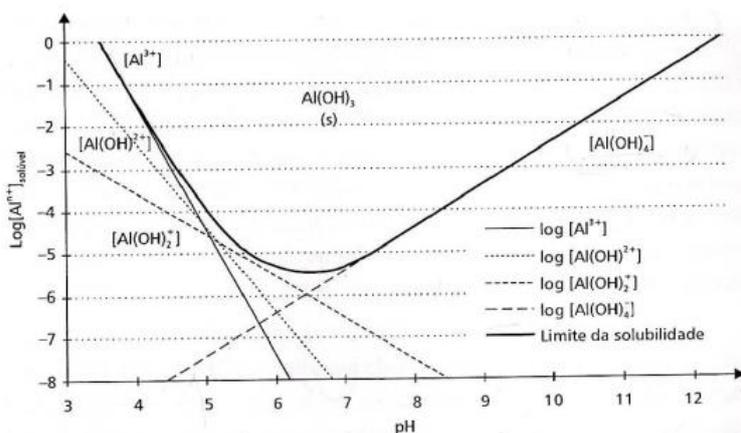


Reações secundárias:



Conforme mostrado por CRESPILO E REZENDE (2004), dependendo do pH do meio, outros complexos de alumínio podem ser formados, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Hidrólise do Alumínio em função do pH



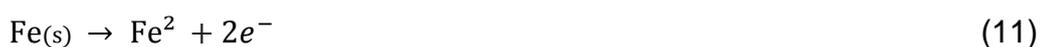
Fonte: CRESPILO E REZENDE, (2004)

A Eletrocoagulação com ânodos de alumínio promove a formação de Al^{+3} que é hidrolisado para a formação de hidróxidos monoméricos ou poliméricos (PANIZZA; CERISOLA, 2010).

Para os eletrodos de ferro, a oxidação eletrolítica pode resultar no íon Ferroso (Fe^{+2}) ou íon Férrico (Fe^{+3}) gerados no ânodo. As reações descritas na literatura divergem quanto aos mecanismos envolvidos durante a eletrocoagulação do ferro e conseqüente produção de Fe^{+2} ou Fe^{+3} e sua hidrólise (LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009). Alguns autores relatam que a oxidação eletrolítica do ferro produz Fe^{+2} , que é então hidrolisado para produzir $Fe(OH)_{2(s)}$. Outras referências da literatura, afirmam que a formação de Fe^{+2} ocorre no ânodo, seguido pela oxidação do Fe^{+2} pelo oxigênio dissolvido para formação do $Fe(OH)_{3(s)}$. Segundo outros autores, a oxidação eletrolítica do ferro para Fe^{+3} , seguida pela hidrólise para produção de $Fe(OH)_{3(s)}$. Ou ainda a formação do $Fe(OH)_{3(s)}$ como produto da eletrocoagulação (FORMENTINI, 2012).

De acordo com Casillas et al. (2007), as reações decorrentes quando se utiliza eletrodos de ferro, estão demonstradas abaixo:

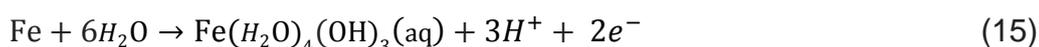
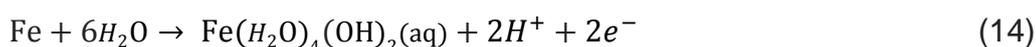
Reações no ânodo:



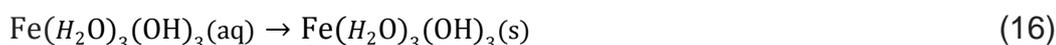
Reações no cátodo:



Reações formadoras de hidróxidos:

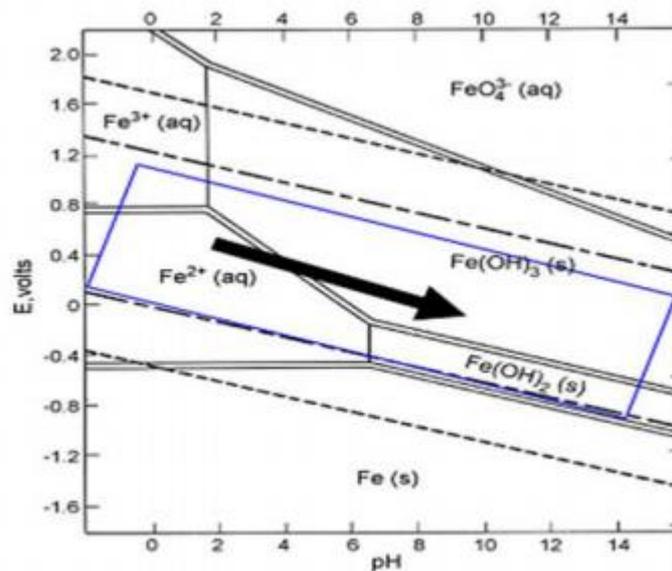


Reações de Hidróxido de ferro III pode formar precipitados de coloração alaranjada:



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

Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para eletrodo de Ferro



Fonte: CASILLAS et al., 2007

O processo de oxidação do ferro em um sistema de eletrofloculação para tratamento de efluentes é dependente também das reações com a matéria orgânica que, podem complexar o ferro (SASSON et al., 2009).

A dissolução eletroquímica do ânodo de ferro é muito mais complexa devido aos dois estágios de oxidação das espécies de Fe^{+2} que é oxidada para Fe^{+3} . Pesquisas mostram que o Ferro é liberado como Fe^{+2} , é oxidado para Fe^{+3} pelo oxigênio dissolvido e finalmente hidrolisado para hidróxido de ferro (LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009; LIAO et al., 2009).

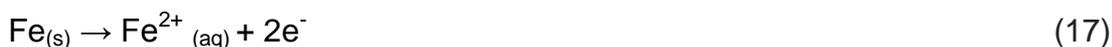
Os íons Al^{+3} ou Fe^{+2} são coagulantes muito eficientes para floculação de partículas coaguladas. Os íons hidrolisados de alumínio podem formar grandes cadeias de Al-O-Al-OH que podem adsorver quimicamente diferentes poluentes como espécies iônicas como Al(OH)^{+2} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$ e Al(OH)_4 podem estar presentes no sistema e são dependentes do pH do meio aquoso. Estes hidro complexos catiônicos gelatinosos podem remover poluentes por adsorção,

produzem neutralização de cargas e posterior precipitação (CHEN; CHEN; YUE, 2002; ZAIED; BELLAKHAL, 2009).

3.3.1.2 Reações que Ocorrem na Combinação dos Eletrodos de Al - Fe

Quando há a combinação de dois materiais metálicos na confecção dos eletrodos, as reações para ambos ocorrem simultaneamente. Uma vez em solução, Al^{3+} e íons Fe^{2+} reagirão com grupos OH^- para formar hidróxidos, que se ligam aos contaminantes por complexação ou atração eletrostática, muitas vezes, a dispersão do coagulante é auxiliada por uma pequena explosão de agitação mecânica rápida (THIRUGNANASAMBANDHAM, et al., 2014). As principais reações químicas que ocorrem no ânodo e cátodo ao usar eletrodos de Al e Fe ocorrem simultaneamente e são representadas pelas seguintes equações (HAKIZIMANA, et al., 2017):

No ânodo:



No Cátodo:



No entanto, conforme descrito por Kuokkanen et al., (2013) a quantidade teórica de dissolução do ânodo é frequentemente excedida durante a operação da ECF devido à corrosão. Além do tempo de tratamento, a corrente aplicada e a escolha do material do eletrodo, a eficiência geral do processo de ECF, também depende de parâmetros do efluente, como a condutividade e o pH. Quanto maior a condutividade no fluxo do efluente, menor será a resistência do circuito de eletrólise. Esta redução na resistência elétrica reduz a tensão que é necessária para tratar uma carga, que subsequentemente reduz o consumo

elétrico do processo. As espécies dominantes de íons Al e Fe formadas são determinadas pelo pH do fluxo de resíduos (MOUSSA et al., 2017).

Tabela 5: Os aspectos positivos e negativos do uso de eletrocoagulação para tratar efluentes líquidos

Positivos	Negativos
Exigência de baixa energia	Substituição regular de anodos e catodos
Pegada de equipamentos pequenos	Requer uma fonte de eletricidade
Adequado para operação descentralizada / rural	Incrustação ou passivação de placas de eletrodos
Nenhuma exigência para produtos químicos perigosos	Podem causar ineficiência de processo
Baixo risco de contaminação secundária	
Baixo custo de capital	
Baixa despesa operacional	
Redução no volume de lodo	
Pode remover uma variedade de contaminantes	
Exigência de baixa energia	

Fonte: Adaptado de Reilly M, Cooley A, Tito D et al., (2019)

A ECF é uma técnica que não apresenta custo elevado, visto que os materiais necessários para sua implantação são relativamente baratos, além do sistema ser de fácil operação, podendo ser facilmente automatizado, uma vez que as únicas variáveis controladas são Correntes (I) e Potencial eletroquímico (E) (ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, et al., 2012).

Segundo Ibrahim et al. (2001), a eletroflotação apresenta 4 características principais que a diferenciam de outras técnicas de flotação:

- (a) micro-bolhas extremamente pequenas, de aproximadamente 20 μm ;
- (b) formação uniforme das micro-bolhas;
- (c) possibilidade de concentração de micro-bolhas pela variação da densidade de corrente;
- (d) baixos custos de capital, pequena necessidade de espaço e simples exigências de equipamento, para obtenção da separação em tempos bem inferiores àqueles necessários para a flotação “convencional”.

3.3.2 Parâmetros que Afetam a Eficiência da ECF

A eficiência do processo de ECF para tratamento de efluentes depende de pelo menos nove parâmetros: condutividade, pH, temperatura do efluente, tensão, intensidade e densidade de corrente elétrica, distância e material dos eletrodos e tempo de reação (CERQUEIRA, 2006; MOLLAH et al., 2001). A seleção apropriada dos materiais de eletrodos é também um fator muito importante, e os mais comuns são alumínio e ferro, pois são de baixos custos, eficazes e bastante disponíveis (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Abaixo serão descritos de que forma esses parâmetros influenciam a eficiência do processo de ECF no tratamento de efluentes.

3.3.2.1 Efeito do pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é o parâmetro que determina a espécie do íon metálico que será formado, influencia no estado das espécies em solução e na solubilidade do coagulante formado.

Conforme relatado por Ferreira (2014), o pH do meio reacional é um importante parâmetro a ser monitorado nos processos de eletrocoagulação-flotação, pois interfere diretamente na condutividade do meio, na dissolução dos eletrodos, na especiação dos hidróxidos e no potencial zeta das partículas coloidais. Efluentes com pH ácido ou alcalino consomem menor potência no tratamento realizado por ECF quando comparados a efluentes com pH neutro (GOBBI, 2013).

Para Chen (2004), devido às reações que ocorrem durante a eletrólise, o pH tende a variar com o decorrer do tempo, quando um efluente é ácido, o valor do pH tende a aumentar devido à redução de hidrogênio no cátodo.

O material do eletrodo a ser utilizado na eletroflotação também irá interferir no pH final do efluente tratado. Para eletrodos de alumínio, o pH final é mais elevado para valores de pH inicial menores que 8. Para os eletrodos de ferro, o pH final é sempre superior ao inicial. A diferença entre pH final e inicial diminui para valores de pH inicial maiores que 8 (KOBAYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003).

Para Merma (2008), quando a condutividade é alta (caso do efluente da produção de bebidas não alcoólicas e não gaseificadas) o efeito do pH não é significante. E o tamanho das bolhas, geradas pela evolução de H_2 no catodo, são diretamente proporcionais ao pH, o aumento deste provoca o incremento das bolhas. Desta forma, em pH mais elevado, a separação dos poluentes será mais facilitada por flotação do que por decantação.

Cerqueira (2006), aponta que alguns fenômenos podem ser responsáveis pelas variações de pH que ocorrem durante a eletrólise, são eles: hidrólise do alumínio ou ferro (eletrodo), formação de oxigênio no ânodo, liberação de CO_2 e formação de hidróxidos insolúveis.

3.3.2.2 Condutividade Elétrica do Efluente

A condutividade do efluente é a capacidade que o meio tem de conduzir corrente elétrica, a mesma, devem ser diretamente proporcionais à quantidade de íons condutores presentes no líquido. São esses íons responsáveis pela condução da corrente elétrica.

Evidenciado por Cerqueira (2006), que quanto maior for à concentração destes íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência das reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo, pois possibilita a redução do consumo energético.

Segundo Balbinot (2015), a eficiência de remoção do poluente e o custo operacional estão diretamente ligados à condutividade. Nos processos eletrolíticos, a condutividade do meio afeta a eficiência decorrente, a tensão da célula, o consumo de energia elétrica e a geração de microbolhas (quanto maior for à concentração iônica do meio, maior será a corrente elétrica do sistema e, conseqüentemente, maior será a quantidade de microbolhas produzidas). Um alto valor de condutividade associado a um pequeno distanciamento entre os eletrodos é capaz de minimizar o consumo de energia, entretanto, não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes (CRESPILHO; REZENDE, 2004; FERREIRA, 2014). Já Benazzi (2013), sugere a utilização de eletrólitos de suporte para melhorar a condutividade, como por exemplo, o cloreto de sódio.

Merzouk et al. (2009), afirma que com a utilização de NaCl o consumo de energia irá cair, já que o sal atua reduzindo a tensão do meio, alterando a condutividade.

3.3.2.3 Densidade da Corrente

Para Davarnejad et al., (2014), a densidade de corrente é um importante fator na ECF já que determina a formação dos hidróxidos responsáveis pela coagulação e regula a quantidade de íons metálicos na solução. Isto sugere que a densidade de corrente e a remoção dos poluentes sejam diretamente proporcionais. Segundo Zanezi (2011), para um eletrodo em colmeia, a densidade de corrente (j) pode ser calculada pela Equação 1, e sua unidade será o A/m².

$$j = \frac{iT}{(2N-i)AF} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

iT = corrente total;

N = o número de placas anódicas ou catódicas;

AF = área da face de uma placa

3.3.2.4 Distância e Consumo entre os Eletrodos

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente. Essas reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da ddp aplicada. Assim, a corrente medida por um multímetro em processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional à quantidade de metal gerado em solução (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicado (ddp), pois a solução possui resistividade a passagem de corrente elétrica. Assim, de

acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada, caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do consumo de energia.

Dependendo da composição do efluente a ser tratado, o mesmo apresenta maior ou menor resistividade à passagem de corrente elétrica. A distância entre os eletrodos é mais uma variável do processo que pode ser controlada para aumentar a eficiência da eletroflotação. Quanto maior a condutividade, por exemplo, maior poderá ser a distância entre os eletrodos. Caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado da potência, para uma mesma eficiência de remoção de contaminantes (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Já o tamanho do reator de ECF é afetado pelo espaçamento entre os eletrodos: quanto maior a distância entre eles, maior o tamanho da célula eletrolítica. Sendo assim, mesmo em efluentes com condutividade elevada, é sensato o uso de pequenos espaçamentos para não inviabilizar ou tornar muito custosa a construção do reator de eletrólise. Um aumento na distância dos eletrodos ou na intensidade da corrente aplicada tende a aumentar os valores de tensão. Essa afirmação condiz com a Lei de Ohm que postula que a tensão aplicada é proporcional à intensidade da corrente. O fator de correlação destas variáveis é influenciado pela resistividade do meio que depende entre outros fatores da condutividade e distância entre os eletrodos. Quanto menor a distância entre os eletrodos, menor a tensão aplicada e, conseqüentemente, menor a potência consumida (FORNARI, 2008).

Já o consumo dos eletrodos é consumido durante a eletrólise e pode ser calculada através da Equação 2 abaixo (SOUZA, 2012):

$$Mel = \frac{(I \cdot t \cdot M)}{F \cdot n} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, **Mel** é o consumo dos eletrodos; **i** é a corrente elétrica aplicada (A); **t**, o tempo de eletrólise (s); E **M**, a massa molar do eletrodo (g/mol); **n**, o

número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do ânodo; e F , a constante de Faraday $(9,65 \times 10^4 \frac{C}{mol})$.

Através da equação, verifica-se que na medida em que aumenta a corrente que será aplicada e o tempo de eletrólise, maior será o desgaste da massa do eletrodo.

3.3.2.5 Passivação e Inversão de Polaridade dos Eletrodos

Crespilho e Rezende (2004) apontam que durante a reação de eletrólise, há um excesso de íons OH^- na região próxima ao cátodo. Esses ânions atacam a superfície do cátodo, provocando a formação de um filme passivo de óxido de alumínio (ou outro metal) sobre esta superfície. O acúmulo de bolhas de gases na superfície dos eletrodos deve ser evitado durante o tratamento, pois impede o contato da solução com a superfície.

Uma vez formado o filme passivo, o processo de ECF pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Para que a passivação não ocorra, o ideal é inverter de tempos em tempos a polaridade dos eletrodos, impedindo assim, o acúmulo de gases e a formação do filme passivo.

Segundo Mollah et al. (2004), a inversão de polaridade deve ser realizada em intervalos regulares de tempo e, aumenta a vida útil do eletrodo em, pelo menos, duas vezes.

3.3.2.6 Materiais dos Eletrodos

A montagem do reator juntamente com os eletrodos é o fator principal do processo de ECF, portanto, as características como materiais dos eletrodos, corrente eletroquímica e a distância entre as placas foram previamente avaliadas.

Para o processo ECF, a geração de bolhas tem uma função importante no processo, sendo que os eletrodos metálicos foram selecionados para gerar a

maior concentração bolhas de hidrogênio possível. O material mais comumente usado como cátodo na ECF é o aço inoxidável, geralmente selecionado em função do seu baixo custo e disponibilidade (CRUZ, et al., 2016; SARKAR, et al., 2011; ALAM; SHANG, 2017). No entanto, outros eletrodos também podem ser aplicados, como níquel, que apresenta baixo potencial oxidação para uma reação de produção de hidrogênio, levando a um menor desgaste do material. Outro material comumente utilizado é o titânio, que é altamente estável e, portanto, é selecionado como um material catódico para casos de efluentes corrosivos (QIN, et al., 2013).

Cada um desses materiais apresentam limitações, tais como: ânodos de grafite apresentam baixa durabilidade, dióxido de chumbo (PbO_2) é barato e de fácil fabricação, mas apresentam alta evolução de oxigênio e, conseqüentemente, baixa eletroatividade. Além disso, o PbO_2 pode potencialmente gerar espécies Pb^{+2} que são altamente tóxicas, produzindo uma fonte secundária de poluição. Os eletrodos de platina são muito mais estáveis que eletrodos de chumbo ou grafite, apresentando também alto potencial, mas seu alto custo dificulta a sua aplicação no setor industrial (MAKSIMOV, et al., 2015; HOSNY, 1996; SARKAR et al., 2010).

Alguns estudos vêm mostrando que a combinação de eletrodos de alumínio e/ou ferro é muito eficiente para tratamento de efluentes industriais utilizando o processo de eletrocoagulação-eletroflotação. Além disso, são amplamente disponíveis no mercado e comprovadamente eficazes em processos eletroquímicos. (BEN MANSOUR et al., 2007; CHEN, 2004).

Segundo Mollah et al. (2004) quando esses eletrodos são utilizados em arranjo paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todas as placas, o que contribui para a resistência das células individuais. Este tipo de reator em paralelo é o mais utilizado em tratamentos de efluentes industriais.

3.3.2.7 Vantagens e Desvantagens do processo de ECF

A técnica de ECF quando comparada à outra técnica de tratamento de efluentes, apresenta algumas vantagens e desvantagens se analisadas dentro de um contexto específico (BIASSIO, 2017; LEÃO, 2016; GHERNAOUT, 2011;

CRESPILHO; REZENDE, 2004; SILVA, 2005; RAJESHWAR; GARCIA, 2002; IBAÑEZ, 1997).

Vantagens:

- Baixo custo de instalação e manutenção, o que o torna um tratamento viável para instalações domésticas e processos com baixo volume de efluente gerado;
- Equipamentos são simples de operar;
- Facilidade de automação quando comparada a outros tratamentos;
- Admite variações de vazão (GARCIA, 2002);
- Aumenta a capacidade de tratamento do processo físico-químico convencional, possibilitando o tratamento de substâncias de difícil degradação;
- Não utiliza adição de produtos químicos (GHERNAOUT et al., 2011);
- Controle na liberação do agente coagulante;
- Formação de bolhas extremamente pequenas e uniformes requeridas principalmente na remoção de coloides e nanopartículas, onde a turbulência não é desejada (CARISSIMI, 2007);
- Os flocos formados são mais estáveis, sendo facilmente removidos por filtração;
- A eletroflotação reduz a necessidade de aplicação de substâncias químicas ao efluente a ser tratado, minimizando o impacto negativo provocado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química é empregada no tratamento de efluentes;
- A unidade eletroquímica pode ser acoplada como uma operação unitária, dentre outras, em uma planta de tratamento de efluentes;
- Reduz ou degrada compostos químicos que podem influenciar na eficiência do tratamento biológico;
- Alta eficiência na remoção de partículas em suspensão devido ao campo elétrico aplicado;
- Menor geração de lodo quando comparado a outros tratamentos.

Desvantagens:

- Baixa atuação em compostos que não são eletroquimicamente degradados, como fenóis;
- Necessidade de alta tensão elétrica para remoção de contaminantes que requerem potencial de redução elevado;
- O uso de elevados potenciais resulta em elevado consumo de energia elétrica;
- Os eletrodos são consumidos e necessitam de substituição regular, especialmente se houver passivação;
- É requerida alta condutividade do efluente;
- A eletricidade, em alguns locais, pode ter custo elevado.

Limitações:

- Consumo de eletrodos;
- Consumo de energia elétrica;
- É necessário que o efluente tenha boa condutividade.

3.4 ULTRASSON

O ultrassom (US) consiste em uma onda mecânica longitudinal não audível, com frequência acima de 20.000 Hz onde a energia é transmitida pelas vibrações das moléculas do meio (água) no qual a onda se propaga. Este meio irradiado oscila harmonicamente com a frequência do gerador ultrassônico comprimindo e expandindo. Já os trabalhos de pesquisa de Mason e Lorimer (2002) e Lickiss (2004) o ultrassom pode ser definido como a emissão de som superior a 16 kHz que não é compreendida pelo ouvido humano. A produção do ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases. Este processo é denominado cavitação, onde em um meio líquido, promove um efeito de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto a expansão resulta em vácuo chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (MARTINES et al., 2000).

A sonicação (US) é transmitida para o material por ondas que comprimem e estendem suas moléculas. Quando a pressão negativa é grande o suficiente para romper a distância entre as moléculas do líquido, as bolhas de cavitação são criadas (SANTOS, et al., 2009). O colapso dessas bolhas podem elevar a temperatura e criar pressões muito altas, ocasionando nestas condições, a quebra das moléculas de água dentro da cavitação das bolhas. Estas condições irão causar a quebra das moléculas de água dentro das bolhas formadas pela cavitação. Portanto, a clivagem sonolítica de moléculas de água produz radicais OH^\cdot reativos que são seletivos oxidantes para poluentes orgânicos em águas residuais (MASON, et al., 1989; TOLSTOY, et al., 2003).

Conforme apontado por Rocha et al., (2011) a sono química, ou seja, definida como a interação físico-química do ultrassom é realizada numa baixa frequência sônica na faixa de 20-100 kHz e alta potência. E segundo Lickiss (2004), não existe uma interação direta entre as vibrações moleculares e a onda de som, entretanto, o ultrassom de baixa frequência gera na solução aquosa microbolhas ou cavidades. O crescimento e o colapso destas microbolhas na solução geram temperaturas e pressões instantâneas muito altas (LICKISS, 2004). Já na visão de Gong e Hart (1998), a intensidade e a reatividade das reações químicas associadas às ondas sônicas de alta potência são regidas pelos seguintes parâmetros: amplitude e frequência de ultrassom, temperatura, tensão superficial, pressão de vapor, teor de gases em solução e geometria dos transdutores ultrassônicos. Garbellini et al. (2008), menciona que a literatura relata vários trabalhos com ultrassom direcionados a eliminação de contaminantes em efluentes industriais e indica que existem três regiões que devem ser avaliadas nos processos de tratamento utilizando o sistema de ultrassom. Inicialmente ocorre no interior das microbolhas de cavitação devido às altas temperaturas e pressões instantâneas que se formam, nesse caso é possível ocorrer a pirólise dos constituintes e onde é possível também haver a formação hidrogênio atômico (H) e os radicais (OH, HOO) que auxiliam a destruição dos contaminantes orgânicos. Na segunda região ocorre o limite onde a temperatura se apresenta mais baixa. Nessa região pode resultar na decomposição térmica do contaminante e a terceira região onde, provavelmente, vão acontecer as reações entre os contaminantes e os radicais formados pelas ondas sônicas de alta potência. Mesmo presentes em pequenas quantidades,

poucos ppm, o fenol e seus derivados causam toxidez e desagradável odor à água (GARBELLINI et al., 2008).

O ultrassom tem sido muito utilizado em sínteses orgânicas (MASON, 1990), polimerização (DONALDSON et al., 1979; LORIMER, 1990), sono luminescência (SUSLICK, 1987), sonólise (MAKINO et al., 1982:1983), preparação de catalisadores (MASON, 1990), sono-eletrosíntese (ATOBE et al., 1997:1999), entre outras aplicações, visando o entendimento da natureza da cavitação e dos efeitos químicos do ultrassom. (GARBELLINI et al., 2008). Os trabalhos encontrados na literatura relatam aspectos teóricos do efeito do ultrassom em experimentos eletroquímicos e mostram a aplicação destes sistemas na análise de metais em água (eletrólito suporte) e em amostras complexas (COMPTON et al., 1997; BANKS, 2004). A aplicação do ultrassom a sistemas eletroquímicos caracteriza-se pela forte influência no transporte de massa até a interface eletrodo-solução, em conjunto com efeitos benéficos tais como a limpeza da superfície eletródica (MARKEN, 1998; COMPTON et al., 1997). Os benefícios do ultrassom em processos eletroquímicos têm sido bastante relatados e explorados na literatura (DIZGE et al., 2018; BANKS; COMPTON, 2004).

3.4.1 Processo de Eletrocoagulação-flotação Combinado ao Ultrassom

O consumo de energia e conseqüentemente, o custo geral é muito alto quando os processos eletroquímicos são operados como tecnologias únicas para tratamento de águas residuais (ANGLADA et al., 2010).

Nos últimos anos, processos integrados têm sido intensamente investigados para aumentar a eficiência do tratamento de águas residuais (JUN et al., 2003; CHRISTENSSON; WELANDER; 2004). Neste contexto, a aplicação de eletrocoagulação combinados a outros processos, tais como biológicos, métodos fotocatalíticos e foto-Fenton, é importante para minimizar o custo operacional do sistema (MANENTI et al., 2014; PÉREZ et al., 2016; SUÁREZ-ESCOBAR et al., 2016).

Conforme Gogate (2008) o processo sono-eletroquímico (SEC) consiste na junção do sistema de ultrassom (US) e das técnicas eletroquímicas. Este processo aumenta os radicais de produção do ultrassom, portanto, maior a taxa

de reação e degradação do poluente pode ser alcançada (GOGATE, 2008). Além disso, a frequência emitida pelo ultrassom, afeta tamanho da partícula, solubilização, formação de compostos refratários, e a estrutura do material orgânico (NASSERI; VAEZI; MAHVI et al., 2006).

4. METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

As amostras foram coletadas na entrada da estação de tratamento de efluentes em duas indústrias agroalimentares provenientes de atividades de frigorífico de abate de suínos e laticínios, localizadas no sul do Estado de Santa Catarina, Brasil. As coletas foram realizadas de acordo com os procedimentos adotados pela ABNT NBR 9897:1987 “Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores” e ABNT NBR 9898:1987 “Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores”.

As coletas foram realizadas em dois períodos durante o ano e, em seguida eram analisadas e submetidas aos tratamentos, sempre preservadas sob refrigeração (geladeira). A avaliação da eficiência do sistema foi realizado através das análises físico-químicas do efluente bruto e tratado. O monitoramento dos parâmetros e a duração dos experimentos, foram feitos de acordo com o estudo cinético previamente realizado para avaliação do pH, cor e turbidez.

As melhores condições experimentais foram selecionadas e as avaliações cinéticas foram realizadas por meio de análises de cor (uC) e turbidez (uT), e outros parâmetros também foram analisados ao final de cada tratamento, tais como: pH, Condutividade, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio medida a 5 dias (DBO₅), óleos e graxas, nitrogênio, fósforo e sólidos suspensos, sedimentáveis e totais.

As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 22 Edition (APHA, 2012), utilizando espectrofotômetro 190 - 1100 nm PHARO 300

(Merck). Os valores para Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foram realizadas por Respirômetros Oxitop. Os valores de pH da água foram medidos utilizando o medidor portátil de pH, marca HANNA. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.2 SELEÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos utilizados para realização do trabalho foram confeccionados em arranjo paralelo e configurados em pares de placas de metais condutores de alumínio e/ou alumínio com ferro. O formato da placa individualizada pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Placas de Alumínio



Fonte: Autora, 2019.

As placas possuem dois orifícios, e uma parte foi recortada para que o sistema funcionasse em paralelo e não em série. Para a confecção do eletrodo foram arranjadas 8 placas de alumínio, conforme apresentada na Figura 5. Também foram confeccionados eletrodos mistos, com 4 placas de ferro e 4 placas de alumínio. As placas dos eletrodos foram presas por duas barras de inox, cada barra com 4 placas intercaladas, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Eletrodos com Placas de Alumínio



Fonte: Autora, 2019.

As placas possuem as seguintes dimensões: 95 mm de altura, 70 mm de largura e 1 mm de espessura, com espaçamento entre as placas de 10 mm.

Quando o processo de ensaios de ECF foi combinado a uma cuba de ultrassom, as placas se tornaram limitante por conta das dimensões da cuba ultrassônica. Assim, optou-se por dimensionar eletrodos que coubessem dentro de um Becker de 1 litro, para que não houvesse interferência do material interno da cuba de ultrassom (aço inox) com os eletrodos. A configuração dos eletrodos possui as mesmas dimensões e espessuras, alterando apenas o número de placas, sendo 2 placas de Al e/ou 2 placas de Fe.

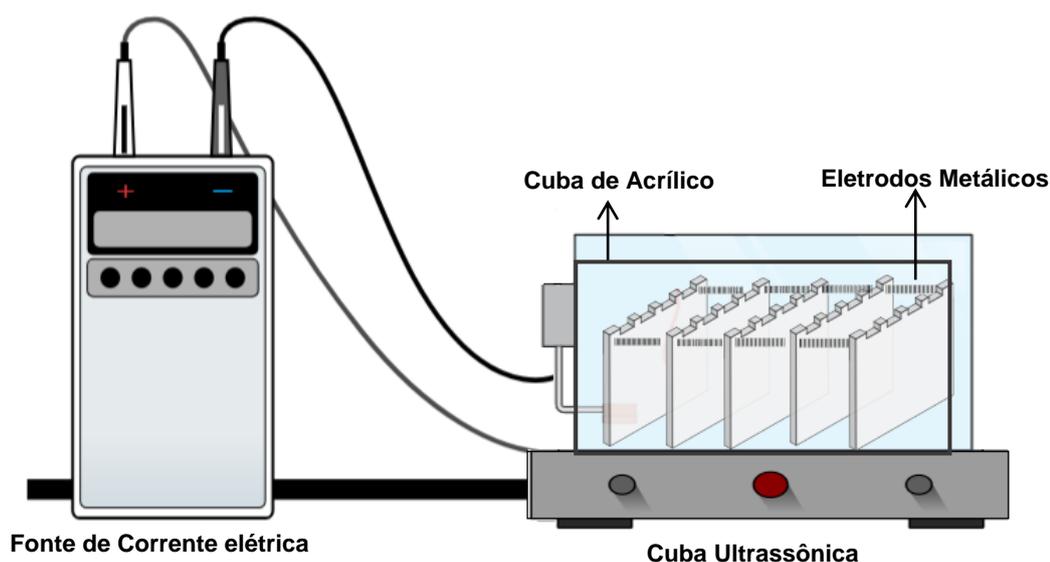
Todos os experimentos de ECF com ou sem US foram realizados nas mesmas condições, mudando apenas os eletrodos e quando combinado, as amostras foram colocadas dentro de um banho de ultrassom.

4.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ECF

Os ensaios de ECF foram conduzidos em laboratório. Para realização dos experimentos, foi utilizada uma cuba de acrílico com 30 cm de comprimento, 20 cm de altura e 15 cm largura quando se testou o tratamento eletroquímico. Dentro do reator foram colocadas as células eletrolíticas, formadas por 08 placas de alumínio e/ou ferro com (9,5 x 7 cm), com 1 mm de espessura, espaçadas com 1 cm uma da outra, formando uma área superficial total do conjunto de

placas de 532 cm^2 , sendo a área de cada eletrodo (cátodo e ânodo) de 266 cm^2 . O conjunto formado possui 2 coletores distribuidores da energia elétrica, um alimentado com carga elétrica positiva (+) e outro com negativa (-), arranjados de forma que cada placa tivesse como vizinha outra placa com carga elétrica oposta, formando um circuito em paralelo, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Representação Esquemática do Ensaio Experimental do Reator de ECF com Ultrassom



Fonte: Autora, 2019.

Para realização dos experimentos foi utilizado uma fonte retificadora da marca ZHAOXIN, modelo Ps-305D, com controle de potencial terminal através de um circuito eletrônico chaveado por transistores. O controle do potencial elétrico foi efetuado manualmente através de um potenciômetro, com intervalo de operação de 0 a 24 V. A fonte possui 1 amperímetro e 1 voltímetro utilizados para visualização dos parâmetros de controle. As dimensões da Cuba ultrassônica quando testou-se o tratamento eletroquímico acoplado, com dimensões de 150 x 140 x 100 mm, marca LPA, modelo NOVA e a frequência ultrassônica utilizada de 40KHz.

Iniciando os ensaios, primeiramente, foi fixado um valor para o potencial elétrico aplicado às placas. Isso foi feito através da observação da quantidade de bolhas de gases geradas pela eletrólise para um determinado potencial. Durante

esta fase, observou-se a limitação elétrica da fonte retificadora, para evitar o curto-circuito nos componentes eletrônicos da fonte.

4.4 DENSIDADE DA CORRENTE (A)

A densidade da corrente foi aplicada diferentemente em cada experimento (1, 3 e 5 Amperes) testado com seu respectivo metal, sendo que a cada 5 minutos os polos (+) e (-) dos eletrodos foram invertidos para evitar passivação. Importante ressaltar que os testes foram necessários, uma vez que a tensão varia conforme a corrente alterna, sendo que a corrente também sofre variações conforme a condutividade e o pH do efluente a ser tratado.

4.5 ENSAIOS CINÉTICOS: TEMPO DE REAÇÃO

O tempo da reação influencia na eficiência do tratamento do processo eletroquímico. O tempo foi definido de acordo com os ensaios cinéticos de ECF de modo que, ao final do tratamento, foi possível observar o decaimento da eficiência do reator e a clarificação do efluente.

A determinação da cinética de ECF para avaliação da cor, turbidez e pH, foram realizadas utilizando 3,5 L do efluente bruto, eletrodos de alumínio e/ou ferro, corrente próxima de 5 A, potencial elétrico em torno de 6 a 7,0 V e distância entre as placas de 1 cm. Alíquotas foram retiradas do reator eletroquímico em intervalos de 5 minutos até completar 60 minutos (efluente já clarificado), onde foram analisados os parâmetros cor, turbidez e pH. Entretanto, quando a ECF foi assistida por ultrassom, o volume do efluente bruto utilizado foi 1 L, para atingir o tempo de equilíbrio do tratamento, que diminuiu para 25 minutos.

Os dados obtidos possibilitaram a construção da curva cinética e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio. Durante todos os ensaios, a cada 5 minutos, inverteu-se a polaridade dos eletrodos, com o intuito de prevenir a formação de filme passivo nas placas.

4.6 ENSAIOS DE TRATABILIDADE

Após a determinação dos parâmetros operacionais, obtendo-se as melhores condições para produzir um efluente tratado, foram realizados ensaios em um reator batelada. Todos os experimentos ocorreram à temperatura de 25 ± 1 °C. Para cada ensaio foram invertidos os eletrodos (ânodos e cátodos) para que não houvesse passivação, aumentando assim, sua durabilidade. O tratamento com ECF foi testado separadamente, sem e com o sistema de Ultrassom (US). Os tratamentos foram aplicados em dois diferentes segmentos de efluentes industriais, sendo o primeiro, de um frigorífico de abate de suínos e, posteriormente, realizou-se os mesmos ensaios, com o efluente proveniente de um laticínio.

4.6.1. Ensaio de Eletrocoagulação-flotação (ECF) – Sem Ultrassom (US)

Os experimentos de ECF foram realizados em amostras de efluentes industriais de abate de suínos e laticínios, mantendo constantes os parâmetros operacionais para os dois efluentes. Uma amostra de 3,5 L de efluente foi colocada no reator constituído com eletrodos de alumínio e/ou alumínio com ferro para efetuar os ensaios de ECF. O tempo de tratamento foi de 40 minutos e o tempo de detenção após o tratamento foi de aproximadamente 5 min. (separação). Após este período, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativas para remoção do lodo residual. Após a filtração foram realizadas as análises físico-químicas do efluente tratado.

Uma representação dos ensaios experimentais de tratabilidade dos efluentes é mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Representação dos Ensaios Experimentais de Tratabilidade dos Efluentes de Suíno (A) e Laticínio (B)



Fonte: Autora, 2019

De acordo com a ilustração, o sistema experimental ficou constituído da seguinte forma: reator eletroquímico (reservatório do efluente a ser tratado, com capacidade de 5 L, eletrodos (Al ou Al/Fe) imersos no efluente. A fonte eletroquímica de alimentação digital, marca ZHAOXIN, modelo Ps-305D. A amostragem para a avaliação da degradação do efluente eram retiradas por meio de pipeta, com o auxílio de um béquero.

Os eletrodos são removidos da unidade ECF e lavados ordenadamente com água da torneira, antes e depois de cada experimento.

4.6.2 Ensaio de Eletrocoagulação-flotação (ECF) - Com Ultrassom (US)

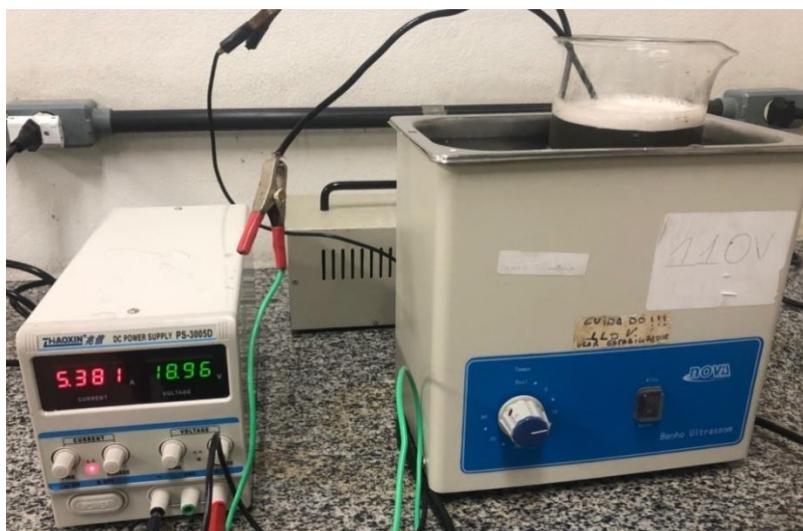
Conforme mostrado anteriormente, em função de algumas limitações da cuba de Ultrassom, algumas adequações foram feitas durante o tratamento de ECF combinado com US. Para realização dos experimentos foram utilizados Becker de 1000 mL onde foram adicionados 800 mL do efluente bruto. Posteriormente o Becker foi colocado dentro da cuba de Ultrassom. Os eletrodos foram constituídos por apenas duas placas de metais com objetivo de manter a mesma relação volume do efluente e massa do eletrodo. O tempo de tratamento foi de 25 minutos e o tempo de detenção após o tratamento foi de aproximadamente 5 minutos (separação).

Após este período, as amostras foram filtradas e após a filtragem, foram realizadas as análises físico-químicas do efluente tratado.

Importante ressaltar que os ensaios de tratabilidade nos dois sistemas foram executados utilizando o efluente da mesma coleta.

Uma representação dos ensaios experimentais de tratabilidade dos efluentes é mostrada na Figura 9.

Figura 9 - Representação dos Ensaios Experimentais de ECF + Ultrassom

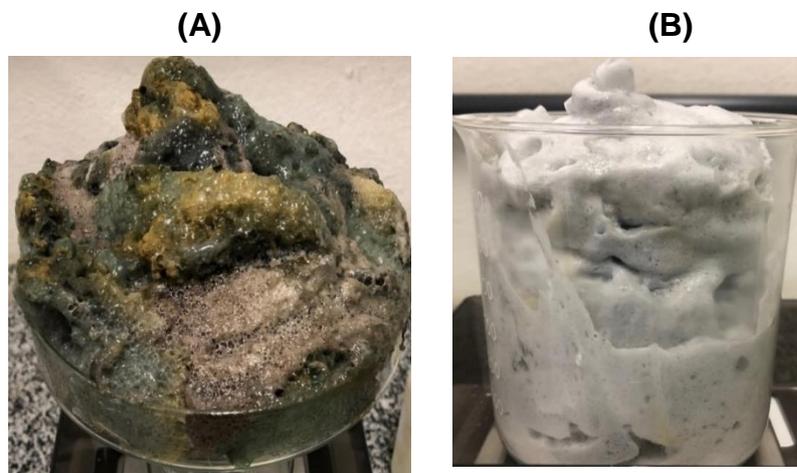


Fonte: Autora, 2019

4.7 AVALIAÇÃO DO LODO

O lodo gerado durante o tratamento de eletrocoagulação-flotação é de natureza altamente complexa. Após os ensaios realizados, o lodo foi coletado, pesado e encaminhado a uma estufa para secagem a uma temperatura de 100 °C por período de 48 h. Após a secagem, foi determinado o teor de matéria orgânica em forno mufla a 450°C, e o teor de cinzas a 600°C. Algumas imagens dos lodos coletados após o tratamento são mostradas na Figura 10.

Figura 10 – Lodo Formado no Tratamento do Efluente De Suíno (A) e Laticínio (B), Utilizando Eletrodos de Alumínio



Fonte: Autora, 2019

4.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todas as análises foram conduzidas em triplicata e os dados expressos como média. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA - Statistic), ao nível de 5% de significância com nível de confiança igual a 95%. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando Statistica e também, Teste de Tukey. O desempenho do reator ECF foi avaliado através da eficiência de remoção dos contaminantes.

4.8.1 Cálculo da Eficiência

Como a eficiência de um sistema de eletrocoagulação/flotação é refletida na remoção de poluentes, o desempenho do tratamento foi avaliado com base na eficiência onde o percentual de remoção foi calculada através da equação 3.

$$(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde C_0 e C são, respectivamente, as concentrações inicial e final para todos os parâmetros físico-químicos analisados antes e depois do processo de ECF e ECF + US.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDOS PRELIMINARES: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO

A fim de mostrar a eficácia do processo de eletrocoagulação-flotação (ECF) usando células de alumínio (Al) para a remoção de contaminantes de efluentes gerados em abatedouros de suínos, foram realizados estudos preliminares através da investigação testando diferentes correntes eletroquímicas de 1, 3 e 5 A, utilizando o efluente bruto da linha vermelha.

Inicialmente, o efluente bruto foi coletado na entrada da estação de tratamento de efluentes de um frigorífico de abate de suínos com o intuito de realizar a otimização do método de ECF. Para isso, foram realizados experimentos eletroquímicos de eletrocoagulação-flotação de acordo com os parâmetros encontrados. A avaliação dos testes preliminares quantitativos para o efluente bruto e tratado foram avaliadas através de análises de pH, cor, turbidez e DQO, conforme apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados obtidos para o efluente bruto e tratado, modificando as correntes eletroquímicas, 1, 3 e 5 A

Amostra	pH	Cor (Hz)	Turbidez (FAU)	DQO (mg L ⁻¹)
Bruta	7,45 ± 0,1 ^b	235 ± 20 ^c	122,8 ± 14 ^c	2466 ± 122 ^c
1 A	8,39 ± 0,1 ^c	50,1 ± 6,2 ^b	27,2 ± 5,2 ^b	1882 ± 529 ^b
3 A	9,74 ± 0,1 ^a	5,1 ± 0,4 ^a	2,0 ± 0,2 ^a	292,5 ± 14 ^a
5 A	9,75 ± 0,1 ^a	5,0 ± 0,3 ^a	4,0 ± 2,1 ^a	304 ± 19 ^a

Fonte: Autora, 2019

Conforme os resultados apresentados na Tabela 6, para a corrente de 1 A não foi observado um bom desempenho do processo, especialmente para remoção da matéria orgânica total (DQO), com remoção média de 24%. Os valores baixos para remoção da DQO podem estar relacionados com a hidrólise do eletrodo de alumínio, que depende diretamente do potencial eletroquímico

aplicado. Entretanto, quando o sistema foi submetido aos ensaios com correntes de 3 e 5 A, os resultados foram promissores. Com os resultados encontrados utilizando diferentes correntes, foi aplicado o teste de Tukey. Os dados obtidos representam a média de três experimentos \pm SD ($n = 3$), onde os valores seguidos da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si a 5%. Entretanto, valores na mesma coluna com diferentes letras são significativamente diferentes ($p < 0.05$) pelo teste de Tukey. O teste de Tukey demonstra claramente que o aumento da corrente de 1 A para 3 A favoreceu o tratamento proposto, independentemente dos parâmetros analisados (cor, turbidez e DQO). Entretanto, quando o efluente foi tratado com corrente de 5 A não foram observadas diferenças significativas para os resultados de cor (5,0 Hz), turbidez (4,0 FAU), apenas para DQO (304 mg.L⁻¹ O₂), quando comparados com os resultados obtidos para corrente de 3 A, cor (5,1 Hz), turbidez (2,0 FAU) e DQO (292,5 mg.L⁻¹ O₂). Essas pequenas diferenças observadas nos resultados (correntes elétricas de 3 e 5 A), estão relacionadas com as reações que ocorrem no equilíbrio, como a hidrólise do eletrodo de alumínio e formação de outros hidróxidos insolúveis, corroborando para passivação do eletrodo em corrente mais elevadas (5 A).

É importante ressaltar que a densidade da corrente desempenha papel fundamental no tamanho e na quantidade de bolhas de gás formadas no processo de eletrocoagulação-flotação. Existe uma proporcionalidade entre a densidade de corrente e a quantidade de bolhas formadas no processo.

Em correntes mais baixas (1 A) não foram observadas bolhas suficientes para a flotação das partículas, já em correntes mais elevadas (acima de 5 A) não foi perceptível aumento expressivo também na formação de bolhas.

Alguns estudos mostram que o aumento dos diâmetros das bolhas de hidrogênio com o aumento da densidade de corrente é devido à coalescência da bolha. Sarkar (2010) estudou os efeitos da densidade da corrente no tamanho das bolhas e verificou que mantendo a densidade de corrente e o pH fixo, o diâmetro da bolha é proporcional ao diâmetro do eletrodo, e quando os eletrodos apresentam diâmetros maiores também geram bolhas com diâmetros maiores. Além disso, aparentemente existe uma relação entre a superfície dos eletrodos e a influência da densidade de corrente no tamanho das bolhas. Para um eletrodo de superfície lisa, o tamanho da bolha aumenta com o aumento na densidade de

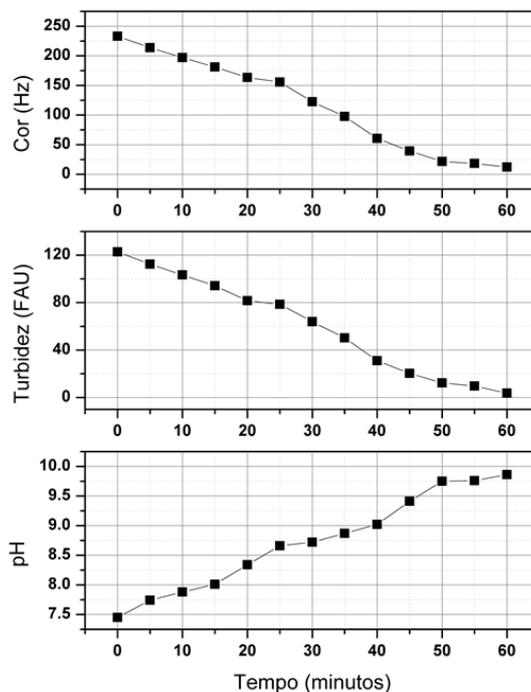
corrente, e para eletrodos de superfície áspera a tendência oposta foi observada (SARKAR et al., 2010).

Assim, em função do menor consumo de energia e do desgaste dos eletrodos, os experimentos foram otimizados com corrente de 3 A, potencial elétrico 7,5 V e distanciamento entre as placas, de 1 cm. Nestas condições, foi observada geração expressiva de bolhas de ar no sistema, com redução de 97,8% para cor, 98,3% para turbidez e 72,5% para DQO. Resultados semelhantes foram observados para corrente de 5 A. Entretanto, a utilização da corrente de 5 A implicaria em um maior consumo de energia e maior desgaste e passivação dos eletrodos.

5.2 ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR PARA REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ

Após a definição das melhores condições de tratabilidade, as amostras foram submetidas às análises cinéticas de pH e remoção de cor e turbidez. É importante ressaltar que os parâmetros cor e a turbidez nos efluentes, estão relacionados, principalmente, por substâncias formadas pela decomposição e suspensão da matéria orgânica. De acordo com os resultados apresentados na Figura 11, observa-se que inicialmente, período entre 0 a 20 minutos, ocorreu a menor remoção para cor e turbidez, entre 30 e 33%, respectivamente.

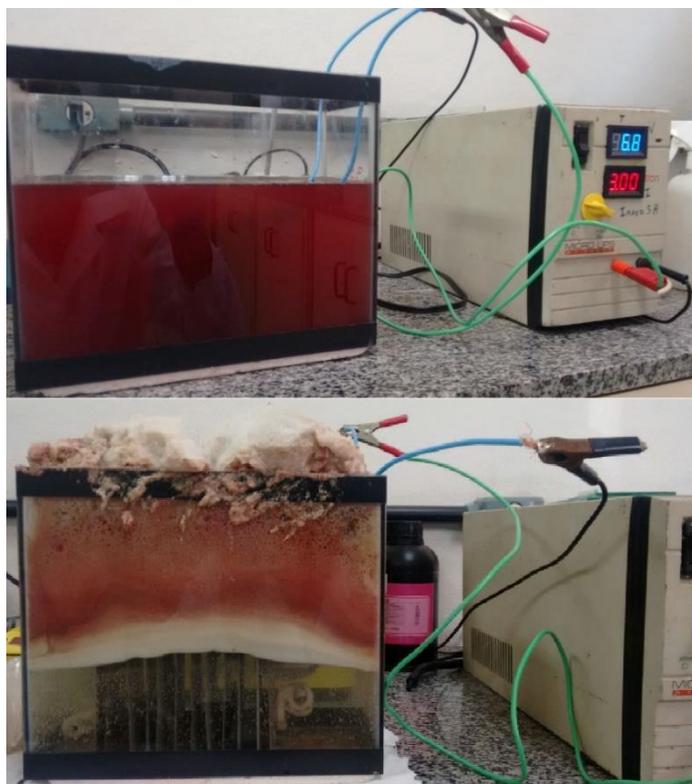
Figura 11 - Remoção de cor, turbidez e pH do Efluente bruto do Abate de Suínos em função do tempo com a corrente 3 A (média de três experimentos).



Fonte: Autora, 2019

Entre 20 a 30 minutos, observa-se que o processo passa por pequenas alterações. Após essa etapa, a reação de oxidação do eletrodo continua e o tempo de equilíbrio, foi atingido em torno de 60 minutos, clarificando totalmente o efluente, com remoção média de 95 % para cor e 97 % para turbidez, independentemente da amostra analisada (Figura 12).

Figura 12 - Representação do Sistema de Tratamento Eletroquímico por ECF.



Fonte: Autora, 2019

Os desvios apresentados nos pontos iniciais da curva são ocasionados pela grande variabilidade do efluente bruto coletado (3 amostragens). Todavia, o sistema de tratamento de ECF demonstrou ser eficiente para tratamento de efluentes de abate de suínos da linha vermelha, pois apesar de uma pequena variabilidade inicial, ocorreu uma redução expressiva nos dados experimentais estudados para obtenção da cinética (cor e turbidez). Também foi observado o aumento do pH do meio durante o processo de ECF, o qual se estabiliza entre 9 a 10. O aumento do pH é um comportamento esperado durante o tratamento de efluentes utilizando ECF utilizando eletrodos de alumínio, pois ocorre a redução do hidrogênio no cátodo provocando a hidrólise do metal (alumínio) com formação de hidróxido metálico. Geralmente as reações participantes deste equilíbrio são: hidrólise do alumínio, liberação de CO_2 , formação de oxigênio no ânodo e formação de outros hidróxidos insolúveis.

A partir dos resultados obtidos para os efluentes da linha vermelha, novos estudos foram realizados com efluentes de abatedouro de suínos gerado na equalização entre a linha vermelha e verde e, os efluentes de laticínio.

5.3 ANÁLISES DO EFLUENTE DE ABATE DE SUÍNOS: MISTURA DA LINHA VERMELHA E LINHA VERDE

Inicialmente o efluente bruto final (mistura da linha vermelha e linha verde) foi coletado na entrada da estação de tratamento de efluente de um frigorífico do abate de suínos, e caracterizado através das análises físico-químicas. A média dos resultados obtidos para as análises físico-químicas do efluente bruto são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Média dos Resultados das Análises Físico-químicas do Efluente Bruto

Parâmetros analisados	Resultados
pH	7,23 ± 0,2
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	4,91 ± 0,15
Cor (Hz)	1904± 104,08
Turbidez (FAU)	1560± 65,06
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	4650 ± 245,06
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3018 ± 150
Fósforo (mg L ⁻¹)	24,20 ± 4,37
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	152,00 ± 13,06
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	3,00 ± 0,81
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	350,00 ± 55,41
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	2700,00 ± 175,59
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	98,00 ± 5,03
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND
*Ferro (mg L ⁻¹)	1,33 ± 0,25

¹ ND: Não detectado;

² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg L⁻¹).

De acordo com os resultados apresentados, o efluente bruto apresenta pH 7,23, levemente básico. Estes resultados mostram que os efluentes gerados nos frigoríficos de suínos são poluentes dos corpos receptores, caso não sejam tratados de forma adequada. Na literatura, vários métodos como eletrólise, precipitação, coagulação, troca iônica etc., são aplicadas para remoção de contaminantes orgânicos de efluentes líquidos (CASADO et al., 2018; GÜNEŞ et al., 2019). Entretanto, o processo eletrocoagulação-flotação é um dos métodos mais eficientes para remoção de matéria orgânica de efluentes líquidos. Outros estudos da literatura também relatam a boa eficiência na remoção de contaminantes com o processo de ECF. Ahmadian et al. (2012) mostrou que a variação do número total de eletrodos de Fe, aumentando todos os parâmetros como densidade da corrente e tempo, para tratar os resíduos de matadouro, aumenta a eficiência média na remoção DBO, DQO, sólidos suspensos e Nitrogênio. Thirugnanasambandham et al., (2014) trataram efluentes de processamento de frango, com concentração de DQO de 5.500 mg.L^{-1} de O_2 . O uso do processo de ECF foi capaz de remover acima de 90% de da DQO enquanto o consumo da carga elétrica foi de $3,48 \text{ kWh.L}^{-1}$. Kobya et al., (2006) utilizando eletrodos de Al e Fe para tratar efluentes provenientes de processamento de frango observou que a eficiência média de remoção de DQO diminuiu inversamente em relação ao pH inicial do efluente. Embora a DQO inicial ($26.000 - 29.000 \text{ mg/L}$ de O_2) no tratamento realizando por KOBYA et al., (2006) a remoção foi muito superior à testada por THIRUGNANASAMBANDHAM et al., (2014), os autores conseguiram realizar remoção de matéria orgânica de 93 e 85% (em 25 minutos) para os eletrodos de Al e de Fe, respectivamente.

Estes dados da literatura demonstram que o processo de ECF tem um bom potencial para uso no tratamento de efluentes gerados em indústrias de abate de carne animal.

Assim, após a caracterização do efluente bruto foram realizados ensaios de eletrocoagulação-flotação em diferentes condições eletroquímica com intuito de otimizar o processo de tratabilidade para os efluentes da mistura da linha vermelha e verde utilizando diferentes eletrodos (Al, Al/Fe) com e sem o uso de ultrassom. Os melhores resultados foram obtidos com potencial elétrico em torno de 6 V por m^2 , tempo de aproximadamente 40 minutos, densidade de corrente de 5 A e distanciamento entre as placas de 10 mm . Nestas condições foi

observada uma geração expressiva de bolhas no sistema. É importante ressaltar que a densidade da corrente desempenha papel fundamental no tamanho e quantidade de bolhas de gás formadas no processo (JOÃO et al., 2018). Em valores de potencial e distância entre as placas mais baixos não se formaram bolhas suficiente para a flotação das partículas, e em potenciais mais elevados não foi perceptível aumento expressivo na formação de bolhas, justificando, assim, o emprego do potencial de 6 V, densidade de corrente de 5 A e distância entre as placas de 10 mm.

A média dos resultados obtidos para os parâmetros analisados para o efluente tratado utilizando eletrodos de alumínio foi com a corrente de 5,02 A, potencial elétrico (tensão) de 5,61 V e quando tratado com os eletrodos de alumínio e ferro, os valores médios para corrente aplicada foram de 5,02 A, tensão de 5,61 e um tempo de 40 minutos, conforme mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente Tratado (Eletrodos de Al e Al/Fe)

Parâmetros	Bruto	(Al)	(Al/Fe)
pH	7,23 ± 0,2	8,80 ± 0,37	8,5 ± 0,29
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	4,91 ± 0,15	2,60 ± 0,61	3,65 ± 0,10
Cor (Hz)	1904 ± 104,08	57,61 ± 0,70	86,12 ± 0,55
Turbidez (FAU)	1560 ± 65,06	41,20 ± 0,75	58,94 ± 0,97
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	4650 ± 245,06	705,00 ± 10,40	798,00 ± 12,50
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3018 ± 150	201,00 ± 50,00	280,00 ± 35,12
Fósforo (mg L ⁻¹)	24,20 ± 4,37	5,10 ± 0,26	5,94 ± 0,10
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	152,00 ± 13,06	22,02 ± 0,68	10,00 ± 1,00
Sólidos Sed.(mg L ⁻¹)	3,00 ± 0,81	ND	ND
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	350,00 ± 55,41	8,5 ± 1,5	9,62 ± 2,10
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	2700,00 ± 175,59	202,00 ± 2,0	136,00 ± 10,02
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	98,00 ± 5,03	9,00 ± 0,55	11,20 ± 1,01
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND	9,52 ± 0,46	2,13 ± 0,32
*Ferro (mg L ⁻¹)	1,33 ± 0,25	0,2 ± 0,01	1,20 ± 0,04

¹ ND: Não detectado;

² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg/L⁻¹).

Fonte: Autora, 2019

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8, observa-se que após o tratamento do efluente bruto do abate de suínos, houve uma redução de todos os parâmetros analisados, independentemente do eletrodo utilizado (Al ou Al/Fe). Isso mostra que o tratamento de eletrocoagulação-flotação é eficiente para este tipo de efluente quando utilizados eletrodos de alumínio e alumínio com ferro.

De modo geral, todos os parâmetros analisados apresentaram uma eficiência média acima de 90% na remoção dos contaminantes quando foi utilizado o eletrodo de alumínio, sendo que os melhores resultados foram observados na remoção da cor com 97%, turbidez 97,4%, DBO 93% e Óleos e Graxas 90%. Entretanto, em alguns parâmetros os valores ficaram abaixo de 90%, como a DQO que foi de 85%, Fósforo 79 %, Nitrogênio 85,5%.

Definidas as melhores condições para corrente e tensão eletroquímica, foram realizados ensaios do efluente de abate de suínos utilizando os mesmos eletrodos assistido com ultrassom.

As médias dos resultados obtidos para as análises físico-químicas do efluente tratado utilizando eletrodo de Alumínio (Al), corrente de 5,37 A e Tensão de 13,06V e alumínio/Ferro (Al/Fe) com corrente de 5,38 A e tensão de 18,96 V, em banho de ultrassom sendo demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente de Abate de Suínos Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) acoplado ao Ultrassom

Parâmetros	Bruto	(Al + ultrassom)	(Al/Fe + ultrassom)
pH	7,23 ± 0,2	9,20 ± 0,15	8,2 ± 0,71
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	4,91 ± 0,15	2,49 ± 0,11	2,82 ± 0,53
Cor (Hz)	1904± 104,08	42,26 ± 0,25	45,6 ±0,78
Turbidez (FAU)	1560± 65,06	29,13 ± 0,42	34 ±1,00
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	4650 ± 245,06	606,00 ± 5,29	405 ±8,19
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3018 ± 150	250,00 ± 14,84	150 ±50,02
Fósforo (mg L ⁻¹)	24,20 ± 4,37	0,21 ± 0,04	0,26 ±0,06
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	152,00 ± 13,06	19,00 ± 2,65	9,2 ±2,52
Sólidos Sed. (mg L ⁻¹)	3,00 ± 0,81	ND ¹	ND ¹
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	350,00 ± 55,41	5,00 ±1,00	ND ¹
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	2700,00 ± 175,59	68,00 ± 1,53	44,2 ±5,02
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	98,00 ± 5,03	2,10 ± 0,26	4,23 ±0,70
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND	7,20 ± 0,75	2,89 ±0,09
*Ferro (mg L ⁻¹)	1,33 ± 0,25	0,30 ± 0,1	1,31 ±0,03

¹ ND: Não detectado;

² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg L⁻¹).

Fonte: Autora, 2019

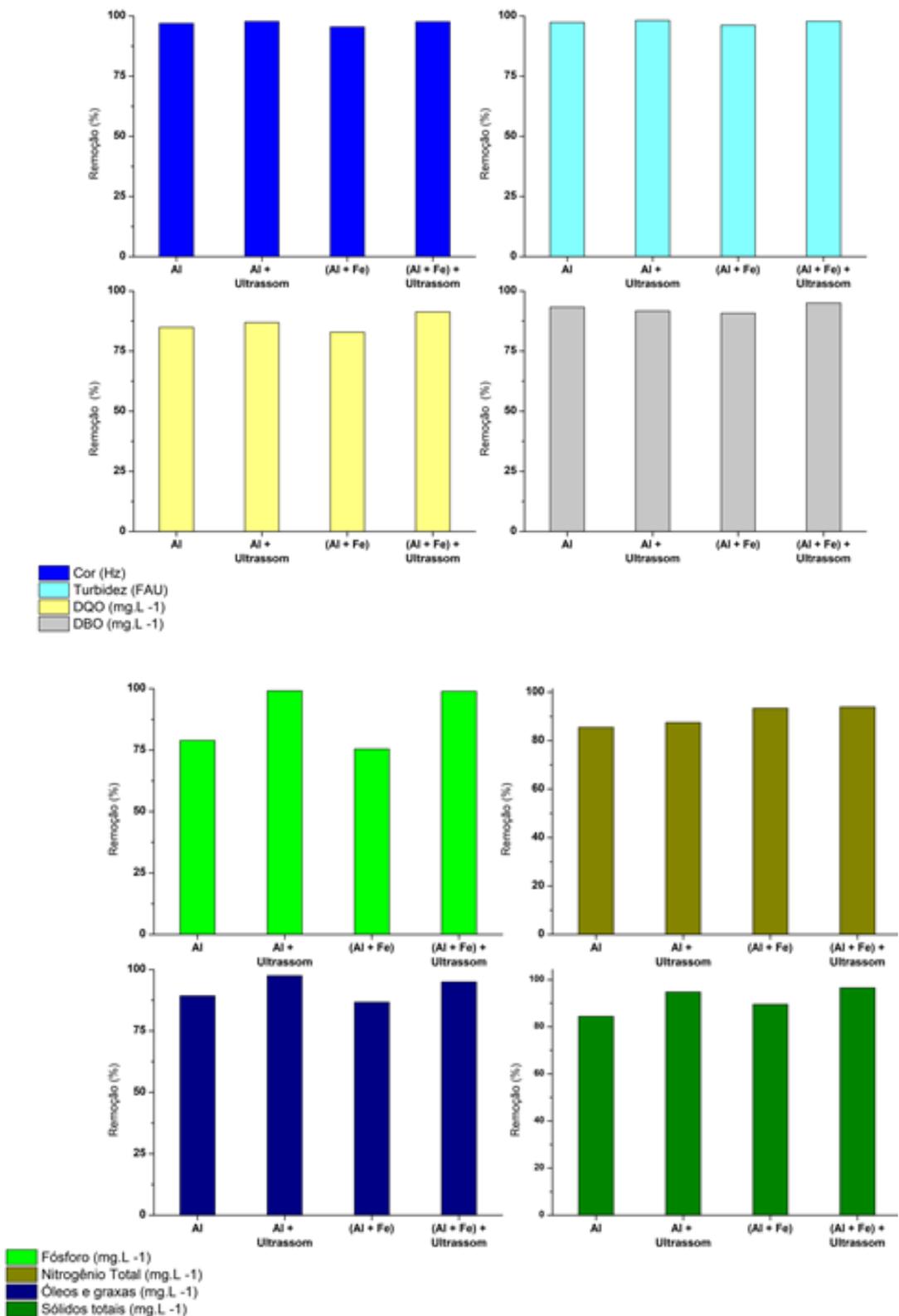
De acordo com os resultados da Tabela 9, observou-se que tempo para ocorrer totalmente a clarificação do efluente foi menor com o uso da cuba de ultrassom, foi em torno 25 minutos. Ou seja, 35 minutos a menos do tempo necessário para obter resultados similares, quando comparado com o processo sem a utilização do ultrassom. A remoção média apresentada de 97,8% para

cor, 98,1% para turbidez, 91,7% para DBO, 86,9% para DQO, 99,1% para o fósforo e 97,5% para óleos e graxas, independentemente da amostra analisada.

Resultados semelhantes foram obtidos quando utilizado eletrodos de alumínio e ferro (Al/Fe), com remoção 95,5% para cor, 96,2% para turbidez, 93,4% para nitrogênio e 90,7% para DBO. Para os parâmetros fósforo, DQO e óleos e graxas os valores de remoção foram abaixo de 90%, conforme podem ser visualizados na Figura 13. Os resultados utilizando a cuba de ultrassom com eletrodos Al/Fe mostraram que, uma das vantagens da ECF é na remoção de óleos e graxas, com remoção média acima de 91%. Esse fato ocorre devido a uma melhor interação dessas moléculas com o hidróxido de alumínio e ferro, facilitando assim, a coagulação e a flotação dessas moléculas através da formação de coloides cuja densidade é menor que a da água. No entanto, a flotação das partículas coloidais é mais rápida e eficiente com ultrassom por causa da formação e do espalhamento das microbolhas geradas no processo. Essa peculiaridade da ECF pode ser aproveitada para utilização no tratamento de efluentes contaminados com altas concentrações de óleos e graxas, como os efluentes de laticínio, que também é objeto de estudo deste trabalho.

A utilização do ultrassom no processo de eletrocoagulação pode não somente aumentar a taxa de dissolução dos ânodos de Al e Fe, mas também a estrutura das bolhas de gás nos eletrodos, e assim melhorar a flutuação dos poluentes (WANG; CHOU; KUO, 2009). Outro fator importante apontado por WANG et al., (2009), é que a resistência provavelmente foi reduzida porque a taxa de desprendimento das bolhas produzidas nos eletrodos foi reforçada e o filme passivo formado, foram parcialmente destruídos devido as ondas de ultrassom. Além disso, a temperatura da solução aumentou mais rapidamente com aplicação de ultrassom na célula de eletrocoagulação. É importante ressaltar que o ultrassom desempenha papel fundamental no tamanho, espalhamento e na quantidade de bolhas de gás formadas no processo de eletrocoagulação-flotação, o que favorece o processo de tratabilidade do efluente, com excelente remoção dos contaminantes, conforme mostrado na Figura 13.

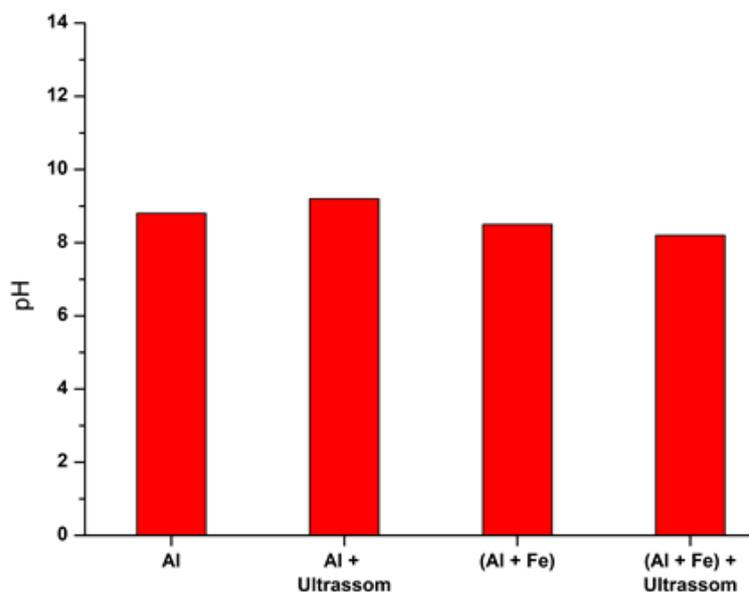
Figura 13 - Remoção média obtida para os Parâmetros Físico-químicos do Efluente de Abate de Suínos Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) com e sem Ultrassom



Contudo, o sistema de eletrocoagulação-flotação com ultrassom demonstrou ser um processo muito eficiente para tratamento de efluentes de suínos, pois ocorreu uma redução expressiva dos poluentes nas amostras tratadas, o que corrobora com outros estudos da literatura, que relatam que o processo ECF com ultrassom e ou aeração, pode diminuir o tempo de tratamento do efluente. No estudo realizado Dizge et al., (2018), a eficiência do ultrassom no processo de eletrocoagulação e sono-eletrocoagulação aplicado à efluentes de cervejarias, observou-se uma porcentagem alta de remoção de cor e DQO, com densidade de corrente (75 A / m^2), pH (7,0), combinação de eletrodos (Al / Al), distância entre eletrodos (2 cm), tempo de reação (60 min.) e a frequência do ultrassom (37 kHz). Nestas condições as remoções de cor foram de 96,7 % para o processo de eletrocoagulação e 98,2% para o processo de eletrocoagulação com ultrassom e, para a remoção de DQO, foram obtidos remoção de 46,5 % para eletrocoagulação e 53,7% para os processos de sono-eletrocoagulação. O principal motivo do aumento de eficiência no processo de sono-eletrocoagulação pode ser devido à regeneração da nova superfície do eletrodo por cavitação dinâmica e / ou efeito micro transmissão durante a sonicação processo (CHU et al., 2012). O outro motivo relatado foi provavelmente por melhorar ponte entre coagulantes e poluentes, aumentando a eficiência da mistura para suportar frequência de colisões (CHU et al., 2012; RASCHITOR, 2014). Em outro estudo de tratabilidade de efluentes industriais, Rocha et al., (2011) apresentou resultados dos ensaios laboratoriais com ultrassom onde mostra a redução de contaminante como os fenóis e alguns produtos organoclorados e ainda cita que os diversos tipos de montagem de sondas e banhos estáticos de ultrassom mostram ampla possibilidades do uso em escala industrial de pequeno porte.

Outra característica importante no processo de ECF é o aumento gradual do pH do meio, a qual aparentemente para o efluente de suíno se estabiliza em torno de 8,5 a 9, independentemente do eletrodo e do sistema (com ou sem ultrassom), conforme mostrado na Figura 14. Este é um dado importante no processo de tratamento de efluente por ECF utilizando eletrodos metálicos (Al e Fe), pois em pH acima de 8 ocorre a precipitação (decantação) dos metais (Al e Fe) lixiviados durante o processo eletroquímico, o que facilita sua remoção.

Figura 14 - Valores do pH ao final do Tratamento do Efluente do Abate de Suínos utilizando diferentes eletrodos



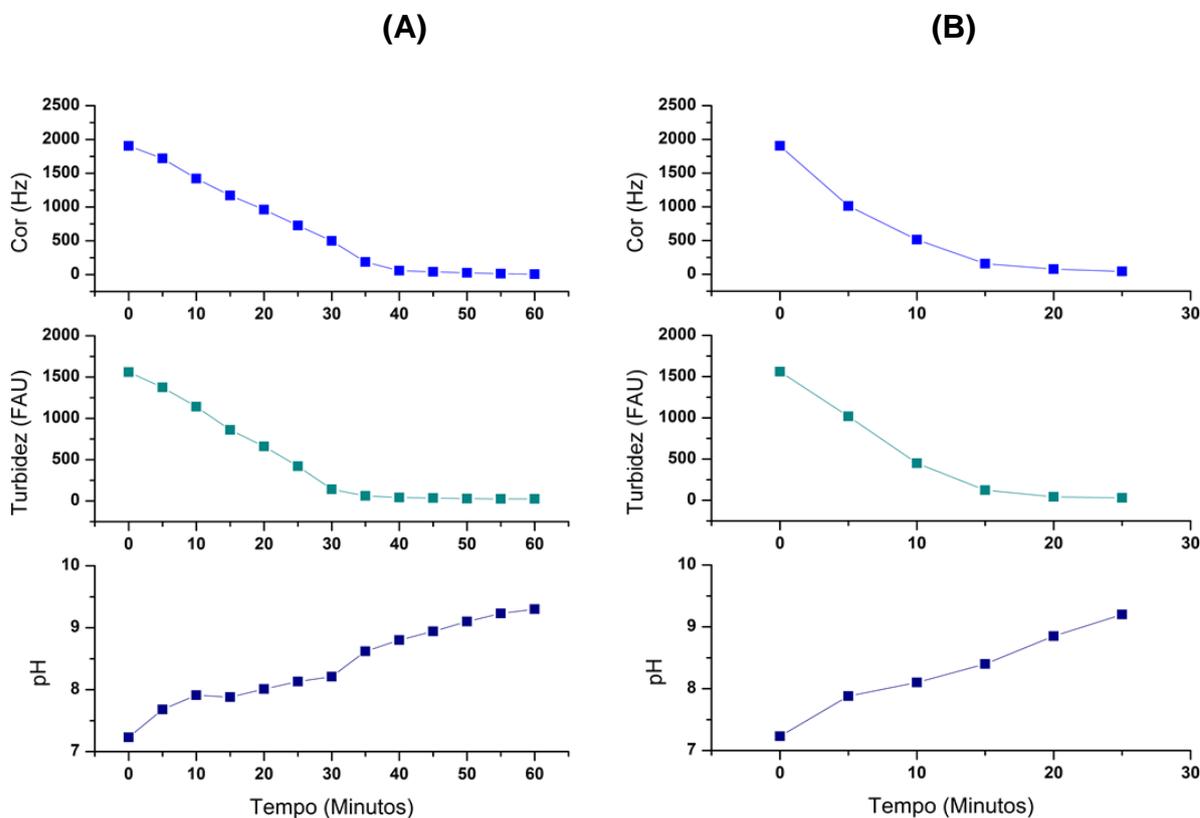
Fonte: Autora, 2019

5.3.1 Efeito do pH na remoção de cor e turbidez

Após a definição das melhores condições de tratabilidade, as amostras foram submetidas às análises cinéticas para avaliação dos parâmetros cor, turbidez e pH, utilizando eletrodos de alumínio, corrente de 5 A/m² e tensão em torno de 5,61 V, com e sem utilização de ultrassom. É importante ressaltar que cor e a turbidez nos efluentes de suínos, estão relacionadas, principalmente, por substâncias formadas pela decomposição e suspensão da matéria orgânica.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 15 (A), observa-se que nos períodos entre 0 a 40 minutos, utilizando eletrodos de alumínio sem o ultrassom, ocorreu a maior remoção para cor e turbidez, 90 % e 93 %, respectivamente. Entretanto, mantendo as mesmas condições e com a utilização de ultrassom esse tempo caiu pela metade, foi de 0 a 15 minutos, foi observada a maior remoção para cor e turbidez, 95 e 98%, respectivamente (Figura 15 (B)).

Figura 15 - Cinética da variação do pH e remoção da cor e turbidez do efluente de Abate de suínos – (A): eletrodos de Al, Corrente de 5 A - 60 minutos; (B) eletrodos de Al com Ultrassom, Corrente de 5 A - 25 minutos



Fonte: Autora, 2019

É importante ressaltar que na fase inicial da ECF ocorre maior consumo de H^+ , com a redução do hidrogênio na água que se adsorve nos eletrodos. Após essa etapa, a reação de oxidação no eletrodo continua sendo que, o tempo de equilíbrio foi atingido em torno de 60 minutos para o processo sem a cuba de ultrassom, e 25 minutos quando a ECF foi realizada com a cuba de ultrassom. Com a utilização do ultrassom, em 25 minutos o efluente ficou totalmente clarificado, com remoção média de 95% para cor e 97% para turbidez, independentemente da amostra analisada. Ao final dos processos de tratamentos, no tempo de 60 minutos sem a utilização do ultrassom e, 25 minutos com ultrassom, observou-se a estabilização do pH. O equilíbrio do pH pode estar relacionado com a capacidade tamponante do tratamento eletroquímico, associada ao balanço entre a produção e o consumo de OH^- .

Todavia, o sistema de tratamento de ECF demonstrou ser eficiente para tratamento de efluentes de frigoríficos de suínos, pois ocorreu uma redução expressiva para cor e turbidez. Resultados semelhantes foram observados por Garcia-Segura et al., (2018) no tratamento de efluentes têxteis, com remoção de 100% para cor e DQO. Da mesma forma, Hooshmandfar, et al., (2016) estudando remoção de corante (vermelho ácido 14) por eletrocoagulação, em que a densidade de corrente variou de 10 a 60 mA/cm², reduziu o tempo de tratamento para 90 minutos, com remoção média de 90% para cor. Belkacem et al., (2008), menciona que os efluentes têxteis devido à sua alta toxicidade, tendem a resistir ao ataque biológico e outras alternativas de tratamento são necessárias. A eletrocoagulação-flotação, devido à sua falta de seletividade, tende a remover eficientemente níveis de demanda de oxigênio combinado a alta percentagem de remoção para cor de forma eficaz.

Um estudo realizado por Tir e Moulai-Mostefa (2008), onde utilizaram o processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para separar o óleo de uma emulsão de águas residuais oleosas. Os resultados experimentais indicaram que o processo eletrocoagulação-flotação foi muito eficiente, com remoção 99 % para turbidez e 90% para DQO.

5.3.2 Lodo Gerado no Tratamento do Efluente de Abate de Suínos

De maneira geral, o processo de eletrocoagulação-flotação apresenta vantagens significativas, como um menor tempo de retenção hidráulica, equipamentos simples e de fácil operação, não utiliza produtos químicos, os flocos formados são mais estáveis, mais seguro, versátil, reações rápidas e dimensionamento de sistemas menores do que os sistemas tradicionais. Além disso, o volume de lodo produzido também é menor quando comparado com aos processos convencionais, ficando em torno de 10 % do lodo total produzido por processos convencionais. Os valores apresentados na tabela 10, são referentes a pesagem em (g) do lodo formado a cada 3,5 L de efluente tratado para o tratamento de eletroflotação-coagulação e de lodo formado em 0,8 L de efluente quando tratado por ECF acompanhado a ultrassom.

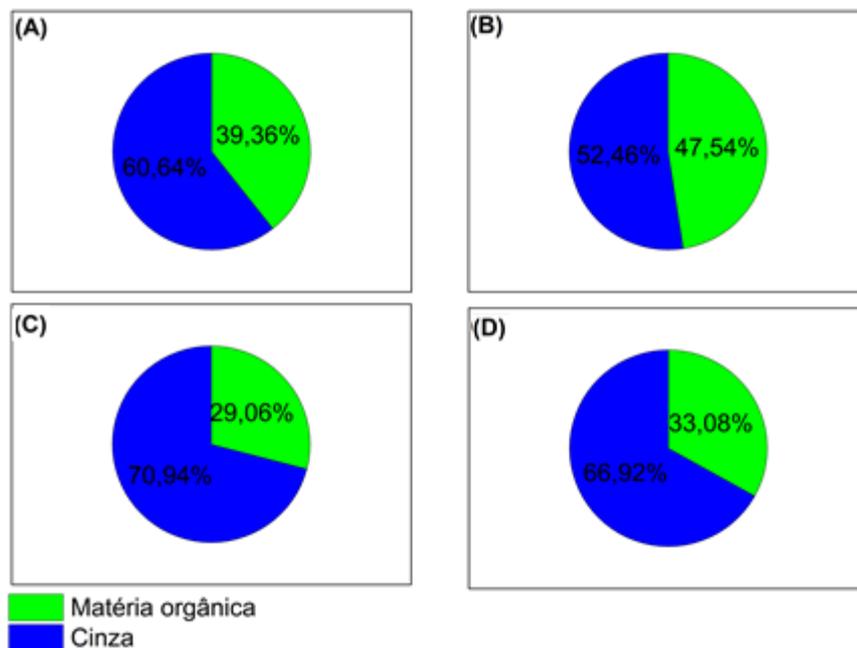
Tabela 10: Lodo formado em (g) por Litros do efluente tratado durante os tratamentos propostos

Paramêtros	Al	Al + Ultrassom	Al/Fe	Al/Fe + Ultrassom
Lodo Úmido (g)	106,32	86,32	168,02	162,38
Lodo Seco (g)	2,16	1,19	5,41	1,96
Matéria Orgânica (g)	0,393	0,745	0,290	0,330
Teor de Cinzas (g)	0,604	0,524	0,669	0,669

Fonte: Autora, 2019

Foi feito a caracterização do lodo gerado no processo em termos de matéria orgânica e cinzas totais, onde teor de matéria orgânica foi de 39,36 % para o processo utilizando eletrodos de Al sem ultrassom, 47,54 %, utilizando eletrodos de Al com ultrassom, 29,06% utilizando eletrodos de Al/Fe sem ultrassom e 33,08% utilizando eletrodos de Al/Fe com ultrassom. Entretanto, os teores de cinzas acumulados no lodo seco ficaram acima de 50%. Os valores dos teores de cinzas empregando os diferentes eletrodos (com ou sem ultrassom) são apresentados na Figura 16. Utilizando eletrodos de Al (A), o teor de cinza foi 60,64 %, para os eletrodos de Al com ultrassom (B) foi 52,46%, eletrodos de Al/Fe (C) foi 70,94 % e eletrodos de Al/Fe com ultrassom (D) 66,92%.

Figura 16 - Porcentagem de Matéria Orgânica e Cinzas do lodo gerado do tratamento do efluente de suínos: (A) eletrodos de Al, (B) eletrodos de Al com Ultrassom, (C) eletrodos de Al/Fe, e (D) eletrodos de Al/Fe com ultrassom



Fonte: Autora, 2019

É importante ressaltar que existem poucos trabalhos na literatura sobre a caracterização do lodo gerado no processo de tratamento de efluentes por ECF. No entanto, de acordo com os critérios de classificação de resíduos sólidos da NBR 10004/2004, o lodo desidratado (seco) é um resíduo não perigoso, classe II. O lodo desidratado foi incinerado em forno Mufla a 450°C e os resultados mostraram que as cinzas geradas podem ser utilizadas na mistura com o barro para fazer tijolos e/ou cerâmicas comerciais em função dos alumínio silicatos presentes no lodo. As argilas possuem em sua composição química: alumina, sílica, óxidos de ferro, magnésio, calcário, componentes esses que aumentam a resistência ao calor e melhora a resistência a compressão (JOÃO et al., 2018).

5.4 ANÁLISES DO EFLUENTE DE LATICÍNIOS

O efluente bruto foi coletado na entrada da estação de tratamento de efluente de um laticínio e caracterizado através das análises físico-químicas. A média dos resultados obtidos para as análises do efluente bruto são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Média dos Resultados obtidos para as Análises Físico-químicas do Efluente bruto de Laticínio.

Parâmetros analisados	Resultados
pH	4,5 ±0,25
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	16,3 ±0,25
Cor (Hz)	1395,00 ±113,40
Turbidez (FAU)	1228 ±65,88
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	6533 ±680
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3184 ±357,20
Fósforo (mg L ⁻¹)	22,02 ± 10,1
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	90,00 ± 30,00
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	8,8 ±0,57
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	723,00 ±56,06
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	3300,00 ± 252,75
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	540,00 ± 40,00
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND ¹
*Ferro (mg L ⁻¹)	0,18 ± 0,01

¹ ND: Não detectado;

² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg/L⁻¹).

Fonte: Autora, 2019

De acordo com os resultados obtidos, o efluente bruto de laticínio é ácido, com valores médios de pH 4,5. O pH ácido favorece o crescimento de bactérias que tendem a manter o meio cada vez mais ácido, acarretando em um aumento na produção de ácido propiônico e ácido láctico, e favorecendo a diminuição da concentração de acetato no efluente gerado, o que dificulta o tratamento biológico. Além disso, os valores médios obtidos para os parâmetros cor foi 1395

Hz, turbidez 1228 FAU, demanda química de oxigênio 3184 mg L⁻¹, demanda bioquímica de oxigênio 3184 mg.L⁻¹, óleos e graxas 98 mg.L⁻¹, sólidos suspensos 723 mg.L⁻¹, sólidos totais 3300 mg.L⁻¹, fósforo 22,20 mg.L⁻¹ e nitrogênio total 90 mg.L⁻¹ e óleos e graxas 540 mg.L⁻¹.

O elevado teor de óleos e graxas do efluente de laticínio é principalmente formado por triglicerídeos presentes no leite. Por estarem suspensos na água e apresentarem uma densidade inferior à da água, os glóbulos de gordura irão se concentrar na camada superior do efluente, sendo necessário homogeneizar constantemente para efetuar o tratamento adequado. Estes resultados mostram que esse tipo de efluente é considerado um grave poluente ambiental, caso não seja tratado de forma adequada.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 12, observa-se que após o tratamento do efluente de laticínio por ECF, quando utilizado apenas os eletrodos de Al, a corrente aplicada foi de 5,08 e a tensão chegou a 6,52 V, já para os eletrodos combinados de Al/Fe a corrente foi de 5,34 A enquanto a tensão chegou a 4,11 V, acarretando uma redução significativa de todos os parâmetros analisados, independentemente do eletrodo utilizado.

Tabela 12: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente Tratado (Eletrodos de Al e Al/Fe)

Parâmetros	Bruto	(Al)	(Al + Fe)
pH	4,5 ±0,25	6,5 ± 0,50	5,82 ±0,42
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	16,3 ±0,25	3,16 ± 0,50	4.53 ±0,35
Cor (Hz)	1395,00 ±113,40	8,5 ± 1,50	116 ±5,03
Turbidez (FAU)	1228 ±65,88	14,2 ± 0,61	59 ±6,24
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	6533 ±680	1290 ±55,07	1458 ±18,52
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3184 ±357,20	150 ±40,41	298 ±15,39
Fósforo (mg L ⁻¹)	22,02 ± 10,1	0,14 ±0,02	6,2 ±0,65
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	90,00 ± 30,00	8,7 ±0,51	21 ± 3,51
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	8,8 ±0,57	ND ¹	ND ¹
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	723,00 ±56,06	20 ±3,61	8 ±2,52
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	3300,00 ± 252,75	44 ±4,00	46 ±5,03
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	540,00 ± 40,00	18 ±4,16	19,8 ±2,83
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND ¹	15,1 ±1,00	1,33 ±0,07
*Ferro (mg L ⁻¹)	0,18 ± 0,01	ND ¹	1,80 ±0,25

¹ ND: Não detectado;

² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg/L⁻¹).

Fonte: Autora, 2019

De modo geral, foi obtida eficiência média acima de 90% na remoção dos contaminantes quando foi utilizado o eletrodo de alumínio, sendo que os melhores resultados foram observados na remoção da cor com 99,4%, turbidez 98,8%, fósforo 99,3% e DBO 95,2%. Entretanto, o valor obtido para DQO foi de 80,2%. Esses valores podem estar relacionados com o teor sólidos totais dissolvidos presente no efluente tratado, especialmente em decorrência dos sais solúveis presente no efluente e do desgaste do eletrodo de alumínio.

Resultados semelhantes foram obtidos quando foi utilizado o eletrodo de alumínio e ferro, com remoção 91,6% para cor, 95,2% para turbidez e 98,5% para DBO. Os menores valores encontrados para remoção da cor e turbidez quando foi utilizado eletrodo de alumínio com ferro pode ser em função da oxidação eletroquímica do ferro para óxido de ferro. O óxido de ferro apresenta uma cor amarelada quando oxidado e se encontra em solução aquosa. Mollah et

al., (2001) aponta que de fato, os hidróxidos de ferro formados ($\text{Fe(OH)}_n(\text{s})$) permanecem no meio da solução aquosa numa forma de suspensão gelatinosa, que podem remover fosfatos e outros poluentes provenientes das águas residuais tratadas por meio de complexação ou por atração eletrostática. No caso de complexação, o poluente atua como um ligante para se ligar quimicamente ao ferro hidratado. Além disso, sob condições alcalinas, íons de Fe(OH)^{6-} e Fe(OH)^{4-} também podem estar presentes no meio tratado, o que aumenta a adsorção de espécies aniônicas e catiônicas, onde o H_2 gasoso garante a flotação do lodo gerado e alguns outros agregados decantam no fundo do reator, compilando também para a cor amarelada presente.

Asselin et al. (2018), relataram que o método comparativo entre os eletrodos de Al e Fe, apresentaram eficácia semelhante para tratamento de efluentes de matadouros, ambos com remoção média 80% para DQO.

Outro trabalho relatado por Ilhan et al., (2008) utilizando eletrodos de Fe e Al foram comparados sob condições operacionais similares para remoção de DQO e $\text{NH}_3\text{-N}$ para o efluente de aterro sanitário (ILHAN, KURT, APAYDIN, et al., (2008), onde os resultados obtidos dos experimentos para os dois tipos de eletrodos, apontam que o desempenho do tratamento mudou em condições semelhantes. Os eletrodos de alumínio mostraram uma maior eficiência de tratamento do que os eletrodos de Fe, com base na remoção de DQO. As taxas de remoção de DQO para os eletrodos de Fe e Al obtidos foram 35 e 56 % em 30 min. de tempo de contato, respectivamente. Os autores concluem que, os eletrodos de ferro transferiram números maiores de íons Fe para a solução e que, eles produzem uma quantidade maior de lodo para o efluente tratado. Relacionado ao fato dos custos de ambos os materiais dos eletrodos serem praticamente iguais, selecionar apenas eletrodos de Al seria uma boa escolha para maiores eficiências de tratamento (ILHAN et al., (2008).

De acordo com Moussa et al., (2017) as espécies dominantes de íons Al e Fe formadas são determinadas pelo pH do efluente, pois a valência do Fe dissolvido pode ser controlada pelo pH e usado para prever a formação de coagulantes Fe(OH)_2 ou Fe(OH)_3 na solução. Os íons Fe^{2+} são altamente solúveis e, portanto, um pH alcalino é benéfico para a sua oxidação em cátions trivalentes, que são ótimos para formação de íons Fe durante a coagulação dos contaminantes (HAKIZIMANA, et al., 2017; LAKSHMANAN, et al., 2009).

Também foram realizados ensaios com o efluente de laticínio utilizando os eletrodos de Al e Al/Fe em banho de ultrassom. É importante ressaltar que os processos eletroquímicos combinados com ultrassom, proporcionam um aumento expressivo na velocidade das reações químicas, que envolvem a dissolução de cátions metálicos no ânodo e a formação de íons hidroxila e gás hidrogênio no cátodo, promovendo assim, a aceleração da degradação dos contaminantes presentes no efluente.

As médias dos resultados obtidos para as análises físico-químicas do efluente de laticínio tratado utilizando eletrodos de Al (Corrente de 5,04 A e tensão de 30,93 V) e Al/Fe (Corrente de 5,38 A e tensão de 24,91 V) em banho de ultrassom são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Média dos Resultados das Análises físico-químicas do Efluente de Laticínios Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) acoplado ao Ultrassom

Parâmetros	Bruto	(Al + ultrassom)	(Al/Fe + ultrassom)
pH	4,5 ±0,25	8,5 ±0,25	7,1 ±0,59
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	16,3 ±0,25	1.529 ±36,76	2.36 ±0,35
Cor (Hz)	1395,00 ±113,40	ND	52 ±3,06
Turbidez (FAU)	1228 ±65,88	1,58 ±0,39	63 ±3,06
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	6533 ±680	1177 ±7,51	1338 ±7,51
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	3184 ±357,20	48 ± 2,65	96 ±5,03
Fósforo (mg L ⁻¹)	22,02 ± 10,1	0,68 ±0,05	3,48 ±0,32
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	90,00 ± 30,00	16 ±1,00	13 ±2,52
Sólidos Sed. (mg L ⁻¹)	8,8 ±0,57	ND ¹	ND ¹
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	723,00 ±56,06	25 ±4,04	6 ±1,00
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	3300,00 ± 252,75	38 ±1,01	23 ±1,00
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	540,00 ± 40,00	10,31 ± 1,00	14,2 ±1,01
*Alumínio (mg L ⁻¹)	ND ¹	11,20 ± 1,20	1,66 ±0,03
*Ferro (mg L ⁻¹)	0,18 ± 0,01	ND ¹	1,15 ±0,05

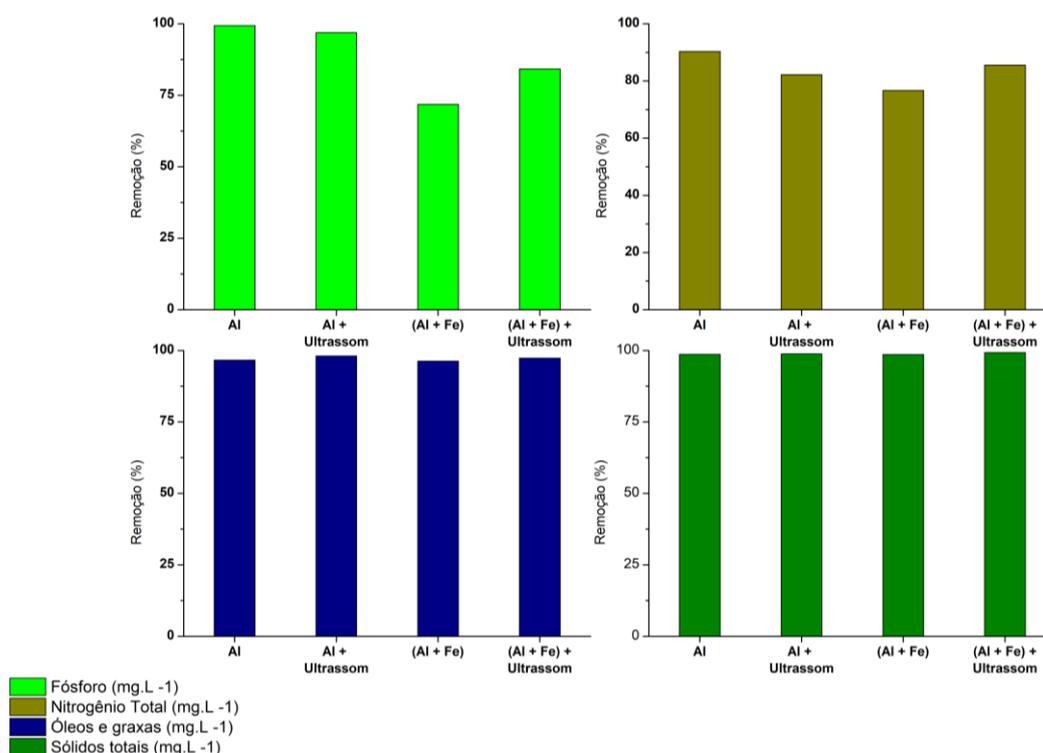
¹ ND: Não detectado;

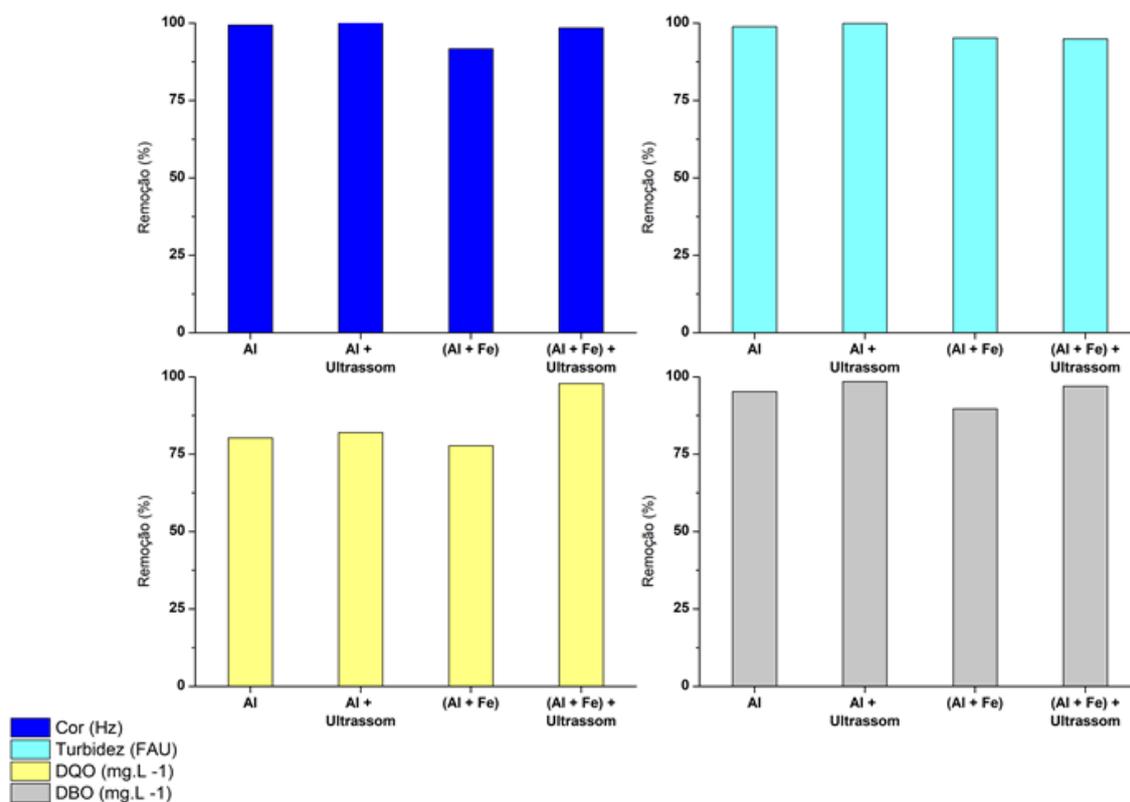
² *: Concentração liberada pelas placas após o tratamento (mg/L⁻¹).

Através dos resultados observou-se que o tempo necessário para ocorrer totalmente à clarificação do efluente de laticínio foi de 25 minutos, ou seja, aproximadamente a metade do tempo necessário para obter os mesmos resultados quando o processo de ECF foi empregado sem a utilização do ultrassom. Com o tempo de 25 minutos, a remoção média foi acima de 90% para todos os ensaios, independentemente do eletrodo utilizado, exceto para DQO e nitrogênio. Com o eletrodo de alumínio e ultrassom o efluente ficou totalmente clarificado em 25 minutos, onde os valores médios para cor passaram de 1395 Hz (Tabela 11) para 0 Hz (Tabela 13), com remoção de 100%.

Os resultados para turbidez de 1228 para 1,58 FAU (remoção de 99,85%), DBO de 3184 para 48 mg.L⁻¹ (remoção de 98,5%), DQO de 6533 para 1177 mg.L⁻¹ (remoção de 81,9%), nitrogênio de 90 para 16 mg.L⁻¹ (remoção de 82,2%), fósforo de 22,02 para 0,68 mg.L⁻¹ (remoção de 96%) e óleos e graxas de 540 para 10,3 mg.L⁻¹ (remoção de 98%), independentemente da amostra analisada. A Figura 17 apresenta a eficiência de remoção.

Figura 17 - Remoção média obtida para os Parâmetros Físico-químicos do Efluente de Laticínios Tratado - (Eletrodos de Al e Al/Fe) com e sem Ultrassom





Fonte: Autora, 2019

Resultados semelhantes foram obtidos para o eletrodo de alumínio com ferro, com remoção média acima de 95% para a maioria das análises realizadas, inclusive para óleos e graxas, exceto para DQO (79,5%), fósforo (84,2%) e nitrogênio total (85,5%). Entretanto, a concentração da cor passou de 1395 para 52 Hz, não ficando totalmente clarificado o efluente. Este dado pode estar relacionado ao efeito do ultrassom na oxidação do eletrodo de ferro durante o processo de ECF. Para os parâmetros fósforo, DQO e nitrogênio os valores de remoção foram abaixo de 80%, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

Estudos semelhantes relatam que a utilização de Ultrassom no sistema de tratamento de efluentes tem mostrado resultados promissores. Adulkar e Rathod (2014) mencionam que a utilização do ultrassom oferece um grande potencial para melhorar os processos de tratamento de água, de efluentes industriais e de lodos. A irradiação de ondas de ultrassom leva a cavitação, ou seja, a formação, crescimento e colapsos de bolhas, o que resulta em aumento da taxa de

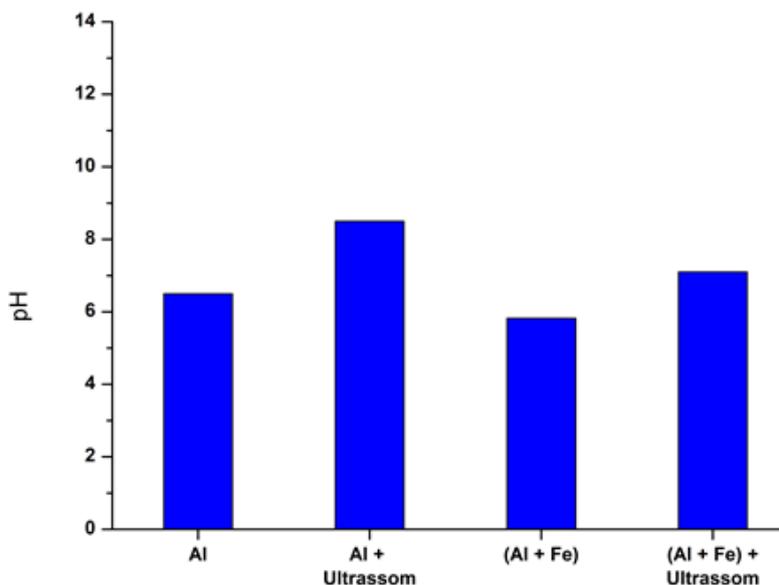
transferência de massa. Gibson et al., (2009) e Naddeo et al., (2009) também relatam que o uso do ultrassom, produz efeitos químicos e físicos devido ao processo de cavitação e que o principal uso em efluentes está voltado para a etapa de tratamento secundário, pois o ultrassom faz com que ocorra uma ruptura dos contaminantes de forma mecânica, fazendo com que aumente a biodegradabilidade anaeróbica dos materiais orgânicos tratados, acelerando o processo de degradação, melhorando o balanço energético do processo, inativação e ruptura de estruturas microbianas e decomposição de produtos químicos tóxicos. O ultrassom juntamente com o processo de coagulação torna a eficiência na redução da matéria orgânica e a melhoria dos aspectos visuais como cor e turbidez mais efetiva (ALVES et al., 2011).

Ainda Farooq et al. (2013) estudaram o tratamento de águas residuais geradas por curtumes com o uso de ultrassom assistido por processo eletroquímico. Foram utilizadas várias irradiações em varias intensidades ultrassônicas. Como a condutividade da solução é diretamente proporcional à concentração de sólidos totais dissolvidos, ao aumentar a intensidade ultrassônica, observaram que a remoção percentual destes sólidos dissolvidos também aumentou. De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que o sistema de eletrocoagulação-flotação com ultrassom demonstrou ser um processo muito eficiente para tratamento de efluentes de laticínio, pois ocorreu uma redução expressiva dos poluentes das amostras tratadas, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

O efluente de laticínio apresentou um pH inicial médio de 4,5 (ácido), e o aumento gradual do pH do meio foi menor quando comparado com efluente de suíno, independentemente do eletrodo e do sistema utilizado (com ou sem ultrassom), conforme mostrado na Figura 18. De acordo com os resultados podemos observar que os valores do pH no final do processo sem ultrassom utilizando o eletrodo de Al foi 6,5 e para o eletrodo de Al/Fe foi 5,8. Com utilização do ultrassom, observa-se que o valores do pH foram levemente maiores, para o eletrodo de alumínio foi 8,5 e para o eletrodo de alumínio com ferro foi 7,1. Estes dados mostram que o ultrassom favorece a reação de oxidação do eletrodo metálico. Isso mostra que o processo de ECF combinado ao ultrassom aplicado ao tratamento de efluentes de laticínio, aumenta a velocidade da reação de dissolução dos cátions metálicos (Al e Fe), com a

formação mais acelerada dos íons hidroxila, diminuindo assim, a acidez do meio. Esses valores podem ser observados abaixo.

Figura 18 - Valores do pH ao final do Tratamento do Efluente de Laticínios utilizando diferentes eletrodos



Fonte: Autora, 2019

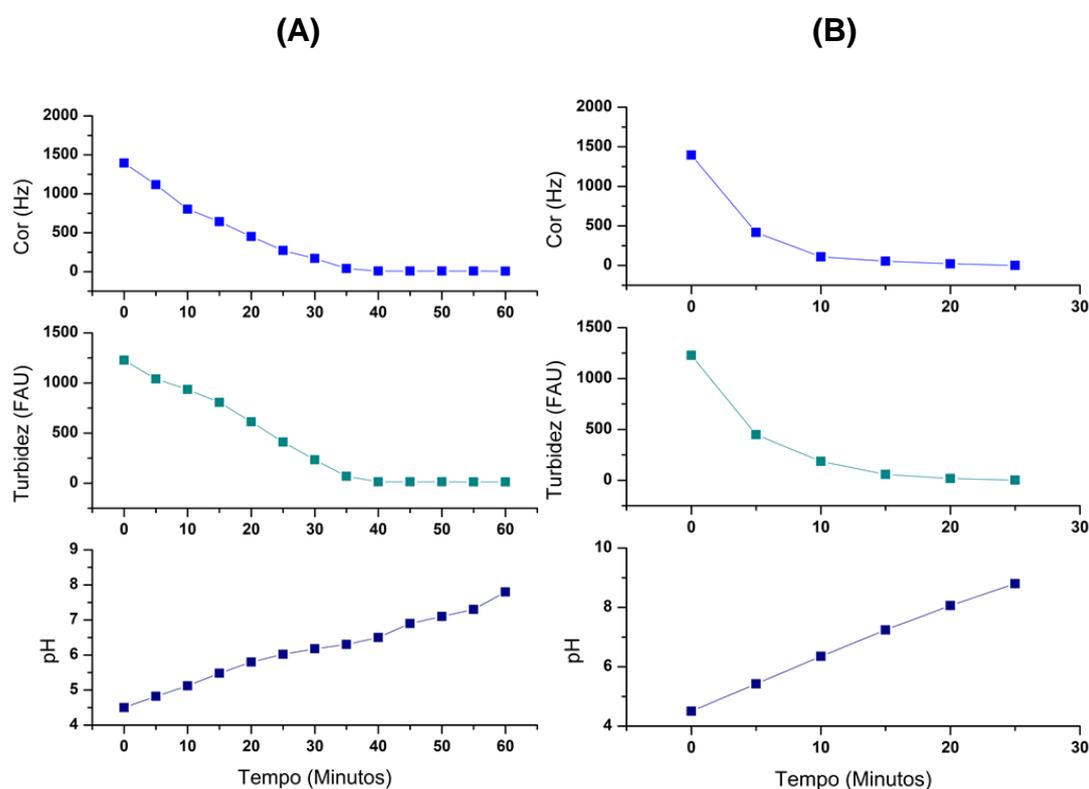
5.4.1 Efeito do pH na remoção de cor e turbidez

A indústria láctea é uma grande consumidora de água durante o processamento de seus produtos e na limpeza dos equipamentos, o que gera grandes volumes de efluentes líquidos com altas cargas de matéria orgânica e minerais, com grande potencial poluidor e infectante. É importante salientar que os efluentes líquidos gerados na indústria de laticínio, variam sua composição ao longo do dia, conforme a limpeza dos equipamentos e o tipo de produto processado. Além disso, pode haver diferenças estacionais por razões de alterações qualitativas ou quantitativas do processo. Por estas razões, foi necessário definir e padronizar as melhores condições de tratabilidade através da realização de cinética para remoção de cor e turbidez do efluente, considerando diferentes amostragens. Diferentes amostras foram coletadas e submetidas às análises cinéticas para avaliação dos parâmetros cor, turbidez e

pH, utilizando eletrodo de alumínio. Para o tratamento sem ultrassom, os parâmetros utilizados foram, corrente de 5 A/m², tensão de 6,52 V, aplicados a um tempo de 40 min. Para o tratamento com o ultrassom, aplicou-se corrente de 5 A/m², tensão de 3,17 V em um tempo de 25 min.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 19 (A), observa-se que nos períodos iniciais entre 0 a 35 minutos, utilizando eletrodo de alumínio sem o ultrassom, ocorreu a maior remoção para cor e turbidez, em torno de 95%, clarificando totalmente o efluente. Nas mesmas condições e com a utilização de ultrassom esse tempo diminui para 15 minutos para obtenção de resultados semelhantes (Figura 19 B).

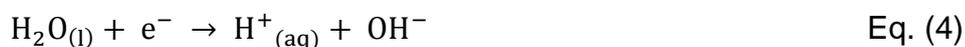
Figura 19 - Cinética da variação do pH e remoção da cor e turbidez do efluente de Laticínios – (A): eletrodos de Al, Corrente de 5 A - 60 minutos; (B) eletrodos de Al com Ultrassom, Corrente de 5 A - 25 minutos



Fonte: Autora, 2019

Isto ocorre pelo fato que na fase inicial da ECF ocorre maior consumo de H⁺ e as moléculas de água próximas ao eletrodo são eletrolisadas e ocorre a redução do hidrogênio na água que se adsorve no cátodo provocando a hidrólise

do metal (alumínio) com formação de hidróxido metálico, conforme pode ser observado nas equações 4 e 5.



Em seguida, ocorre a formação de H_2 :



Geralmente as reações participantes deste equilíbrio são: hidrólise do alumínio, liberação de CO_2 , formação de oxigênio no ânodo e formação de outros hidróxidos insolúveis. Após essa etapa, a reação de passivação continua até a formação dos óxidos.

O tempo de equilíbrio foi atingido em torno de 60 minutos para o processo sem o ultrassom com remoção média de 99,4% para cor e 98,9% para turbidez. Resultados semelhantes foram obtidos no tempo de 25 minutos quando a ECF foi realizada com ultrassom. Ou seja, com a utilização do ultrassom o tempo diminuiu 35 minutos e o efluente ficou totalmente clarificado, com remoção média de 100% para cor e 99,8% para turbidez, independentemente da amostra analisada.

Estudos vêm mostrando que o processo de eletrocoagulação-flotação assistida com sonda de ultrassom diminui o tempo de equilíbrio (KUMAR et al., 2018). Adulkar e Rathod (2014), ainda mencionam que a utilização do ultrassom também é responsável pela troca térmica e mecânica. Assim, este processo torna-se atraente por melhorar a taxa de transferência de massa e por diminuir o tempo de reação.

Doche et al. (2003) relata que os efeitos das ondas de ultrassom nos sistemas eletroquímicos são os seguintes:

- Uma melhoria da hidrodinâmica para aumentar a transferência de massa de espécies;

- Um efeito de limpeza e reativação na superfície de um eletrodo para regenerar continuamente uma nova superfície, provavelmente devido aos efeitos de cavitações e / ou micro transmissões;
- A alteração da cinética e comportamento de adsorção em uma superfície de eletrodo;

Além disso, a aplicação de ultrassom de alta potência no tratamento de efluentes pode destruir poluente através de um mecanismo produzindo radicais livres com alto poder de oxidação (ADEWUYI, 2001). Os radicais livres de hidroxila são oxidantes fortes, possuindo a capacidade para destruir muitas espécies orgânicas e inorgânicas. Portanto, a aplicação de ultrassom em uma célula de eletrocoagulação pode ter duplo efeito (dissolução e sonólise) na remoção de poluentes. No entanto, o conhecimento da aplicação de ultrassom na célula de eletrocoagulação ainda foi pouco estudado, e portanto, necessita de maiores investigações.

5.4.2 Lodo Gerado no Tratamento do Efluente de Laticínios

A quantidade de lodo produzido durante o processo de tratamento do efluente de laticínio utilizando ECF foi um pouco maior quando comparado com efluente de suíno. Os valores apresentados na Tabela 14, são referentes a pesagem em (g) do lodo formado a cada 3,5 L de efluente tratado para o tratamento de eletroflotação-coagulação e de lodo formado em 0,8 L de efluente quando tratado por ECF acoplado a ultrassom, respectivamente.

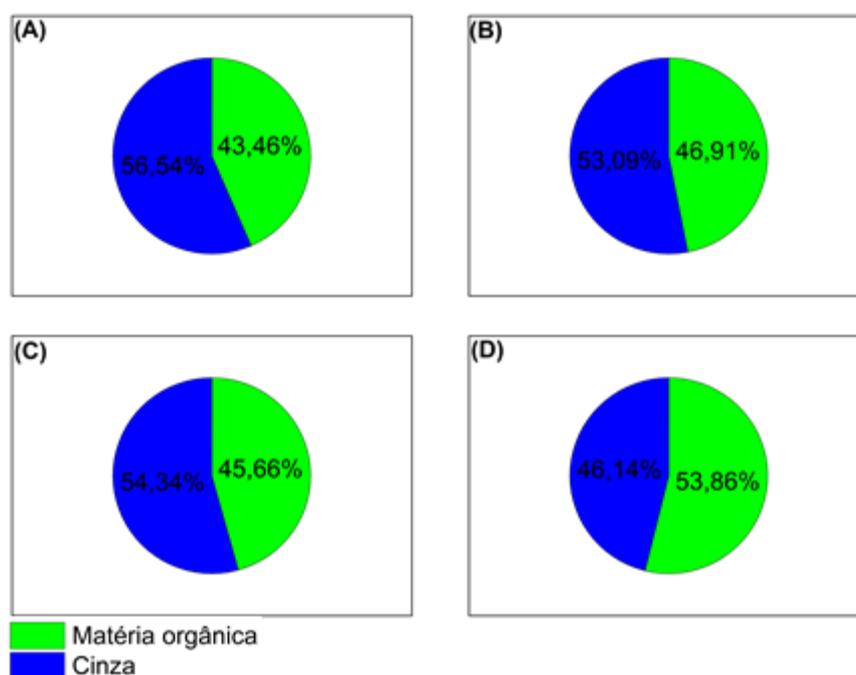
Tabela 14: Lodo formado em (g) por Litros do efluente tratado durante os tratamentos propostos

Paramêtros	Al	Al + Ultrassom	Al/Fe	Al/Fe + Ultrassom
Lodo Úmido (g)	140,24	138,07	167,8	145,03
Lodo Seco (g)	3,10	2,32	0,74	3,11
Matéria Orgânica (g)	0,436	0,469	0,456	0,538
Teor de Cinzas (g)	0,565	0,530	0,543	0,461

Fonte: Autora, 2019

O volume menor de lodo pode estar relacionado com carga total poluidora, onde valores de DQO e DBO foram maiores quando comparados com efluente de suíno, conforme pode ser observada na Figura 20. Os valores obtidos para matéria orgânica total variou de 43,46% quando foi utilizado o eletrodo de alumínio sem ultrassom para 53,68% com eletrodo de alumínio e ferro com ultrassom. Outros resultados para os valores obtidos para matéria orgânica total são apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Figura 20 - Porcentagem de Matéria Orgânica e Cinzas do lodo gerado do tratamento do efluente de Laticínios: (A) eletrodos de Al, (B) eletrodos de Al com ultrassom, (C) eletrodos de Al/Fe, e (D) eletrodos de Al/Fe com ultrassom



Fonte: Autora, 2019

O teor de cinzas utilizando eletrodo alumínio sem ultrassom foi 56,54%, com eletrodo alumínio com ultrassom foi 53,09%, eletrodo de alumínio com ferro foi 54,34%, eletrodo de alumínio com ferro e ultrassom foi 46,14%. Uma das aplicações para as cinzas geradas no processo e podem ser misturadas com o barro para fazer tijolos e/ou cerâmicas comerciais em função dos aluminossilicatos presentes no lodo.

6. CONCLUSÃO

O processo de eletrocoagulação-flotação é uma metodologia atraente para tratamento de efluentes com alto teor de matéria orgânica. Além disso, é uma técnica que é de fácil operação, segura, não é necessária a adição de produtos químicos, fácil automação e controle total do processo. Antes que um processo de ECF viável seja desenvolvido, é necessário encontrar o melhor material para confecção dos eletrodos, além das variáveis operacionais como, material de eletrodo e/ou combinações, tamanhos e distanciamento das placas, densidade de corrente, tempo de operação e o tipo de efluentes. No presente estudo foi investigado o desempenho no tratamento de efluentes agroalimentares provenientes de laticínios e do abate de suínos utilizando a técnica eletroquímica (ECF) combinada a ultrassom utilizando eletródos de alumínio (Al) e alumínio com ferro (Al/Fe), onde as principais conclusões são relatadas abaixo:

1 - Devido à complexidade dos contaminantes emitidos nos diferentes efluentes industriais, os métodos eletroquímicos devem ser desenvolvidos para aumentar a eficiência dos processos (químicos, físicos e biológicos) e com isso, reduzir o consumo de energia. Assim, os resultados mostraram que, para efluentes diferentes, as condições operacionais como pH, densidade de corrente, espaçamento entre os eletrodos, tipo de eletrodo, também se alteram, tornando-se difícil estabelecer uma tendência padrão para a eficiência geral do processo de ECF.

2 - O processo de ECF combinado ao ultrassom independente do eletrodo (Al ou Al/Fe) apresentou maior eficiência na remoção de cor, turbidez, DBO e DQO para os efluentes de suínos e laticínio, quando comparado com os resultados obtidos utilizando apenas o processo individual de ECF sem a utilização do ultrassom.

3 - O efluente de laticínio apresentou um pH inicial médio de 4,5 (ácido) e os valores do pH no final do processo sem ultrassom utilizando o eletrodo de Al foi 6,5 e com o eletrodo de Al/Fe foi 5,8. Com utilização do ultrassom, observa-se que o valores do pH foram levemente maiores, para o eletrodo de alumínio foi

8,5 e para o eletrodo de alumínio com ferro foi 7,1, e portanto, a técnica utilizando o ultrassom torna-se mais atrativo, por não necessitar da correção de pH para descarte do efluente.

4 – O efluente bruto de suíno apresenta pH levemente básico (pH 7,23), com valores médios para cor de 1904 Hz, turbidez 1560 FAU, demanda química de oxigênio 4650 mg L⁻¹, demanda bioquímica de oxigênio 3018 mg.L⁻¹, óleos e graxas 98 mg.L⁻¹, sólidos suspensos 350 mg.L⁻¹, sólidos totais 2700 mg.L⁻¹, fósforo 24,20 mg.L⁻¹ e nitrogênio total 152 mg.L⁻¹.

5 - Os melhores resultados para o tratamento dos efluentes de suínos e laticínio, foram obtidos com potencial elétrico em torno de 6 V por m², tempo de aproximadamente 40 min., densidade de corrente de 5 A e distanciamento entre as placas de 10 mm, independentemente do tipo de eletrodo utilizado (Al ou Al/Fe). Quando foi utilizado o sistema de ECF assistido por ultrassom o tempo de tratamento foi de aproximadamente 25 minutos.

6 - Os resultados cinéticos para remoção de cor e turbidez tanto para o efluente de suínos quanto para o de laticínios mostraram que nos períodos iniciais entre 0 a 35 minutos, utilizando eletrodo de alumínio sem o ultrassom, ocorreu a maior remoção para cor e turbidez, em torno de 95%. Nas mesmas condições e com a utilização de ultrassom esse tempo diminui para 15 minutos para obtenção de resultados semelhantes.

7 - Todos os parâmetros analisados após o tratamento do efluente de suíno por ECF apresentaram uma eficiência média acima de 90% na remoção dos contaminantes quando foi utilizado o eletrodo de alumínio, tempo de 60 minutos, sendo que os melhores resultados foram observados na remoção da cor com 97%, turbidez 97,4%, DBO 93% e Óleos e Graxas 90%. Alguns parâmetros ficaram abaixo de 90%. Os valores obtidos para DQO foi de 85%, fósforo 79 % e nitrogênio 85,5%. Quando foi utilizado os eletrodos de alumínio e ferro (Al/Fe) para o mesmo efluente a remoção da cor foi de 95,5%, turbidez 96,2%, nitrogênio 93,4% e DBO 90,7%. O fósforo, DQO e óleos e graxas os valores de remoção foram abaixo de 90%. Resultados semelhantes foram observados

quando foi utilizado o processo de ECF assistido por ultrassom, com tempo de 25 minutos.

8 - O efluente bruto de laticínio apresentou pH ácido, com valores médios de pH 4,5, com valores médios obtidos cor de 1395 Hz, turbidez 1228 FAU, demanda química de oxigênio 3184 mg L⁻¹, demanda bioquímica de oxigênio 3184 mg.L⁻¹, óleos e graxas 98 mg.L⁻¹, sólidos suspensos 723 mg.L⁻¹, sólidos totais 3300 mg.L⁻¹, fósforo 22,20 mg.L⁻¹ e nitrogênio total 90 mg.L⁻¹ e óleos e graxas 540 mg.L⁻¹.

9 - Todos os parâmetros analisados após o tratamento do efluente de laticínio por ECF apresentaram uma eficiência média acima de 90% na remoção dos contaminantes quando foi utilizado o eletrodo de alumínio, tempo de 60 minutos, sendo que os melhores resultados foram observados na remoção da cor com 99,4%, turbidez 98,8%, fósforo 99,3% e DBO 95,2%. Resultados semelhantes foram obtidos quando foi utilizado o eletrodo de alumínio e ferro, com remoção 91,6% para cor, 95,2% para turbidez e 98,5% para DBO. Os menores valores para remoção da cor e turbidez foi obtido quando foi utilizado eletrodo de alumínio com ferro, que pode ser em função da oxidação eletroquímica do ferro. Resultados semelhantes foram observados quando foi utilizado o processo de ECF assistido por ultrassom, com tempo de 25 minutos.

10 - A quantidade de lodo produzido durante o processo de tratamento do efluente de laticínio utilizando ECF foi um pouco maior quando comparado com efluente de suíno. Isso pode estar relacionado com carga total poluidora, onde valores de DQO e DBO são maiores no efluente de laticínio quando comparados com efluente de suíno.

Como foi relatado neste estudo, há muitas pesquisas relacionadas ao uso do processo de eletrocoagulação-flotação aplicado ao tratamento de efluentes, mas não se encontrou nenhum relato do uso do processo de ECF acoplado a cuba de ultrassom. O Processo eletroquímico combinado com o ultrassom mostrou-se um processo promissor para o tratamento de efluentes de abatedouros de suínos e laticínios, podendo futuramente ser expandido para escala industrial. Futuramente pretende-se testar o tratamento em escala real em pequenos abatedouros e também, realizar a caracterização completa do lodo gerado nos tratamentos aqui demonstrados.

7. REFERÊNCIAS

ABOULHASSAN, M. A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 40 – 45, 2006.

AGUIAR, M.P; NOVAES, A.C; GUARINO, A.W.S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicados, **Química Nova**, v. 25, n.6b, São Paulo, 2002.

AHMED, M.T., CHAABANE, T., MAACHI, R., DARCHEN, A. Efficiency of a pretreatment by electrocoagulation with aluminum electrodes in a nanofiltration treatment of polluted water. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 465–474, 2012.

AKYOL, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, p. 285, 2013.

ADEWUYI, Y.G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications, **Ind. Eng. Chem. Res.** V.40 p.4681–4715, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22ª Edição. Washington, D.C.: APHA, AWWA, WEF, p. 1496, 2012.

AN, C.; HUANG, G.; YAO, Y.; ZHAO, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 537 - 556, 2017.

ANDRADE, L. S.; MORAES, M. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; CASS, Q. B. A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 127-132, 2009.

AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138-145, 2014.

ASAITHAMBI, P.; SAJJADI, B.; ABDUL A. A. R; WAN D. W. M. A. B. Performance evaluation of hybrid electrocoagulation process parameters for the treatment of distillery industrial effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 406 – 412, 2016.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. ABNT, 1987.

BALBINOT, E. Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes de Filetagem de Pescado. **Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Agrárias**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 165, 2015.

BASSALA, H. D.; KENNE D. G.; NJINE B. C. B.; TCHEKWAGEP S. P. M.; DONKENG D., J.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E. **Process Safety and Environmental Protection**, v.111, p.122-127, 2017.

BENAZZI, T. L.. Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos da indústria de laticínios. 121 p. **Tese de Doutorado - Curso de Engenharia de Alimentos**, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, Rio Grande do Sul, 2013.

BEN MANSOUR, L., KSENTINI, I., ELLEUCH, B. **Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation**. *Desalination*, 208 (1-3), 34-41. 2007.

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

BEZERRA, S. A. Gestão ambiental da propriedade suinícola: um modelo baseado em um biosistema integrado. 2002. 251 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BIASSIO, Vanessa Cristina de. Tratamento de efluente na indústria de eucalipto utilizando eletroflotação, **Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas**, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. 2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/324996>>. Acesso em: 1 set. 2018.

BORBÓN, B., OROPEZA-GUZMAN, M.T., BRILLAS, E., SIRÉS, I. Sequential electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum and DSA-type anodes. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 21, p. 8573–8584, 2014.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; FERRARI, F.; FIRPO, R.; VENZANO, S.; Membrane technologies for water treatment and agroindustrial sectors. **Comptes Rendus Chimie**, v.12, p. 882 – 888, 2009.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.F., MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: a review on trends and advances. **J. Environ. Manag.** v. 161, p. 287–302, 2016.

BHATNAGAR, R.; JOSHI, H.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Electrochemical oxidation of textile industry wastewater by graphite electrodes. **J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.**, v. 49, p.955 – 966, 2014.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: **CETESB**, p. 764, 1993.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chem. Rev.** v. 109, p.6570 - 6631, 2009.

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

BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. K Dealing with environmental issues. **Advanced dairy science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 2, p. 35-75.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p.1, 2007.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 1, p. 59–63, 2011.

CERQUEIRA, A. A. Aplicação da Técnica de Eletrofloculação no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Dissertação de Mestrado Instituto de Química Programa de Pós-Graduação em Química**. Rio de Janeiro. 2006.

CUETOS, M. J.; GOMEZ, X.; OTERO, M.; MORAN, A. Digestão anaeróbia de resíduos de matadouros sólidos (PCS) a escala de laboratório: Influência da co-digestão com a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. **Biochem Eng J**, v.40, p.99-106, 2014

CHEN, Xueming, CHEN, Guohua, YUE, Po Lock. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. v. 19, p. 65-76. 2000.

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

CHEN, Z.; LUO, J.; HANG, X.; WAN, Y. Physicochemical characterization of tightnanofiltration membranes for dairy wastewater treatment. **J. Membr. Sci.** v. 547, p.51–63, 2018.

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

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. Química Nova, São Paulo, v. 27, p. 387-392, 2004.

CHRISTENSSON, M.; WELANDER, T.; Treatment of municipal wastewater in a hybrid process using a new suspended carrier with large surface area, **Water Sci. Technol.** v.49, p. 207–214, 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.

DE AMORIM, K. P.; ROMUALDOL, L. L.; ANDRADE, L. S. Performance and Kinetic-Mechanistic Aspects in the Electrochemical Degradation of Sulfadiazine on Boron-Doped Diamond. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1484-1492, 2014.

DEL NERY, V., DE NARDI, I.R., DAMIANOVIC, M.H.R.Z., POZZI, E., AMORIM, A.K.B., ZAIAT, M. Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant. **Resour. Conserv. Recycl.** v.50, p.102–114, 2007.

DIAMADOPOULOS, E.; BARNDÖK, H.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of ink effluents from flexographic printing by lime precipitation and boron-doped diamond (BDD) electrochemical oxidation. **Water Science & Technology**, v. 60, p. 2477-2483, 2009.

Doche, M.L.; Hihn, J.Y.; Mandroyan, A.; Viennet, R.; Touyeras, F.; Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media, *Ultrason. Sonochem.* v.10, p. 357–362, 2003.

DONALDSON, D. J.; FARRINGTON, M. D.; KRUUS, P.; Cavitation-induced polymerization of nitrobenzene. *J. Phys. Chem.* v.83, p.3130, 1979.

DRUNKLER, D. A. Produção de requeijão cremoso simbiótico. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - **Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

EL-ASHTOUKHY, E. S.; AMIM, N. K. Z.; FOUAD, Y. O. Treatment of real wastewater produced from Mobil car wash station using electrocoagulation technique. *Environmental Monitoring*, v.187, p. 628, 2015.

EMBRAPA. **Agência de informação Embrapa: Agronegócio do leite.** Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/Abertura.html>>. Acesso em 07 nov. 2018.

ENSANO, B.M.B.; BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; DE LUNA, M.D.G.; BALAKRISHNAN, M.; BALLESTEROS, FC. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 2018.

ERYURUK, K.; TEZCAN U. U.; BAKIR, O. U. Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes. *Journal of Cleaner Production*, v.172, p. 1089-1095, 2018.

FERSI, C.; DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, v. 222, p. 263-271, 2008.

FERRARI, C. T. R. R. Uso de coagulantes naturais no tratamento de efluente da indústria de alimentos. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.** Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2160/1/MD_PPGTA_M_Ferrari%2C%20Crislaine%20Trevisan%20da%20Rocha%20Ribeiro_2015.pdf> Acesso em 24 fev. 2019.

FRAGA, F.A.; GARCÍA, H.A.; HOOIJMANS, C.M.; MÍGUEZ, D.; BRDJANOVIC, D. Evaluation of amembrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* v.119, p.552–564, 2017.

FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; SOUZA, M. T. F.; GERALDINO, H. C.L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVARO, S. L.; GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p.538-544, 2015.

GARBELLINI, G. S., SALAZAR-BANDA, G, S., AVACA, L. A., Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais, *Química. Nova*, Vol. 31, No. 1, p. 123-133, 2008.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v.651, p.551–560. 2019.

GOBBI, L. C. A. Tratamento de água oleosa por eletroflotação. **Dissertação (Mestrado em Energia)** – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

GONG, F. & HART, D. F., Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields, *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 104, p.1-16, 1998.

GOGATE, P.R. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: a critical review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v.47, p.515–527, 2008.

GHERNAOUT, D.; BADIS, A.; KELLIL, A.; GHERNAOUT, B. Application of electrocoagulation in *Escherichia coli* culture and two surface waters. *Desalination*, v. 219, p. 118–125, 2008.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B. On the controversial effect of sodium sulphate as supporting electrolyte on electrocoagulation process: A review. *Desalination and Water Treatment*, v. 27, p. 243–254, 2011.

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

HAMZAOUI, K.; BEL HAJ SAAD, M.A.; HANNACHI, M.; GHARBI, A.; NABLI, Z.; FEKIH, S.; BEN H'MED, A.; SCHMIDT, O.; ELLEUCH, A.; RepubliqueTunisienne et Copération Tuniso-Allemande, Guide environnemental dans diverses branches de l'industrie. **Projet de Mise à Niveau des entreprises privées tunisiennes aux exigences Environnementales**, 2004.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolonization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 154, p. 149-153, 2015.

HERPANDI, N. H. et al. The tuna fishing industry: a new outlook on fish protein hydrolyses. *Comprehensive Review sin Food Science and Food Safety*, v. 10, p. 195-207, 2011.

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

HUEBSCH, M.; HORAN, B.; BLUM, P.; RICHARDS, K.G.; GRANT, J.; FENTON, O. Impact of agronomicpractices of an intensive dairy farmon nitrogen concentrations in a karst aquiferin Ireland. *Agric. Ecosyst. Environ.* v.179, p.187–199, 2013.

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

JENSEN, P.D.; YAP, S.D.; BOYLE-GOTLA, A.; JANOSCHKA, J.; CARNEY, C.; PIDOU, M.; BATSTONE, D.J. Anaerobicmembrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochem. Eng. J.* v. 97, p.132–141, 2015.

JUN, B.H.; MIYANAGA, K.; TANJI, Y.; UNNO, H. Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier–membrane hybrid process for wastewater treatment, *Biochem. Eng. J.* v.14, p.37–44, 2003.

KEHINDE, F.O.; AZIZ, H.A. Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, p.1241-1247, 2016.

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

KOBYA M., SENTURK E., BAYRAMOGLU M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. v.133 p.172–176, 2006.

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

KONZEN, E. A. Manejo e utilização de dejetos de suínos. Concórdia: **EMBRAPA – CNPSA**, (Circular Técnica n. 6), p. 32, 1983.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater- A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 89 – 121, 2013.

KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D. Organics removal from dairy waste water by electrochemical treatment and residue disposal. **Separation and Purification Technology**, v.76, n. 2, p. 198-205, 2010.

KRIEGER, E. I. F. Avaliação do Consumo de Água, racionalização do uso e reúso do efluente líquido de frigorífico de suínos na busca sustentabilidade socioambiental da empresa. **Tese de doutorado do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2007

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

L. BILIŃSKA, K. BLUS, M. GMUREK, S. Ledakowicz, Coupling of electrocoagulation and ozonation treatment for textile wastewater reuse, **Chemical Engineering Journal**. 2018.

LEÃO, S. J. Utilização Da Eletroflotação No Tratamento De Efluentes Oleosos Do Processo De Usinagem Da Indústria Metalmeccânica. 2016. Disponível em: <<http://www.uniedu.sed.sc.gov.br/wp-content/uploads/2017/09/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Joana-Sartoretto-Le%C3%A3o.pdf>> Acesso em 09 jan. 2019.

LICKISS, P. D. Ultrassom em síntese química, In: Neoquímica: a química moderna e suas aplicações.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUEREDO, D. V.; FERREIRA, P. E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. **Segrac**, p.223, 2002.

MAKSIMOV, E.A.; OSTSEMIN, A.A.; Intensifying the cleaning of emulsion- and oil-bearing waste water from rolled-product manufacturing by electroflotation, **Metallurgist**, v.58, p.945–949, 2015.

MAKINO, K.; MOSSOBA, M. M.; RIESZ, P.; Chemiluminescence from a phenoxide-substituted 1,2-dioxetane: a model for firefly bioluminescence. **J. am. chem. soc.**, v.104, p.3537, 1982.

MAKINO, K.; MOSSOBA, M. M.; RIESZ, P.; Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. **J. phys. chem.** v.87, p.1369, 1983.

MAGANHA, M.F.B. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. São Paulo: **CETESB**, 2006. 95 p.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo- Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120-130, 2014.

MASON, T. J; LORIMER, J. P. Applied Sonochemistry. The uses of power ultrasound in chemistry and processing, **Wiley-VCH**, 2002.

MERMA, A. G.. Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo. **Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica**, Rio de Janeiro, p.128, 2008.

MORALES, M. M. et al. Avaliação dos resíduos líquidos em um sistema de abate de bovinos. **Estudos de Biologia**, v. 31, n. 73/75, p. 111–115, 2009.

MINAS AMBIENTE/CETEC. **Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios de Minas Gerais: estado da arte**. Belo Horizonte: Minas Ambiente/CETEC, 1998. v.2. Processo Industrial.

MOUSSA, D.T.; EL-NAAS, MH.; NASSER, M.; AL-MARRI, M.J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **J Environ Manage**, v.186, p. 24 – 4, 2017.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

NASSERI, S.; VAEZI, F.; MAHVI, A.H. et al., Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment, **J. Environ. Heal. Sci. Eng.** v.3, p.109–116, 2006.

NEVES, M. F. Mapeamento do Sistema Agroindustrial do leite. **Projeto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo**, Câmara Setorial de Leite e Derivados, 2005.

NUNEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; THIBAUT, R.; MEDINA, P.; CARRASCO, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry, **Journal of Hazardous Materials**, 2019.

ORHON, D.; GÖRGÜN, E.; GERMIRLI, F.; ARTAN, N. Biological treatability of dairy wastewaters. **Water Research**, v. 27, n. 4, p. 625- 633, 1992

ORSSATTO, F., HERMÍNIA FERREIRA TAVARES, M., MANENTE DA SILVA, F., EYNG, E.; FARIASBIASSI, B., FLECK, L. Optimization of the pretreatment of wastewater from a slaughterhouse and packing plant through electrocoagulation in a batch reactor. **Environ. Technol.** V.3330, p.1–11, 2016.

PACHECO, J.W.; YAMANAKA, H.T. Guia técnico ambiental de abate (bovino e suíno). São Paulo: **CETESB**, p. 95, 2008.

PAULISTA, L.O., PRESUMIDO, P.H., THEODORO, J.D.P., PINHEIRO, A.L.N. Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 1–11, 2018.

PALATSI, J.; VINAS, M.; GUIVERNAU, M.; FERNÁNDEZ, B.; FLOTATS, X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. **Bioresource Technol**, v.102, p. 2219 – 2227, 2011.

PANIZZA, MARCO, CERISOLA, GIACOMO. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, p. 236–240, 2010.

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. **Water Res.** V.40, p.1179-1184, 2006.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 473-481, 2013.

PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 198–199, p. 282-288, 2012.

PERDOMO, C. C.; LIMA, G. J. M. M. Considerações sobre a questão dos dejetos e o meio ambiente. IN: SOBESTIANSKY, J.; WENTZ, I.; SILVEIRA, P. R. S.; SESTI, L. Suinocultura intensiva: produção, manejo e saúde do rebanho. Brasília: **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - SPI**, 388 p. 1998.

PERDOMO, C.C.; LIMA, G.J.M.M.; NONES, K. Produção de suínos e meio ambiente. In: **Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura**, 9^o. Anais Gramado – RS. 2001 p. 8-24.

QIN, X.; YANG, B.; GAO, F.; et al.; **Treatment of Restaurant Wastewater by Pilot-Scale Electrocoagulation-Electroflotation: Optimization of Operating Conditions**. *Journal of Environmental Engineering*, v. 139 (7) , p. 1004-1016, 2013.

ROCHA, A. C. M.; MAINIER, F. B.; ALVES, C. H. F. Processo de Remoção de Contaminantes Industriais por Ultrassom. **Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – 2011**. Disponível em: <<https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos11/24814657.pdf>> Acesso em 11 mar. 2019.

ROCHA, R. S., BEAT, A. A. G. F., OLIVEIRA, J. G., LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, vol.32 n.2. São Paulo, 2009.

ROSHINI, P.S., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S.T., NIDHEESH, P.V. Combined electrofenton and biological processes for the treatment of industrial textile effluent: mineralization and toxicity analysis, **J. Hazardous Toxic**, Radioact. Waste 21, 2017.

RYAN, DEVLIN, T.; KOWALSKI, MS.; PAGADUAN, E.; ZHANG, X.; WEI, V., OLESZKIEWICZ, J.Á.; Electrocoagulation of raw wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes, **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

SARKAR, M.S.K.A.; EVANS, G.M., DONNE, S.W. Bubble size measurement in electroflotation, **Miner. Eng.** v.23, p.1058–1065, 2010.

SILVA, A. J. et al. Utilization of tilapia processing waste for the production of fish protein hydrolysate. **Animal feed science and technology**, v. 196, n. 11, p. 96-106, 2014.

SANTOS, H.M.; CARLOS, L; C.M, JOSÉ-LUIS. The power of ultrasound. *Ultrasound in chemistry*, **Analytical Applications**, 2009.

SILVA, G.; SILVA D. A. M.; FERREIRA P. B. Processamento de leite. PRONATEC – Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e ao Emprego. Disponível em: <http://pronatec.ifpr.edu.br/wp-content/uploads/2013/06/Processamento_de_Leite.pdf> Acesso em 20 fev. 2013.

SUSLICK, K.S.; FLINT, E.B. Sonoluminescence of Non-Aqueous Liquids. **Nature**, v. 330, p.553-555, 1987.

SHANKAR, R., SINGH, L., MONDAL, P., CHAND, S. Removal of COD, TOC, and color from pulp and paper industry wastewater through electrocoagulation. **Desalin. Water Treat**, v.52, p. 7711-7722, 2014.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARINAS, B. J.; MAYES A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, p. 301-310, 2008.

TEZCAN, U.; KOPARAL, AS.; BAKIR, O.U. Hybrid processes for the treatment of bovine and slaughterhouse effluents using aluminum and iron electrodes. **J Hazard Mater** v.164, p.580-586, 2009.

TOLSTOY, A.; TENG, Y.C.; SHANG, E. Theoretical and Computational Acoustics p. 11–15, 2003. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789812702609_fmatter>. Acesso em 18 fev. 2013.

THIRUGNANASAMBANDHAM K, SIVAKUMAR V, MARAN JP. Efficiency of electrocoagulation method to treat chicken processing industry wastewater—modeling and optimization. **J Taiwan Inst Chem Eng**, v.45, p. 2427–2435, 2014.

TROVÓ, A. G.; GOMES, O. J.; MACHADO, A. E. H. Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process. **International Journal of Photoenergy**, p. 1-9, 2013.

VASUDEVAN, S., OTURAN, M.A. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. **Environ. Chem. Lett.** v.12, p.97-108, 2014.

WANG, Y., SHEN, Z., CHEN, X. Effects of experimental parameters on 2,4-dichlorophenol degradation over Er-chitosan-PbO₂ electrode. **J. Hazard. Mater.** v.178, p.867–874, 2010.

WANG, C.-T., CHOU, W.-L., & KUO, Y.-M.. Removal of COD from laundry waste water by electrocoagulation / electroflotation. **Journal of Hazardous Materials**, v.164 (1), p.81-86, 2009.

YAMAGUCHI, L. C. T. et al. Socioeconomia do agronegócio do leite. In: SANTOS, C. A. et al. (Ed.). Embrapa Gado de Leite: 30 anos de pesquisa e conquistas para o Brasil. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, p. 193-212, 2006.

ZHRIM, A.Y; DEXTER, Z.D; JOSEPH, C.G; HILAL, N.; Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies, **Journal Water Process Eng.** p. 258–269, 2017.

ZHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILALI, N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. **Desalination**, v. 266, p. 1-16, 2011.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J-P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 69, p. 29-36, 2009.

ZONGO, I.; MAIGA, A. H.; WÉTHÉ, J.; VALENTINA, G.; LECLERC, J-P.; PATERNOTTE, G.; LAPICQUE, F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p. 70-76, 2009.