II-045 – APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE SUCO DE GOIABA

Gilmar dos Santos[(1)]
Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Sergipe. Mestrando em Engenharia e Ciências Ambientais no PPGECIA/UFS.
Joel Alonso Palomino Romero[(2)]
Engenheiro Químico pela Univesidad Nacional de San Agustin. Mestre em Química pela Universidade de São Paulo. Doutor em Química pela Universidade de São Paulo. Professor Efetivo do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe.

Endereço[(1)]**:** Rua Virgílio Ferreira dos Santos, 215 – Colônia Treze - Lagarto - SE - CEP: 49400-000 - Brasil - Tel: (79) 3194-6600 - e-mail: eng.gilmardossantos@gmail.com

RESUMO

Dentre os processos não usuais de tratamento de efluentes pode-se citar a eletroflotação (EF) e a eletrocoagulação (EC), técnicas eletroquímicas que têm sido foco de uma série de pesquisas nas últimas décadas. O presente trabalho objetivo analisar a performance destas técnicas quando aplicadas ao tratamento de efluentes gerados na produção de suco de goiaba, no que se refere à redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO). O tratamento do efluente foi feito empregando-se eletrodos de alumínio na EC e um cátodo de ferro e um ânodo de dióxido de titânio e dióxido de rutênio na EF. Utilizando-se o efluente em pH próximo ao pH do efluente bruto e densidade de corrente de 4,5 mA/cm^2, variou-se o tempo de tratamento em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Tendo-se em vista a relevância do espaçamento entre eletrodos para os processos eletroquímicos, verificou-se também o comportamento da EC e EF ao serem aplicadas ao efluente utilizando-se dois diferentes valores de tal condição operacional. Observou-se que, inicialmente, o aumento do tempo de tratamento provocou relevante aumento da remoção de DQO do efluente da produção de suco de goiaba. No entanto, tal fenômeno não foi mais observado de forma significativa após 40 minutos. Ao utilizar este tempo de tratamento, removeu-se 24% e 41% da DQO do efluente, quando aplicando EF e EC, respectivamente. Também se avaliou a remoção de turbidez propiciada pelo tratamento eletroquímico. Nas mencionadas condições, reduziu-se a turbidez em 74%, ao se aplicar EC, e em 46%, ao se utilizar EF. Os tratamentos eletroquímicos também alteraram o pH do efluente, sendo notável a variação provocada pela EC. A mudança de pH, em conjunto com outros fatores, provocou a variação da condutividade do efluente durante o tratamento eletroquímico. Os resultados obtidos neste trabalho indicam a necessidade de otimização da EC e EF quando aplicadas ao efluente estudado, tendo-se em vista que as remoções de DQO alcançadas são insuficientes para que se possa fazer um descarte seguro do mesmo. Sugere-se, além disso, a utilização de tais processos eletroquímicos em conjunto com outras técnicas, visando-se ao aumento da eficiência global do tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Eletroflotação, Eletrocoagulação, Efluente Industrial, Remoção de DQO.

INTRODUÇÃO

As indústrias do ramo de alimentos e bebidas fazem uso de grandes quantidades de água em seus processos, e, consequentemente, geram grandes volumes de efluentes, tipicamente marcados pelas altas cargas orgânicas (ALVAREZ et al., 2011). A fim de evitar a degradação dos corpos hídricos receptores, torna-se necessário o tratamento de tais efluentes, de forma a adequar as características dos mesmos aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação e tidos como seguros. Com este propósito, pode-se empregar uma grande variedade de técnicas, baseadas em princípios físicos, químicos ou biológicos, sendo sua escolha influenciada por fatores como as características do efluente a ser tratado e a eficiência de remoção de poluentes desejada. Dentre as alternativas de tratamento mais compactas e com baixo tempo de detenção hidráulica estão a eletrocoagulação (EC) e a eletroflotação (EF), técnicas físico-químicas baseadas no princípio da eletrólise.

A EF, como sugerido pelo próprio nome, consiste em um processo de flotação no qual bolhas são geradas eletroliticamente. De acordo com Wang et al. (2010), oxigênio e hidrogênio são liberados na forma gasosa no

ânodo e no cátodo, respectivamente, da célula eletrolítica a partir da eletrólise da água. As equações 1 e 2 apresentam as reações de formação desses gases. As bolhas ascendem para a superfície do reator e carreiam contaminantes presentes no meio, a exemplo de pequenas partículas sólidas e gotículas de óleo. Comninellis e Chen (2010) afirmam que o tamanho das bolhas produzidas eletroliticamente é uma das características mais favoráveis desta técnica. Embora varie a depender do pH, do material dos eletrodos e da densidade de corrente, o diâmetro das bolhas obtidas na EF é geralmente menor que o obtido por outros métodos de flotação, o que representa maiores eficiências de remoção de contaminantes. Kyzas e Matis (2016) citam como outras vantagens apresentadas pela eletroflotação a mínima turbulência durante a geração de bolhas, as condições operacionais de fácil controle e a utilização de equipamento seguro.

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 \uparrow + 4e^- \quad \text{equação 1}$$

$$4e^- + 4H_2O \rightarrow 2H_2 \uparrow + 4OH^- \quad \text{equação 2}$$

A EC, por outro lado, se caracteriza pela liberação de íons metálicos a partir da dissolução do ânodo da célula eletrolítica. Estes íons passam posteriormente por hidrólise, se convertendo em agentes coagulantes que proporcionam o agrupamento das partículas de poluentes presentes no meio (COMNINELLIS e CHEN, 2010). Os flocos de contaminantes são então levados até a superfície do reator pelas bolhas geradas eletroliticamente, ou precipitam por conta da ação da gravidade. Neste processo usualmente são empregados ânodos de ferro ou de alumínio, os quais apresentam comprovada eficiência em uma série de aplicações.

De acordo com Sahu et al. (2014), na EC, além da produção de oxigênio e hidrogênio, as reações apresentadas pelas equações 3 e 4 ocorrem no ânodo e no cátodo, respectivamente, sendo que M representa o material do qual é formado o ânodo.

$$M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}^{n+} + ne^- \quad \text{equação 3}$$

$$M_{(aq)}^{n+} + ne^- \rightarrow M_{(s)} \quad \text{equação 4}$$

Ambos os processos citados sofrem influência de uma série de fatores, podendo-se destacar o pH do meio, a densidade de corrente empregada, o tempo de tratamento, o material dos eletrodos, a condutividade do líquido tratado e o espaçamento e arranjo dos eletrodos.

Tendo em vista as vantagens oferecidas pelas técnicas eletroquímicas mencionadas, objetivou-se, no presente trabalho, avaliar a eficiência dos mesmos quando aplicados ao tratamento de efluente da produção de suco de goiaba. Apresentando, caracteristicamente, altas cargas orgânicas, este efluente foi escolhido como foco de estudo neste trabalho a fim de se analisar a eficiência dos tratamentos eletroquímicos na remoção deste parâmetro.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado em uma indústria de sucos e polpas do estado de Sergipe, sendo o mesmo gerado majoritariamente pelas operações de limpeza envolvidas no processo de fabricação dos mencionados produtos. Dentre estas operações pode-se citar a lavagem das frutas a serem processadas, lavagem de equipamentos (extratores e tanques) e limpeza do piso da fábrica.

A célula eletrolítica utilizada como reator para o tratamento eletroquímico do efluente era constituída por um béquer de 600 ml e dois eletrodos retangulares. De acordo com o processo a ser analisado, duas diferentes combinações de eletrodos eram empregadas: no caso da EF utilizou-se um ânodo com base de titânio revestido por uma camada de dióxido de titânio e dióxido de rutênio e um cátodo de ferro; já para o tratamento por EC, fez-se uso de eletrodos de alumínio.

Durante os ensaios, os eletrodos eram conectados a uma fonte de corrente contínua do modelo ITFA 5000, responsável por fornecer a corrente elétrica necessária para a ocorrência dos processos eletroquímicos. A cada ensaio, 400 ml do efluente eram colocados no reator, à temperatura ambiente, e submetidos à passagem de uma

corrente elétrica, a qual era fixada tendo-se em vista a densidade de corrente desejada. Após o período definido para cada ensaio, recolhia-se uma amostra de efluente tratado da região central do reator.

Os eletrodos utilizados eram, periodicamente, colocados em solução contendo cloreto de sódio, a fim de diminuir a ocorrência do fenômeno de passivação, o qual traz efeitos negativos para a eficiência dos processos eletroquímicos (KUOKKANEN et al, 2013; MOUSSA et al., 2017). Neste caso, os eletrodos eram submetidos a uma densidade de corrente de 4,5 mA/cm^2 por 15 minutos.

O pH das amostras foi determinado utilizando-se um eletrodo HI 11310, acoplado a um medidor do tipo Hanna Edge. A turbidez, por sua vez, foi determinada com um medidor multiparâmetro modelo Hach DR 890. Já para a determinação da condutividade, utilizou-se um equipamento multiparâmetro de bancada da marca AZ modelo 86505. A DQO foi quantificada pelo método do refluxo fechado colorimétrico e a concentração de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) foi determinada por metodologia descrita em normas pertinentes. Já a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi verificada a partir da mensuração da concentração de oxigênio dissolvido antes e depois de um período de 5 dias.

A fim de avaliar a eficiência da EF e EC quando aplicadas ao tratamento do mencionado efluente, realizou-se uma série de ensaios, fazendo-se a variação do tempo de eletrólise e utilizando-se condições estabelecidas tendo como base a literatura especializada, as limitações do equipamento e as condições do efluente bruto. O efluente, em todos os ensaios, foi tratado com pH inicial de 4,5, valor próximo ao pH do efluente bruto. Tal valor se encontra na faixa que, de acordo com Chen et al. (2000), é ideal para a EC com ânodo de alumínio. A densidade de corrente utilizada foi de 4,5 mA/cm^2, valor este escolhido tendo-se em vista as limitações da fonte de alimentação utilizada e a condutividade do efluente, a qual foi constatada como sendo relativamente baixa.

Também se verificou o efeito da mudança do espaçamento entre eletrodos sobre a eficiência dos tratamentos eletroquímicos. Esta condição operacional tem grande influência no consumo elétrico por conta da queda ôhmica, fenômeno que, como explicado por Sahu e Chaudhari (2015), é uma queda de potencial por conta da resistência da solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características do efluente utilizado neste trabalho são apresentadas na Tabela 1. Observa-se que os valores encontrados se enquadram nas características típicas de efluentes gerados pelas indústrias produtoras de sucos de frutas. A DQO está na faixa indicada por Puchlik e Struk-Solowska (2017), entre 1.030 e 5.630 mg/L, e o pH é próximo de valores medidos por Can (2014) e El-Kamah et al. (2010), sendo estes de 4,1 e 5,4, respectivamente. Observa-se que os sólidos presentes no efluente são majoritariamente compostos por material volátil, o que indica que a maior parte dos mesmos têm natureza orgânica. Por outro lado, percebe-se que a faixa de valores de DQO é consideravelmente mais alta que a de DBO, o que, de acordo com Von Sperling (2005), sugere que o efluente estudado não é facilmente biodegradável.

Os resultados obtidos ao se variar o tempo de tratamento de 10 a 60 minutos são mostrados na Figura 1. A partir desta imagem, é possível observar que as eficiências de remoção de DQO alcançadas após 40 minutos são bem próximas. Assim, definiu-se que o tempo ideal de tratamento, tanto para o caso da EC quanto para o caso da EF, nas condições mencionadas, é de 40 minutos. Com esta duração, o tratamento reduziu em 24% e 41% a DQO do efluente, no caso da EF e EC, respectivamente. O aumento do tempo não provocou efeitos significativos nos resultados alcançados, só acarretando, desta forma, no aumento do consumo elétrico e, consequentemente, do custo operacional do tratamento.

Tendo em vista que a distância entre os eletrodos também influencia nos processos eletroquímicos, foram testados os espaçamentos de 1,0 cm e 1,5 cm. Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos nos testes, nos quais tratou-se o efluente com pH inicial em torno de 4,5, por 40 minutos e aplicando-se uma densidade de corrente de 4,5 mA/cm^2.

Tabela 1: Características do Efluente.

PARÂMETROS	VALOR	UNIDADE
pH	4,79 – 5,07	---------- -
Turbidez	119,00 – 201,00	NTU
Condutividade	367,20 – 380,3	µS/cm
DQO	3.485,72 – 5.487,54	mg/L
DBO_5	460,00 – 854,00	mg/L
ST	760,00 – 1823,00	mg/L
SV	713,00 – 1560,00	mg/L
SF	47,00 – 263,00	mg/L
SST	70,00 - 472,00	mg/L

Embora eficiências semelhantes tenham sido obtidas em ambos os casos, observou-se que a tensão média necessária para se alcançar a corrente desejada era maior quando se utilizando o maior espaçamento. Este resultado era algo já esperado, uma vez que, como mencionado anteriormente, o aumento da distância entre eletrodos intensifica o fenômeno de queda ôhmica, levando ao aumento do consumo elétrico.

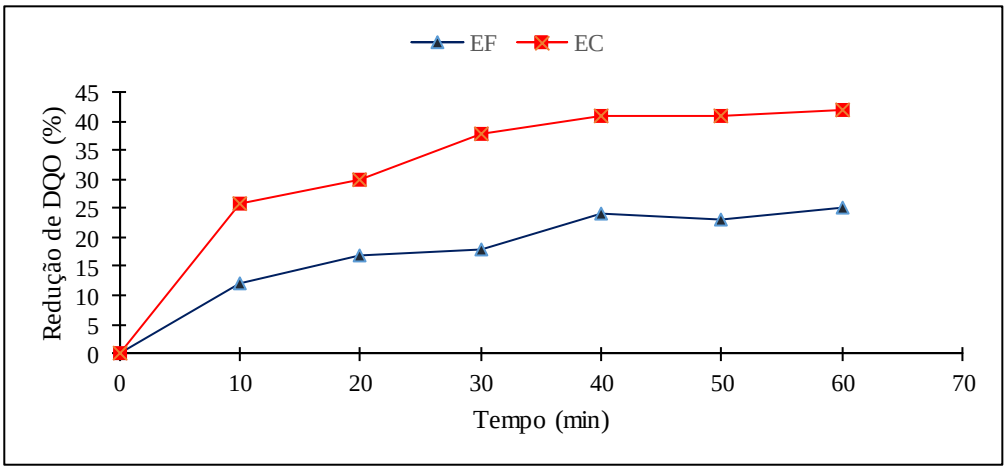

Figura 1: Influência do tempo sobre a EC e a EF.

Como pode-se observar pelos resultados apresentados nas Figuras 1 e 2, as maiores remoções de DQO foram obtidas ao aplicar-se a EC para tratar o efluente. Esta ocorrência já era prevista, uma vez que neste processo ocorre a geração de coagulantes, que desestabilizam as partículas coloidais, favorecendo sua remoção. De acordo com Mollah et al. (2001), no caso de ânodos de alumínio, a dissolução eletrolítica produz espécies catiônicas monoméricas que passam por reações que conduzem à formação de $Al(OH)_3$. Hakizimana et al. (2017) comentam que os flocos de $Al(OH)_3$ gerados têm grandes áreas superficiais, característica que favorece a rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e a captura de partículas coloidais. A EF, por outro lado, remove apenas os sólidos em suspensão, não tendo influência relevante, desta forma, sobre a parte da DQO que se encontra dissolvida no efluente.

A eficiência de remoção de DQO obtida neste trabalho foi maior que a obtida por Drogui et al. (2008), que aplicou a EC no tratamento de uma série de efluentes agroindustriais e, no caso de efluente da indústria de sucos, obteve remoção de 19,9% deste parâmetro, ao usar eletrodos de alumínio, densidade de corrente 4,5

mA/cm^2 e 90 minutos de tempo de tratamento. Em outros dois trabalhos, no entanto, resultados melhores foram obtidos: Can (2014) alcançou eficiência de remoção de DQO de 49,1% e Akbay et al. (2018) de 66%.

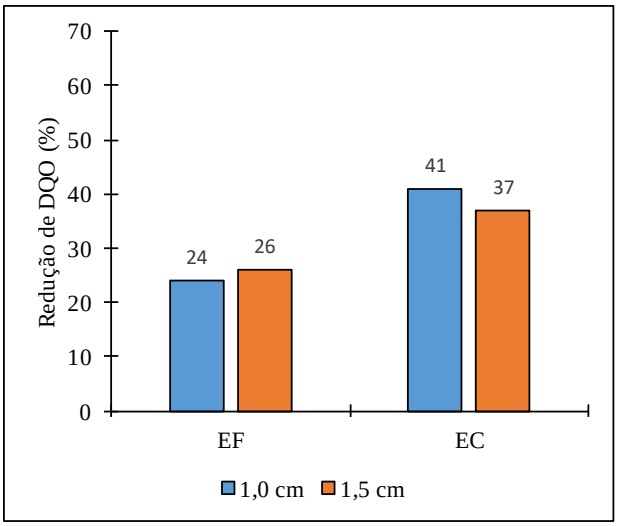

Figura 2: Remoções de DQO obtidas ao se utilizar diferentes espaçamentos entre eletrodos.

A turbidez, de forma semelhante, foi removida de forma mais satisfatória pela EC. Esta técnica eletroquímica removeu 74% da turbidez do efluente, enquanto a EF removeu apenas 46%, quando tratando o efluente por 40 minutos, com densidade de corrente de 4,5 mA/cm^2 e pH inicial em torno de 4,5. Na Figura 3 é possível observar o aspecto do efluente bruto e de amostras de efluente tratado por EC e por EF, sendo perceptível a maior clarificação alcançada pelo processo de eletrocoagulação.

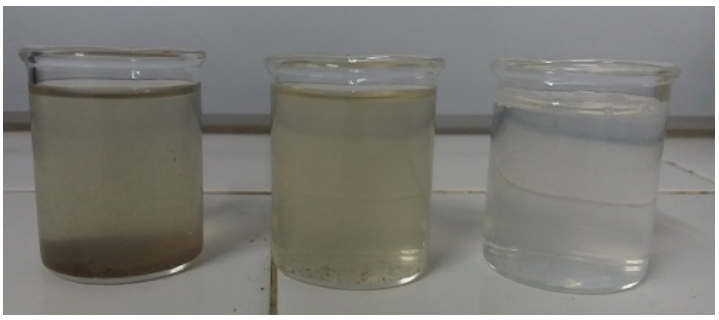

Figura 3: Efluente bruto (esquerda), efluente tratado por EF (centro) e efluente tratado por EC (direita).

Outro ponto bastante notável ao se comparar os dois processos eletroquímicos empregados é o pH final do efluente tratado. Quando empregando as condições anteriormente mencionadas, o pH do efluente aumentou em 49% no caso da EC e em apenas 5% no caso da EF. O aumento deste parâmetro, em especial no caso da EC, concorda com resultados obtidos em trabalhos anteriores.

De acordo com Wang et al. (2007), efluentes ácidos, a exemplo do estudado neste trabalho, tendem a apresentar um aumento no pH ao serem submetidos ao processo de EC. Comninellis e Chen (2010) explicam que este fato está ligado à geração de H_2, a qual aumenta a concentração de OH^-. Estes autores também comentam que, em condições ácidas, pode haver a liberação de CO_2 dissolvido no efluente, por conta da geração de H_2 e O_2. Esta ocorrência, assim como reações envolvendo compostos de alumínio nas quais há consumo de íons H^+, contribui para o aumento do pH do meio. Este aumento de pH, aliás, pode ser visto, em certos casos, como uma vantagem do processo. Aplicando-se a EC como um pré-tratamento pode-se, além de se promover a remoção de parte da carga poluente, ajustar o pH de efluentes muito ácidos, tornando-os mais adequados para etapas posteriores de tratamento biológico.

No que se refere à tensão aplicada ao sistema, pode-se observar que tal parâmetro, a fim de que a densidade de corrente fosse mantida constante, sofria pouca variação durante o processo de EF, diferentemente do que ocorria durante a EC, na qual a tensão constantemente era ajustada automaticamente pela fonte de alimentação. Esta tendência é exemplificada na Figura 4, a qual apresenta o comportamento da tensão ao longo do tempo no caso do tratamento do efluente com pH inicial em torno de 4,5 e submetido a uma densidade de corrente de 4,5 mA/cm^2 por 40 minutos.

Esta flutuação do valor da tensão aplicada ao sistema está ligada à variação de condutividade do meio ao longo do tratamento. Esta ocorrência pode ser relacionada à alteração da quantidade de compostos iônicos disponíveis para o transporte de cargas, bem como à mudança do pH do meio. Observou-se também, em especial no caso da EC, a formação de flocos de matéria orgânica entre os eletrodos, o que pode ter contribuído para o aumento da resistência do meio.

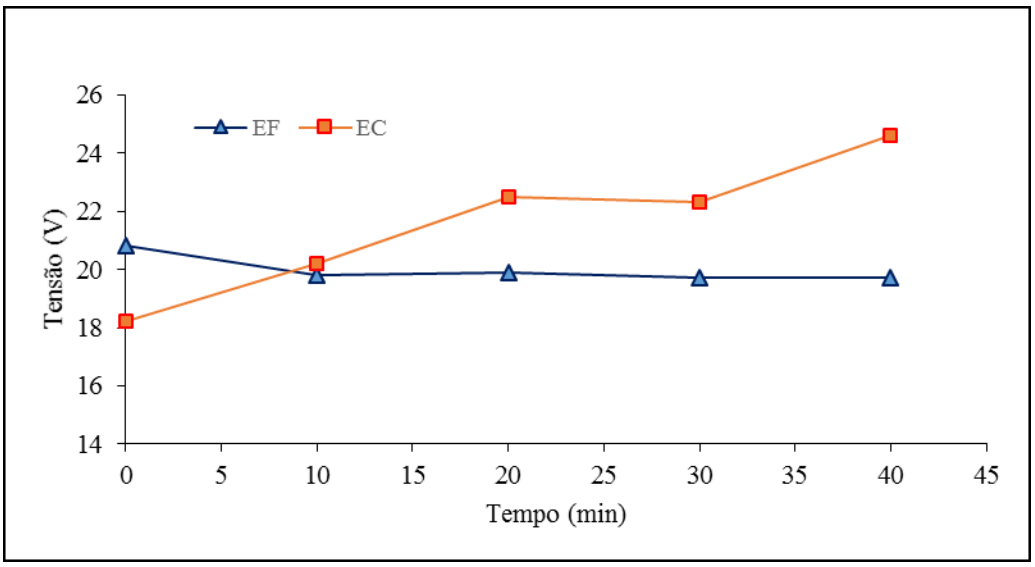

Figura 4: Variação da tensão durante a EC e a EF.

CONCLUSÕES

A partir deste trabalho foi possível verificar, ainda que de forma preliminar, o efeito dos tratamentos eletroquímicos EF e EC quando aplicados a um efluente marcado pela alta carga orgânica. Observou-se que a partir da EC é possível remover em torno de 41% da DQO presente no efluente, resultado mais satisfatório que aquele obtido ao se aplicar a EF. A remoção de turbidez alcançada ao se utilizar a primeira técnica mencionada também foi mais elevada, chegando a 74%.

Embora estes resultados indiquem que posteriores tratamentos ainda sejam necessários para que o efluente possa ser descartado, ou até mesmo reusado, de forma segura, observa-se a potencialidade das técnicas eletroquímicas, em especial pelo baixo tempo de detenção hidráulica demandado e por serem técnicas compactas. Recomenda-se, desta forma, o estudo da aplicação destas técnicas de forma combinada a outros processos já comumente empregados no tratamento deste tipo de efluente.

Além disto, enfatiza-se que os resultados obtidos no presente trabalho, possivelmente, não são aqueles considerados ótimos. Desta forma, pesquisas buscando a otimização das condições operacionais destes processos, quando aplicados a este tipo de efluente, podem resultar em maiores eficiências e na diminuição dos custos operacionais, associados especialmente ao consumo elétrico demandado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKBAY, H. E. G.; AKARASU, C.; KUMBUR, H. *Treatment of fruit juice concentrate wastewater by electrocoagulation: Optimization of COD removal. International Advanced Researches and Engineering Journal*, v. 2, n. 1, p. 53-57, abr. 2018.
2. ÁLVAREZ, P., POCOSTALES, J.P., BELTRÁN, F.J. *Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. Journal of Hazardous Materials*, v.185, p.776–783, jan. 2011.
3. CAN, O. T. *COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation, eletrocoagulation and electro-Fenton processes. Desalination and Water Treatment*, v.52, p.65-73, abr. 2014.
4. CHEN, G., CHEN, X., YUE, P.L. *Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater. Journal of Environmental Engineering*, v.126, p.858-863, set. 2000.
5. COMNINELLIS, C., CHEN, G. (Ed.). Electrochemistry for the Environment. New York: Springer, 2010.
6. DROGUI, P., ASSELIN, M., BRAR, S.K., BENMOUSSA, H., BLAIS, J.F. *Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. Separation and Purification Technology*, v.61, p.301–310, jul. 2008.
7. EL-KAMAH, H., TAWHIK, A., MAHMOUD, M., ABDEL-HALIM, H. *Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic system. Desalinantion*, v.253, p.158-163, abr. 2010.
8. HAKIZIMANA, N., GOURICH, B., CHAFI, M., STIRIBA, Y., CHISTOPHE, V., DROGUI, P., NAJA, J. *Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. Desalination*, v.404, p.1-21, fev. 2017.
9. 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, mai. 2013.
10. KYZAS, G.Z.; MATIS, K.A. *Electroflotation process: A review. Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 657–664, 2016.
11. MOLLAH, M.Y., SCHENNACH, R., PARGA, J.R., COCKE, D.L. *Electrocoagulation (EC)--Science and Applications. Journal of Hazardous Materials*, v.84, p.29–41, jun. 2001.
12. MOUSSA, D.T., EL-NAAS, M.H., NASSER, M., AL-MARRI, M.J. *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. Journal of Environmental Management*, v.186, p.24–41, jan. 2017.
13. PUCHLIK, M., STRUK-SOKOLOWSKA, J. *Comparison of the composition of wastewater from fruit and vegetables as well as dairy wastewater. EDP Sciences*, v.17, p.77, mai. 2017.
14. SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P.K. *Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 2397–2413, 2014.
15. SAHU, O.P., CHAUDHARI, P.K. *Electrochemical treatment of sugar industry wastewater: COD and color removal. Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.739, p.122–129, fev. 2015.
16. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p.
17. WANG, L.K., HUNG, Y.T, SHAMMAS, N.K. (Ed.). Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Humana Press, 2007.
18. WANG, L.K., SHAMMAS, N.K, SELKE, W.A., AULENBACH, D.B. (Ed.). Flotation technology. Humana Press, 2010.