

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CLORETO FÉRRICO COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO PELO MÉTODO CONVENCIONAL E ELETROQUÍMICO

EVALUATION OF EFFICIENCY OF IRON CHLORIDE AS A COAGULANT IN THE TREATMENT OF A SYNTHETIC EFFLUENT BY CONVENTIONAL METHOD AND ELECTROCHEMICAL

Gustavo Ceni^I 

Rogério Marcos Dallago^I 

Rúbia Mores^I 

Juliana Steffens^I 

Carolina Elisa Demaman Oro^I 

Andressa Franco Denti^{II} 

Bethina Pascuetti Tres^{II} 

Luciana Dornelles Venquiaruto^I 

^I Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Erechim, RS, Brasil.

^{II} Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Erechim, RS, Brasil.

Resumo: Visando a diminuição dos impactos ambientais e atender a legislação vigente, as indústrias estão buscando novas alternativas para o tratamento de seus resíduos. As indústrias de laticínios apresentam um alto consumo de água que geram uma grande quantidade de efluentes que têm em sua composição uma elevada concentração de matéria orgânica, a qual pode provocar danos ao meio ambiente. Portanto, tornam-se interessantes novas tecnologias para o tratamento destes efluentes. Uma possibilidade é a técnica de eletrocoagulação que tem se mostrado eficiente na redução de substâncias em efluentes industriais. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicação do processo de eletrocoagulação (EC), no tratamento de efluentes de laticínio utilizando eletrodos de ferro. Para tanto, foi realizado um estudo comparativo em sistema de batelada no tratamento de efluentes de laticínio para verificar a potencialidade e eficiência do processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro na remoção da matéria orgânica quando comparado às eficiências obtidas pelos tratamentos convencionais, utilizando cloreto férrico 10%. Ambas as metodologias avaliadas apresentaram boas eficiências de remoção para as respostas acompanhadas (cor, turbidez, COT, DQO e nitrogênio), as quais atendem à legislação ambiental vigente. Estas metodologias foram aplicadas



DOI: <https://doi.org/10.31512/vivencias.v16i30.108>

Recebido em: 13.09.2019

Aceito em: 18.11.2019



Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-NonComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

como atividades experimentais nas disciplinas de Engenharia Ambiental e Química Ambiental II dos cursos de Engenharia Mecânica e Química Industrial, respectivamente. Em termos acadêmicos a experimentação empregando problemas reais demonstrou ser uma importante ferramenta metodológica para estimular a curiosidade e o interesse dos mesmos pelo tema, tornando o ensino mais atrativo e participativo.

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Tratamento de efluentes. Laticínios.

Abstract: In order to reduce environmental impacts and comply with current legislation, industries are seeking new alternatives for the treatment of their waste. The dairy industry has a high water consumption that generates a great amount of effluents that have in their composition a high concentration of organic matter, which can cause damage to the environment. Therefore, new technologies for the treatment of these effluents become interesting, and through conventional treatments there are several difficulties. Among these new technologies is the electrocoagulation technique that has been shown to be efficient in the reduction of substances in industrial effluents. In this context, the present work aims to study the application of the electrocoagulation process (EC) in the treatment of dairy effluents using iron electrodes. A comparative study was carried out in a batch system in the treatment of effluents from dairy to verify the potential and efficiency of the electrocoagulation process using iron electrodes in the removal of organic matter when compared to the efficiencies obtained by conventional treatments using ferric chloride 10 %. Both methodologies showed good removal efficiencies for the accompanying responses (color, turbidity, TOC, COD and nitrogen), which meet the current environmental legislation. Both methodologies were applied as experimental activities in the Environmental Engineering and Environmental Chemistry II subjects of the Mechanical Engineering and Industrial Chemistry courses, respectively. In academic terms, experimentation using real problems has proved to be an important methodological tool to stimulate their curiosity and interest in the subject, making teaching more attractive and participatory.

Keywords: Electrocoagulation. Effluent treatment. Dairy products.

Introdução

Além de destacar-se no cenário nacional e mundial como uma importante atividade econômica e social, as indústrias de produtos lácteos caracterizam-se por seu elevado potencial poluidor, em especial devido aos efluentes líquidos gerados, principalmente em operações de limpeza, descartes e envasamento de produtos lácteos (MACHADO *et al.*, 2002; BUNTNER *et al.*, 2013; QASIM; MANE, 2013; SILVA *et al.*, 2018). As operações de lavagem e limpeza consistem no enxágue de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite e outras impurezas, e na lavagem de pisos, que podem gerar de 50 a 95% do volume total de efluentes (DAUFIN *et al.*, 2001).

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

Para atender tais exigências, as indústrias normalmente fazem uso de sistemas de tratamento tradicionais, os quais frequentemente combinam processo físico ou físico-químico, associado ao tratamento biológico. No entanto, tais processos, no que se refere ao tratamento de efluentes de laticínios apresentam algumas limitações, tais como: baixa eficiência na remoção de gordura e compostos orgânicos solúveis, custos com reagentes (corretores de pH, polieletrólitos e outros agentes floculantes), questões estruturais, como amplos espaços físicos, etc. Além disto, os tratamentos químicos podem induzir a uma poluição secundária vinculada aos aditivos químicos adicionados, os quais podem contaminar a água tratada (DEMIREL *et al.*, 2005).

Neste contexto, visando sanar tais limitações, a eletrocoagulação tem sido reavaliada como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes (ILHAN *et al.*, 2008; BORBA *et al.*, 2010).

No que tange ao tratamento de efluentes de laticínios diferentes sistemas eletroquímicos foram avaliados, tanto em modo batelada (SENGIL; OZACAR, 2006, TCHAMANGO *et al.*, 2010; KUSHWAHA *et al.*, 2010) quanto em fluxo

continuo (BENZAZZI, 2013), ambos empregando eletrodos de alumínio. Benazzi (2013) relatou a dificuldade em obter, após o processo eletroquímico, um efluente que se atende a legislação vigente. Outra peculiaridade em relação ao alumínio está relacionada ao descarte do lodo gerado empregando este elemento como floculante, o qual normalmente apresenta em sua composição um elevado teor de alumínio. Este elevado teor de alumínio limita seu descarte, principalmente quando o objetivo seria como recondicionador de solo agrícola.

Além disto, o lodo gerado quando do emprego do ferro como coagulante não apresenta nenhuma restrição, em relação ao teor de ferro presente, para seu descarte em solo agrícola, uma vez que o próprio solo é um óxido de ferro (HANSEL et al., 2016). No solo os óxidos de ferro estão relacionados à adsorção metais pesados no solo, muitos destes empregados como micronutrientes em adubos foliares, bem como na fixação do fósforo nos solos, evitando assim uma rápida lixiviação dos mesmos (SPADOTTO; GOMES, 2019).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi investigar a aplicação do processo de coagulação química tradicional, empregando como coagulante o cloreto férrico, e a eletrocoagulação, empregando eletrodos de ferro, no tratamento de um efluente sintético similar ao de um laticínio.

Foram desenvolvidos experimentos com o intuito de proporcionar um estudo comparativo empregando diferentes metodologias, as quais foram empregadas, posteriormente, como atividades práticas nas disciplinas de Engenharia Ambiental e Química Ambiental II dos cursos de Engenharia Mecânica e Química Industrial, respectivamente.

É de conhecimento dos professores das áreas das Ciências Exatas e Engenharias que o ensino centrado nos conceitos científicos, sem incluir situações reais, torna-se pouco motivador para o acadêmico. Nesse sentido, a atividade experimental no ensino é uma importante ferramenta pedagógica, apropriada para despertar o interesse dos acadêmicos, cativá-los para os temas propostos pelos professores e ampliar a capacidade para o aprendizado (GALIAZZI, 2003; IZQUIERDO, 1999).

Neste sentido, metodologias baseadas em aulas experimentais têm auxiliado no processo de aprendizagem por possibilitar que os estudantes relacionem, na prática, ideias e hipóteses aprendidas em sala de aula sobre fenômenos químicos ou tecnológicos e que estão presente em seu cotidiano (GALIAZZI, 2003).

2 Material e métodos

a) Formulação do efluente sintético

Para a obtenção do efluente sintético, foi utilizado uma solução aquosa diluída de leite em pó integral comercial na concentração de 2g.L^{-1} (LEAL et al., 2006). As características nutricionais do leite em pó utilizado são apresentadas na Tabela 1. Para ajustar a condutividade foi empregado é o cloreto de sódio (NaCl), pois eleva a condutividade do meio e não apresenta os efeitos adversos de passivação.

Tabela 1 - Informação nutricional do leite em pó utilizado para a elaboração do efluente sintético utilizado para a realização dos experimentos.

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

Fonte: Conforme descrito na embalagem do produto. **VD não estabelecido.

b) Coagulação química tradicional

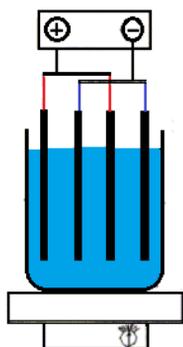
Os ensaios foram realizados empregando 2L do efluente sintético descrito anteriormente. Foram realizados testes independentes, empregando entre 400 e 700 mg.L^{-1} de cloreto férrico (10%) como agente coagulante.

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

c) Eletrocoagulação

Os testes de eletrocoagulação foram realizados em modo batelada. Para tanto, foi utilizado um becker de dois litros com suporte para dois pares de eletrodos de ferro. A dimensão de cada eletrodo de ferro era de 12 x 0,2 x 5 cm, a qual era ligada por fios de cobre envolvidos por uma película plástica, com ajuste de distância entre os eletrodos. O ajuste da distância das paredes laterais e do fundo do becker eram de aproximadamente um centímetro. O sistema era então colocado sobre um agitador magnético, para que o mesmo mantivesse o efluente sobre agitação, com o auxílio de uma barra magnética (peixinho) colocada no interior do becker, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Diagrama esquemático da célula de eletrocoagulação.



Fonte: O autor, 2019.

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

Para fins de comparação entre os dois métodos empregados no presente trabalho, realizou-se a decantação do lodo gerado em cone Imhoff utilizando os melhores parâmetros obtidos. Assim, avaliou-se o conteúdo de ferro, os sólidos sedimentáveis, a quantidade de massa desidratada (método gravimétrico) e o pH.

d) Determinações analíticas

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

e) Cor aparente

A cor aparente é consequência de substâncias dissolvidas presentes na amostra. Para a determinação da cor aparente foi utilizado um colorímetro da marca HACH, (modelo DR870 programa 19) onde o resultado é dado em Pt mg.L⁻¹.

f) Turbidez

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

g) Carbono Orgânico Total (COT)

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

h) Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio utilizado na oxidação química da matéria inorgânica e orgânica presentes nas águas residuais. O método utilizado o colorimétrico em microescala (5220D, APHA, 1992), que emprega como reagentes as soluções padrão de ftalato ácido de potássio, solução ácida (Ag₂SO₄ em H₂SO₄ concentrado) e solução digestora (composta de K₂Cr₂O₇, HgSO₄ e H₂SO₄ diluídos em água). O método consiste na redução do cromo (Cr⁶⁺ a Cr³⁺) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. A digestão das amostras foi conduzida em um termorreator (DRY BLOCK MA 4004, MARCONI) a 150 °C, por 2 horas. Após resfriamento das amostras, as leituras foram realizadas em colorímetro digital

(HACH, DR870) previamente calibrado com soluções padrão de ftalato ácido de potássio. Os resultados foram expressos em mg.L^{-1} .

i) Nitrogênio Total (N_{total})

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

j) pH

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

l) Condutividade

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

m) Concentração de ferro

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

n) Sólidos sedimentáveis

As análises dos teores de sólidos foram realizadas através do método gravimétrico e os resultados expressos em mg.L^{-1} . Foram adicionados 100 mL da amostra em uma cápsula de porcelana e submetida evaporação do líquido em

banho-maria. Após esta evaporação, foi colocada em estufa (MARCONI) à 105 ± 5 °C, até obter massa constante. Os sólidos totais foram obtidos por meio da Equação 1.

$$S = \frac{(P_2 - P_1) \times 100}{V_a} \quad (1)$$

Onde:

P_2 = massa inicial da amostra

P_1 = massa final da amostra

V_a = volume da amostra

3 Resultados e discussão

a) Caracterização do efluente sintético

Para a realização dos ensaios do presente trabalho, foi utilizado o efluente sintético, contendo leite em pó integral na concentração de 2 g.L^{-1} . Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização do efluente sintético, os quais foram empregados como referência para avaliar a eficiência do processo.

Tabela 2 - Caracterização do efluente sintético utilizado para o desenvolvimento dos experimentos.

Efluente Sintético	Parâmetros						
	Cor (Pt mg.L^{-1})	Turbidez (NTU)	COT (mg.L^{-1})	DQO ($\text{O}_2 \text{mg.L}^{-1}$)	N_{total} (mg.L^{-1})	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
	12.700	1.700	1.281	544,7	109,7	7,0	1.500

Fonte: O Autor, 2019.

b) Tratamento convencional

Para a coagulação química convencional utilizou-se 2L do efluente sintético e o coagulante estudado foi o cloreto férrico em solução a 10% (m/v). A otimização desta etapa foi acompanhada utilizando diferentes concentrações do coagulante em função da remoção de DQO, turbidez, Cor, COT, N_{total} e pH, apresentados na Tabela 3.

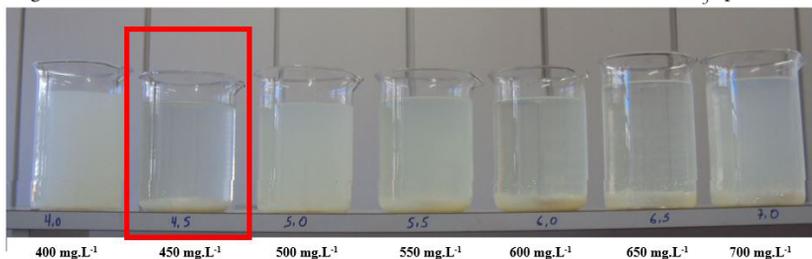
Tabela 3 - Resultados dos parâmetros analisados com a adição do agente coagulante.

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

Fonte: O Autor, 2019. *EB = Efluente Bruto **NTU – Unidades Nefelométricas.

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

Cabe destacar que todas as condições avaliadas apresentaram visualmente uma boa coagulação (Figura 2), com formação de flocos homogêneos e uma rápida decantação (em torno de 10 a 12 min).

Figura 2. Análise visual do tratamento de efluente sintético utilizando FeCl₃ após 1 h de

Fonte: O Autor, 2019.

No entanto, a condição que apresentou visualmente a melhor separação, associada a uma maior limpeza do efluente tratado, foi a conduzida empregando

uma concentração de cloreto férrico de 450 mg.L⁻¹ (Figura 2). Esta tendência pode estar vinculada a formação de flocos mais densos, facilitando a separação dos mesmos da fase líquida.

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

c) Eletrocoagulação em modo batelada

Na eletrocoagulação, a amperagem (A) é uma das principais variáveis que afeta o processo (SENGIL e OZACAR 2006; TCHAMANGO et al., 2010; KUSHWAHA et al., 2010; BENSADOK et al., 2011). Neste contexto como etapa inicial foram avaliadas três condições de amperagem (1, 2 e 3A), fixando-se a distância entre os eletrodos (2 cm), a condutividade (1.500 µScm⁻¹) e o pH inicial de 7. A eficiência do processo, para remoção de DQO, Turbidez, Cor, COT e Nitrogênio foi acompanhada em função do tempo (5, 10, 15, 20, 25 e 30 min), com os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Resultados para os diferentes tempos e amperagem avaliados

Tempo (min)	Parâmetros analisados														
	1A					2A					3A				
	DQO O ₂ mg/L ⁻¹	TUR (NTU)	COR Pmg/L ⁻¹	COT mg/L ⁻¹	N _{TOTAL} mg/L ⁻¹	DQO O ₂ mg/L ⁻¹	TUR (NTU)	COR Pmg/L ⁻¹	COT mg/L ⁻¹	N _{TOTAL} mg/L ⁻¹	DQO O ₂ mg/L ⁻¹	TUR (NTU)	COR Pmg/L ⁻¹	COT mg/L ⁻¹	N _{TOTAL} mg/L ⁻¹
0	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7	5,447	1.700	12.700	1.281	109,7
5	501,3	1.650	12.653	1.227	106,8	154,7	17	405	393,5	17,5	278	34	97	426,7	11,8
	*90,8	*2,9	*0,4	*4,2	*2,6	*97,2	*99,0	*96,8	*69,3	*84,0	*94,9	*98,0	*99,2	*66,7	*89,2
10	311,3	196	1.599	548,3	42,2	121,3	5	39	345,4	8,0	229,7	7	60	359,5	8,4
	*94,3	*88,5	*87,4	*57,2	*61,5	*97,8	*99,6	*99,7	*73,0	*92,3	*95,8	*99,6	*99,5	*69,6	*92,3
15	321,2	56	433,1	440,3	15,4	131,3	6	56	337	7,3	224,7	149	96	391,1	10,3
	*94,1	*96,7	*96,6	*65,6	*86,0	*97,6	*99,6	*99,6	*73,7	*93,3	*95,9	*91,2	*99,2	*69,5	*90,6
20	278,0	79	99,9	409,9	13,1	141,3	4	55	337,9	7,7	218	257	91	371,6	7,7
	*94,9	*95,4	*99,2	*68,0	*88,1	*97,8	*99,8	*99,6	*73,6	*93,0	*96,0	*84,9	*99,3	*71,0	*93,0
25	271,3	20	33,3	442,9	9,4	179,7	16	140	335,5	7,9	231,3	334	72	376,2	8,3
	*95,0	*98,8	*99,7	*65,4	*91,4	*96,7	*99,1	*98,9	*73,8	*92,8	*95,8	*80,4	*99,4	*70,6	*92,4
30	256,5	22	41,1	378,9	9,5	163	11	148	330,7	8,4	229,7	424	47	371,9	8,9
	*95,3	*98,7	*99,7	*70,4	*91,3	*97	*99,4	*98,8	*74,2	*92,3	*95,8	*75,1	*99,6	*71,0	*91,9

Fonte: O Autor, 2019. *Corresponde o percentual (%) de remoção.

Pode-se observar que as três condições empregadas (1, 2 e 3A) apresentaram remoções similares, em tempos reacionais diferentes, para as respostas acompanhadas (DQO, Turbidez, Cor, COT e Nitrogênio). Para o ensaio conduzido com a menor amperagem (1A) observa-se um aumento contínuo da remoção com o tempo, apresentando as maiores remoções com 25 e 30 min reacionais. Com o aumento da amperagem observa-se uma melhora na

eficiência do processo em relação ao tempo, apresentando, com 10 min reacionais, a mesma eficiência observada em 25 min reacionais para 1A. Um efeito positivo da amperagem também foi observado por Borba et al., (2010) no tratamento eletroquímico de efluentes avícolas.

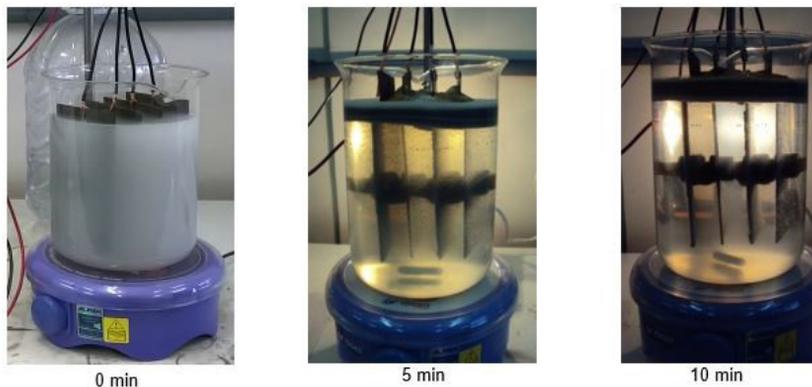
O aumento da amperagem, o qual pode ser obtido mediante o aumento da condutividade do meio, da voltagem ou diminuição da distância entre os eletrodos, aumenta o fluxo de elétrons e com isso as reações redox que ocorrem nos eletrodos (redução no catodo e oxidação no anodo), favorecendo/aumentando a lixiviação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

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

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

A Figura 3 apresenta visualmente o comportamento do sistema reacional em funcionamento para três períodos distintos do tratamento eletroquímico, sendo eles o período inicial e após 5 e 10 min de operação, empregando amperagem de 2A e uma distância entre os eletrodos de 2 cm.

Figura 3 - Análise visual do tratamento de efluente sintético com o processo de eletrocoagulação em reator batelada.



Fonte: O Autor, 2019.

Observa-se visualmente uma remoção progressiva da cor e da turbidez com o tempo operacional, apresentando em 10 min. reacionais um efluente com maior limpidez. Após 10 min, o efluente tratado foi transferido para um cone Imhoff, onde permaneceu em repouso por 1 h para separação das fases (Figura 4). Para fins comparativos, o mesmo procedimento foi conduzido empregando o tratamento convencional.

Figura 4 - Análise visual do tratamento de efluente sintético com eletrocoagulação nas condições de 2A, com distância entre os eletrodos de 2 cm, condutividade de $1.500 \mu\text{Scm}^{-1}$, 10 min reacionais e após uma hora em cone Imhoff.



Fonte: O Autor, 2019.

Pode-se observar que o lodo gerado apresenta coloração escura, característica de lodos provenientes de tratamentos físico-químicos empregando como coagulante íons Fe (III). Considerando os resultados apresentados (Tabela 4), a melhor relação remoção x tempo foi observada para o ensaio conduzido com 2A e 10 min reacionais, condição está reproduzida para fins comparativos com o ensaio convencional, onde foram avaliadas, além da DQO, COT, cor, turbidez e N_{total} , outras respostas, como o teor de ferro solúvel (Tabela 5) e a massa de lodo desidratado (Tabela 6).

Para fins comparativos, a Tabela 5 apresenta os resultados referentes aos parâmetros Cor, Turbidez, COT, DQO, e N_{total} e ferro, obtidos para o efluente tratado pelos métodos convencional com 2L de efluente pH 7 e 450 mg.L^{-1} de FeCl_3 a 10%, e eletrocoagulação com distância entre os eletrodos de 2cm e um tempo de tratamento de 10 min.

Tabela 5 - Eficiências de remoção para os tratamentos convencional utilizando cloreto férrico (10%) e por eletrocoagulação.

Tratamento	Parâmetros analisados										
	COR		Turbidez		COT		DQO		Nitrogênio		Fe
	Pt mg.L ⁻¹	(%)	NTU *	(%)	mg.L ⁻¹	(%)	O ₂ mg.L ⁻¹	(%)	mg.L ⁻¹	(%)	mg.L ⁻¹
EB	12.700	0,0	1.700	0,0	1.281	0,0	5.447	0,0	109,7	0,0	0
(FeCl ₃)	18	99,8	29	98,2	346,6	72,8	1.068	80,3	14,7	86,5	7,7
EC	53	99,7	8	99,2	325	74,8	134,3	97,9	7,8	93,6	6,3

Fonte: o Autor, 2019. *EB = Efluente Bruto **NTU – Unidades Nefelométricas.

Pode-se observar que os dois tratamentos (convencional e eletrocoagulação) apresentaram uma boa eficiência, com remoções similares para a maioria das respostas acompanhadas (cor e turbidez > 98% e COT > 72%). As principais diferenças em termos de eficiência (remoção) foram observadas para as variáveis DQO e Ntotal, sendo que para ambas as variáveis, o tratamento de eletrocoagulação, apresentou remoções superiores a 97% para a DQO e > 93% para Ntotal.

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

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

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

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

Santos et al. (2001) observaram uma diminuição significativa no valor de óleos e graxas e de DQO (> 90%) logo nos primeiros 20 min de eletrólise. Os autores vincularam esta eficiência a densidade de bolhas geradas, tanto no ânodo quanto no cátodo, as quais atuam como facilitadores da flotação das partículas em suspensão, principalmente as oleosas.

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

A Tabela 6 apresenta os resultados de sólidos sedimentáveis, massa desidrata e pH do lodo gerado pelos processos convencional utilizando cloreto férrico e a eletrocoagulação.

Tabela 6 - Valores de sólidos sedimentáveis, massa desidratada e pH do lodo gerado pelos processos convencional utilizando cloreto férrico e a eletrocoagulação.

Tratamento	Parâmetros			
	Sólidos sedimentáveis (mg.L ⁻¹)	Massa desidratada (g)	pH	
			Inicial	Final
EB	0	0,5	7,0	7,0
(FeCl ₃)	210	2,3	7,0	5,2
EC	290	3,0	7,0	7,2

Fonte: O Autor, 2019. *EB = Efluente Bruto

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

Em relação ao pH, observa-se que o único processo que conduziu a uma alteração do pH final em relação ao inicial foi o convencional, apresentando uma

redução de 7,0 para 5,2, no entanto, ainda encontra-se dentro da faixa estabelecida pelo Conama n° 439/11 (BRASIL, 2011), cujos limites são entre 5 e 9, para padrões de lançamento em corpos receptores.

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

Ouassa et al. (2014) estudando a degradação do antibiótico tetraciclina (TC) por eletrocoagulação, relatou o pH inicial da solução apresenta uma região de ótimo entre pH 4 e 10. O autor atribuiu o efeito do pH considerando o equilíbrio da molécula de tetraciclina, a qual possui três constantes de dissociação, sendo elas $pK_{a1}=7,68$, $pK_{a2}=3,30$ e $pK_{a3}=9,69$. Quando o pH fica abaixo de 3,3, a tetraciclina existe como um cátion devido à protonação do grupo dimetilamônio. Em pH entre 3,3 e 7,7 a TC existe como sua forma neutra devido à perda de prótons a partir da porção fenólica dicetona. Ou seja, a eletrocoagulação mostra-se mais eficiente quando as moléculas atacadas possuem seus sítios ativos desprotonados.

Wachter (2014), para a degradação da ciprofloxacina por eletrocoagulação com eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo, encontrou que o melhor pH para a degradação da CIP foi em torno de 10,0. O autor atribuiu os resultados encontrados aos valores de pK_a , uma vez que em pH 10,0 a molécula encontra-se desprotonada e mais susceptível ao ataque dos radicais hidroxilas.

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

d) Aplicações dos experimentos em aulas de Engenharia Ambiental e Química Ambiental

As atividades experimentais aplicadas aos Cursos de Engenharia Mecânica e Química Industrial seguiram as metodologias descritas neste artigo.

Observou-se ao término da aplicação da sequência de experimentos que estas atividades podem ser utilizadas de forma a complementar os conteúdos prévios trabalhados em sala de aula. A experimentação para a resolução de

problemas presentes no cotidiano dos alunos tornou o ensino mais interessante, atrativo e participativo.

Destaca-se, também, a melhora significativa nas discussões dos resultados obtidos nas atividades propostas às quais ficaram evidentes nos relatórios das atividades. Constatou-se um avanço em termos de conhecimento, em especial no que se refere a conceitos e aplicações da eletroquímica e de tratamento de efluentes.

O desenvolvimento das atividades também permitiu abordar conceitos básicos de química como a hidrólise salina, onde a dissociação de um sal, dependendo de sua composição, poderá interferir no pH do meio, proporcionando subsídios para a compreensão, por parte dos acadêmicos, do porquê da alcalinização prévia de efluentes e águas superficiais que serão tratados mediante adição de coagulantes como cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Quando se propõe situações que não sejam a mera reprodução de fenômenos, mais facilmente o estudante desenvolve habilidades cognitivas e investigativas advindas do processo de experimentação (ZANOVELLO *et al.*, 2004).

O estudo demonstrou a importância de desafiar os acadêmicos com problemas reais, preferencialmente do seu cotidiano. Salienta-se que é função do professor motivá-los e ajudá-los a resolver problemas que parecem em um primeiro momento intransponíveis; permitir a cooperação e o trabalho em grupo são também ações fundamentais.

Assim, o uso de atividades experimentais demonstrou ser um importante instrumento para estimular a curiosidade dos acadêmicos, mas para isso é necessário que estes sejam desafiados cognitivamente.

5 Considerações finais

Quando comparado os processos de coagulação convencional utilizando cloreto férrico com a eletrofloculação em modo batelada, os mesmos apresentaram valores similares de remoção de cor, turbidez, COT, N_{total} e DQO. No entanto, a eletrocoagulação apresentou menor teor residual de ferro no efluente tratado.

Os resultados obtidos, além de atenderem à legislação ambiental vigente, também representam uma solução à sustentabilidade hídrica, permitindo a redução do consumo de água potável através do reuso parcial ou total do efluente

tratado, o que autorizaria o licenciamento ambiental do empreendimento nos casos de restrição ao lançamento do efluente gerado nos corpos receptores.

A sequência de atividades experimentais aplicadas aos acadêmicos despertou nos mesmos um forte interesse pelo tema estudado, o qual ficou evidente pela participação significativa durante a execução das atividades e o alto nível das discussões nos relatórios, principalmente pelo fato de que as atividades desenvolvidas buscavam demonstrar, através da experimentação, a resolução de um problema cada vez mais presente no cotidiano, que é o tratamento de efluentes. Outro fator que gerou interesse nas atividades realizadas foi o caráter inovador e motivador. A experimentação pode ser uma estratégia eficiente para a criação de problemas reais que permitam a contextualização e o estímulo de questionamentos de investigação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a URI-Erechim, CNPq, FAPERGS e CAPES pela infraestrutura e suporte financeiro.

Referências

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

APHA, (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York, 1992.

ARSAND, Daniel R.; KUMMERER, Klaus; MARTINS, Ayrton F. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital waste by electrocoagulation. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 351-357, 15 jan. 2013.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.100>

BENAZZI, Toni Luis. **Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios**. Erechim: URI, 2013. Tese de Doutorado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2013.

BENSADOK K.; HANAFI N. El.; LAPICQUE F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. **Desalination**,

v. 280, p. 244-251, 3 out. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.006>

BORBA, Fernando H. et al. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, n. 1, p. 36-47, jan./abr, 2010. doi: 10.4013/ete.2010.61.04

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

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

BUNTNER, D.; SÁNCHEZ, A.; GARRIDO, J.M. Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 475-481, 15 ago. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.043>

MOLLAH, M. Yousuf A. et al. Electrocoagulation (EC) - Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 1 jun. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)

DAUFIN, G. et. al. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. **Food and Bioprocess Processing**, v. 79, n. 2, p. 89-102, jun. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/096030801750286131>

DEMIREL, Burak; YENIGUN, Orhan; ONAY, Turgut T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40 n. 8, p. 2583-2595, jul. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.015>

EMAMJOMEH, Mohammad M.; SIVAKUMAR, Muttucumaru. An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. **Journal of Hazardous Materials**, v.131, p.118-125, 17 abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.030>

SPADOTTO, Cláudio A.; GOMES, Marco A. F. **Agricultura e meio ambiente: Perda de nutrientes**. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_38_210200792814.html. Acesso em: 2 set. 2019.

FERREIRA, Letícia H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. Campinas: Unicamp, 2006. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GALIAZZI, Maria do Carmo. **Educar pela pesquisa: ambiente de formação de professores em ciências**. Ijuí: UNIJUI, 2003.

HANSEL, Fernando D.; OLIVEIRA, Maurício L. Importância dos micronutrientes na cultura da soja no Brasil. **Informações Agrônomicas**, n. 153, mar. 2016.

ILHAN, Fatih; KURT, Ugur; APAYDIN, Omer; GONULLU, M. Talha. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 381-389, 15 jun. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.035>

IZQUIERDO, Merce; et al. Fundamentación y diseño de las prácticas escolares de ciencias experimentales. **Enseñanza de las Ciencias**, v. 17, n. 1, p. 45-60, 1999.

KUSHWAHA, Jai P.; SRIVASTAVA, Vimal C.; MALL, Indra D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 2, p. 198-205, 13 dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.008>

LEAL, Márcia C.M.R.; FREIRE, Denise M.G.; CAMMAROTA, Magali C.; SANT'ANNA JR., Geraldo L. Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 5, p. 1173-1178, maio 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.12.014>

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

OUAISSA, Yasmine A.; CHABANI, Malika; AMRANE, Abdeltif; BENSMAILI, Aicha. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 177-184, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.009>

QASIM, Wael; MANE, A.V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 1-12, dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.005>

SANTOS, I. et al. **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento Centro Politécnico), 2001.

SENGIL, I. Ayhan; OZACAR, Mahmut. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. **Journal Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1197-1205, 21 set. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.009>

SILVA, Roselir R.; SIQUEIRA, Eduardo Q.; NOGUEIRA, Ina S. Impactos ambientais de efluentes de laticínios em curso d'água na bacia do Rio Pomba. **Eng Sanit Ambient**, v. 23, n. 2, p. 217-228, mar/abr 2018. DOI: 10.1590/S1413-41522018138062

TCHAMANGO, Serge; NANSEU-NJIKI, Charles P.; NGAMENI, Emmanuel; HADJIEV, Dimiter; DARCHEN, André. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 947-952, 15 jan. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.026>

TRESVISAN, Thales S. **Coagulante Tanfloc SG como alternativa ao uso de coagulantes químicos no tratamento de água na ETA Cafezal**. Curitiba: UTFPR, 2012. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

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

ZANOVELLO, Regiane; HORBACH, Roberta K.; LIMA, Fernanda O.; SIQUEIRA, André B. Reforçando práticas pedagógicas experimentais a partir da revitalização de um laboratório de ciências. **Contexto & Educação**, n. 94, p. 57-75, set./dez. 2014.