

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGE**

ATILA BRIZOLA RIBAS

**AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO COMO TRATAMENTO DE
EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO
DE MILHO, COM ÊNFASE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO**

TESE

CURITIBA

2020

ATILA BRIZOLA RIBAS

**AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO COMO TRATAMENTO DE
EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO
DE MILHO, COM ÊNFASE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil (Área de concentração: Meio Ambiente. Linha de pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos).

Orientador: Prof. Dr. Flavio Bentes Freire
Coorientador: Prof. Dra. Cristina Benincá

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Ribas, Atila Brizola

Avaliação da eletrocoagulação como tratamento de efluente proveniente de indústria de processamento de milho, com ênfase na remoção de fósforo [recurso eletrônico] / Atila Brizola Ribas. -- 2020.

1 arquivo texto (143 f.): PDF; 4,71 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 18 ago. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 123-139.

1. Engenharia civil - Teses. 2. Eletroquímica. 3. Flotação. 4. Eletrocoagulação. I. Freire, Flávio Bentes, orient. II. Benincá, Cristina coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 624

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira



TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº 18

A Tese de Doutorado intitulada: **AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO COMO TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE MILHO, COM ÊNFASE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Atila Brizola Ribas**, no dia 16 de julho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração: Meio Ambiente, linha de pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Flavio Bentes Freire - Presidente - UTFPR

Profª. Drª. Regina Mambeli Barros - UNIFEI

Prof. Dr. Vinicius Masquetti da Conceição - UERJ

Profª. Drª. Jóice Cristini Kuritza - UTFPR

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 16 de julho de 2020.

À minha família, pelo incessante e incondicional apoio.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por iluminar meu caminho e guiar meus passos, dando-me tranquilidade para seguir com meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Continuo, agradecendo à minha família, que jamais me privaram dos meus sonhos e sempre empunharam força às minhas batalhas, que não foram poucas.

Agradeço meus pais Sebastião e Luci, por todo amor, força, incentivo e puxões de orelha despendidos a mim.

Agradeço meu irmão Alan, pela paciência, carinho e parceria em todo tempo que dividimos apartamento. Ainda, agradeço minha cunhada Isabely, por toda paciência para aturar um doutorando impaciente.

Agradeço à minha avó Rose, pelas orações incansáveis e ao meu tio Luiz Henrique por alegrar meu dia sempre que está presente.

Agradeço à minha segunda família, Secco e Rosário, por me abrigar durante a pandemia, me cuidando e amando como um filho.

Agradeço muito o Prof. Dr. Flavio Bentes Freite. Resumí-lo a orientador é muito pouco, pois tenho certeza que ele sente a importância que teve em minha vida, não só na condução do trabalho, mas também como conselheiro para assuntos de trabalho e da vida.

Agradeço à minha co-orientadora Prof. Dra. Cristina Benincá. Em seu profundo conhecimento do tema iluminou minhas ideias para atingir os resultados que por hora estavam nebulosos.

Agradeço ao Laboratório de Saneamento da UTFPR, em sua gestão a Prof. Dra. Karina Q. Carvalho, por todo suporte ao desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente, agradeço à minha parceira e fiel companheira Cristine, que esteve ao meu lado me incentivando, apoiando e aliviando o peso do fardo. Sou grato por tanto amor, carinho e pela presença incansável que me apoiou ao longo deste caminho. Você foi, é e sempre será fundamental em minha vida.

“Obrigado Senhor, pelo Seu maravilhoso amor.”
(Davi; Salmos 107:15)

“A mais necessária ciência é esquecer o mal aprendido noutros tempos.”
(Aristóteles)

RESUMO

RIBAS, A. B. **Avaliação da eletrocoagulação como tratamento de efluente proveniente de indústria de processamento de milho, com ênfase na remoção de fósforo**. 2019. 148f. Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Um dos desafios das grandes indústrias é manter a competitividade, aliando desenvolvimento e respeito às diretrizes ambientais. Desta forma, o gerenciamento dos efluentes de forma ambientalmente correta e economicamente viável vem se tornando importante para pesquisas e investimentos de diferentes setores industriais. A aplicação da tecnologia de eletrocoagulação em efluentes da indústria de processamento de milho para remoção de fósforo foi pouco explorada em pesquisas até o momento, o que justifica a importância deste trabalho. Esta pesquisa teve por objetivo a investigação do tratamento por eletrocoagulação de águas residuárias de uma indústria de processamento de milho. Os experimentos foram realizados em um reator cilíndrico em batelada com seis eletrodos de alumínio e ferro em modo monopolar, dispostos em série e conectados a uma fonte de energia CC. 500 mL de efluente bruto com pH inicial de 5,3 e efluente secundário com pH de 7,3 foi tratado em temperatura ambiente e pressão atmosférica por 60 min. Os efeitos do potencial (6, 9 e 12 V) e da adição de eletrólitos (0,5 e 1,0 g/L) foram explorados em relação às eficiências de remoção de fósforo, turbidez e DQO. Utilizando eletrodos de alumínio para tratamento com efluente bruto, a remoção de fósforo atingiu 99,7%, enquanto turbidez e DQO atingiram 99,4% e 29,8%, respectivamente. Com a utilização de eletrodos de ferro para efluente bruto a remoção de fósforo, turbidez e DQO chegou a 99,0%, 91,8% e 27,5%, respectivamente. Para tratamento com efluente secundário e eletrodos de alumínio a remoção de fósforo, turbidez e DQO atingiu 98,7%, 95,2% e 30,8%, respectivamente. Utilizando eletrodos de ferro, para efluente secundário, a remoção para fósforo, turbidez e DQO chegou a 96,0%, 80,9% e 26,9%, respectivamente. O custo para operação do sistema proposto (utilizando eletrodos de ferro e densidade de corrente de 5,8 mA/cm²) atingiu valor de 0,43 R\$/m³, totalizando o custo operacional diário de R\$ 2.607,85, equivalente à 6,6% do custo operacional total da ETE estudada. Estes resultados indicam que, nas condições operacionais estudadas, a eletrocoagulação deste efluente específico pode constituir uma alternativa viável para a remoção de fósforo e turbidez como tratamento terciário.

Palavras-chave: Tratamento eletroquímico. Tratamento de efluentes. Eletrocoagulação. Eletroflotação.

ABSTRACT

RIBAS, A. B. **Evaluation of electrocoagulation as treatment of wastewater from the corn processing industry, with emphasis in the phosphorus removal**. 2019. 148f. Doctoral thesis, Civil Engineering Post Graduation Program - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

One of the challenges of large industries is to maintain competitiveness, combining development and respect for environmental guidelines. Thus, the management of effluents in an environmentally correct and economically viable way has become important for research and investments in different industrial sectors. The application of electrocoagulation technology in effluents from the corn processing industry to remove phosphorus has been little explored in research so far, which justifies the importance of this work. This research aimed to investigate the treatment by electrocoagulation of wastewater from a corn processing industry. The experiments were carried out in a batch cylindrical reactor with six monopolar aluminum and iron electrodes, arranged in series and connected to a DC power source. 500 mL of raw effluent with an initial pH of 5,3 and secondary effluent with a pH of 7,3 was treated at room temperature and atmospheric pressure for 60 min. The effects of the potential (6, 9 and 12 V) and the addition of electrolytes (0,5 and 1,0 g / L) were explored in relation to the efficiency of phosphorus removal, turbidity and COD. Using aluminum electrodes for treatment with raw effluent, phosphorus removal reached 99,7%, while turbidity and COD reached 99,4% and 29,8%, respectively. With the use of iron electrodes for raw effluent, the removal of phosphorus, turbidity and COD reached 99,0%, 91,8% and 27,5%, respectively. For treatment with secondary effluent and aluminum electrodes, the removal of phosphorus, turbidity and COD reached 98,7%, 95,2% and 30,8%, respectively. Using iron electrodes, for secondary effluent, the removal for phosphorus, turbidity and COD reached 96,0%, 80,9% and 26,9%, respectively. The cost for operating the proposed system (using iron electrodes and a current density of 5.8 mA/cm²) reached a value of 0,43 R \$ / m³, totaling the daily operating cost of R\$ 2.607,85, equivalent to 6,6% of the total operating cost of the studied ETE. These results indicate that, under the studied operational conditions, the electrocoagulation of this specific effluent can be a viable alternative for the removal of phosphorus and turbidity as a tertiary treatment.

Keywords: Electrochemical treatment. Wastewater treatment. Electrocoagulation. Electroflotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Volume de exportação de milho - toneladas	26
Figura 2 – Composição básica do grão de milho	27
Figura 3 – Fluxograma do método de moagem úmida para produção de amido de milho.....	28
Figura 4 - Análise histórica de publicações na área de eletrocoagulação com o termo " <i>Electrocoagulation Wastewater</i> " e " <i>Electrocoagulation Wastewater Phosphorus</i> " ...	36
Figura 5 – Mecanismos que ocorrem no processo eletrocoagulação/ floculação.	39
Figura 6 – Representação dos formatos doseletrodos.....	41
Figura 7 – Eletrodos em diferentes configurações.	43
Figura 8 – Fluxograma da sequência de análises experimentais.....	51
Figura 9 – Esquema da estação de tratamento de efluentes.	55
Figura 10 – Aparato utilizado para os ensaios iniciais de eletrocoagulação.	58
Figura 11 – Fluxo dos ensaios iniciais.....	59
Figura 12 – Amostras coletadas nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos de ensaio utilizando 12V, 1,0 mg/L de NaCl e eletrodos de alumínio.....	71
Figura 13 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).	72
Figura 14 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de NaCl: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).	72
Figura 15 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de NaCl: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).	73
Figura 16 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.....	74
Figura 17 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4. ...	75
Figura 18 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4. ...	75
Figura 19 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.	77
Figura 20 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.	78
Figura 21 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.....	78
Figura 22 – Queda de tensão nos testes de efluente bruto com eletrodos de alumínio, onde: a) Corrente: 119 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 176 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 227	

mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 192 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 290 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 364 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 264 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 409 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 495 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;	80
Figura 23 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.....	81
Figura 24 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4. ...	82
Figura 25 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4. ...	82
Figura 26 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.....	83
Figura 27 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.....	84
Figura 28 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.....	84
Figura 29 – Queda de tensão nos testes de efluente bruto com eletrodos de ferro, onde: a) Corrente: 119 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 176 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 227 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 192 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 290 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 364 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 264 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 409 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 495 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;	87
Figura 30 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9 V (◆, tracejado longo) e 12 V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.	88
Figura 31 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.	89
Figura 32 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.	89
Figura 33 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.	90
Figura 34 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.	91

Figura 35 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.

.....91

Figura 36 – Queda de tensão nos testes de efluente secundário com eletrodos de alumínio, onde: a) Corrente: 91 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 136 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 184 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 165 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 250 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 344 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 229 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 317 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 401 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;

93

Figura 37 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.

94

Figura 38 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.

94

Figura 39 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.

95

Figura 40 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.

96

Figura 41 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.

97

Figura 42 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.

97

Figura 43 – Queda de tensão nos testes de efluente secundário com eletrodos de ferro, onde: a) Corrente: 91 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 136 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 184 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 165 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 250 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 344 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 229 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 317 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 401 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;

99

Figura 44 – Teste de queda de tensão (V) x Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e Corrente (mA).

102

Figura 45 – Consumo de energia para análises com eletrodo de ferro no efluente secundário e densidade de corrente de 2,66 mA/cm² (◆), 4,98 mA/cm² (▲) e 5,80 mA/cm² (●).

106

Figura 46 – Valores de fósforo (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.

110

Figura 47 – Concentração de ferro residual ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro..

112

Figura 48 – Valores de turbidez (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.	113
Figura 49 – Valores de DQO (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.	114
Figura 50 – Valores de condutividade (●) e voltagem (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.	116
Figura 51 – Valores de pH ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.	117
Figura 52 – Comparação de consumo energético e custo operacional.	120

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação	37
Quadro 2 – Procedimentos adotados e equipamentos utilizados.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de milho na safra de 2017/2018 (em milhões de toneladas).....	25
Tabela 2 – Composição mineral do milho	29
Tabela 3 – Remoção de fósforo de diferentes efluentes com a aplicação da tecnologia de eletrocoagulação.....	48
Tabela 4 – Fatores do planejamento fatorial e respectivos níveis.....	61
Tabela 5 – Dados do efluente tratado conforme laudo fornecido	65
Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente bruto.	65
Tabela 7 – Caracterização físico-química do efluente secundário.	68
Tabela 8 – Eficiência de remoção da turbidez, fósforo e DQO pela eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e 60 minutos de tratamento.....	69
Tabela 9 – Concentração de alumínio residual ao final do tratamento por eletrocoagulação (60 minutos) do efluente bruto.	79
Tabela 10 – Eficiência de remoção de turbidez, fósforo e DQO utilizando eletrodos de alumínio e ferro, para efluente bruto. Sendo (*) 6 V, (**) 9V e (***) 12 V.....	85
Tabela 11 – Concentração de ferro residual para efluente bruto.	86
Tabela 12 – Concentração de alumínio residual para efluente secundário ao final do tratamento por eletrocoagulação (60 minutos).	92
Tabela 13 – Concentração de ferro residual para efluente secundário.	98
Tabela 14 – Correntes e densidades de corrente iniciais para tensão e dosagens de eletrólitos aplicadas aos eletrodos de alumínio e ferro em efluente bruto.....	100
Tabela 15 – Correntes e densidades de corrente iniciais para tensão e dosagens de eletrólitos aplicadas aos eletrodos de alumínio e ferro em efluente secundário.....	100
Tabela 16 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de alumínio em efluente bruto.	103
Tabela 17 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de ferro em efluente bruto.	103
Tabela 18 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de alumínio em efluente secundário.	104
Tabela 19 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de ferro em efluente secundário.....	104
Tabela 20 – Resultados obtidos nos ensaios cinéticos para eletrodos de ferro, aplicando 401 mA, 12 V e 1 g/L de NaCl.	108
Tabela 21 – Análise do efluente resultante antes e após carreiras de tratamento de eletrocoagulação em condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.	109
Tabela 22 – Custos com energia, eletrodo e operacional para os tempos de 5 e 60 minutos de tratamento de eletrocoagulação para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.....	119

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

A	Ampere
ABIMILHO	Associação Brasileira das Indústrias do Milho
ABNT	Associação Brasileira De Normas Técnicas
Ag	Prata
AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
Al	Alumínio
AlPO ₄	Fosfato de alumínio
Al(OH) _x	Espécies monoméricas de hidróxido de alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
APHA	<i>American Public Health Association</i>
As	Arsênio
Ba	Bário
BaCl ₂	Cloreto de bário
BDD	<i>Boron Doped Diamond</i>
°C	Celsius
C ₈ H ₅ KO ₄	Hidrogenoftalato de potássio
C	Coulomb
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CAPES	Cordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente - PR
C _{energia}	Consumo de energia
CC	Corrente Contínua
Cd	Cádmio
CIPOA	<i>Iberoamerican Conference On Advanced Oxidation Technologies</i>
Cl ₂	Dicloro
ClO ⁻	Íon hipoclorito
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro quadrado
CO ₂	Gás carbônico, dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente - RS
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
Cr	Crômio
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
€	Euro
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EUA	Estados Unidos da América
ΔE_{cell}	Média de tensão no período
F	Constante de Faraday
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
Fe	Ferro
FePO ₄	Fosfato de ferro
g	Grama
h	Hora
H ₂	Gás Hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HOCl	Ácido hipocloroso
i	Corrente elétrica
ISAAA	<i>International Service for the Acquisition of Agri-biotech Applications</i>
KCl	Cloreto de potássio
Kg	Quilograma
KI	Iodeto de potássio
kWh	Quilowatt-hora
L	Litros
m	Metro
m ³	Metros cúbicos
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
min ou ‘	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MW	Massa molar do metal

μS	MicroSiemens
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
nm	Nanômetro
N-NH ₃	Nitrogênio amoniacal
NO_2^-	Nitrito
NO_3	Nitrato
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Units</i>
O ₂	Oxigênio molecular
OD	Oxigênio Dissolvido
P	Fósforo
P ₀	Fósforo inicial
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH ₀	Potencial Hidrogeniônico inicial
PO_4^{-3}	Fosfato
(P- PO_4^{-3})	Fósforo ortofosfato
PR	Paraná
PtCo	Platina-Cobalto
R\$	Real
Si	Silício
Sr	Estrôncio
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
t	Tempo
TP ₀	Concentração inicial de fósforo
TP _f	Concentração final de fósforo
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
U\$	Dólar
V	Volume
V	Volts

VALE	Companhia Vale do Rio Doce
z	Número de mols envolvidos na reação
Zn	Zinco
W	Watts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	24
2.1 GERAL.....	24
2.2 ESPECÍFICOS.....	24
3 REVISÃO DE LITERATURA	25
3.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE MILHO	25
3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA DO MILHO	27
3.3 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DO MILHO.....	29
3.4 TRATAMENTOS USUAIS DO EFLUENTE.....	32
3.5 FUNDAMENTOS DA ELETROCOAGULAÇÃO	34
3.5.1 PRINCÍPIO DA ELETROCOAGULAÇÃO	38
3.5.2 ELETRODOS	40
3.5.3 DISTÂNCIA ENTRE ELETRODOS.....	42
3.5.4 ARRANJO DOS ELETRODOS	42
3.5.5 PH DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	43
3.5.6 DENSIDADE DE CORRENTE	44
3.5.7 TEMPO DE TRATAMENTO.....	45
3.5.8 CONDUTIVIDADE	46
3.5.9 TEMPERATURA.....	47
3.5.10 REMOÇÃO DE FÓSFORO	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	50
4.2 BREVE DESCRIÇÃO DA INDÚSTRIA E DE SEU TRATAMENTO DE EFLUENTE.....	52
4.3 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	53
4.3.1 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	55
4.3.1.1 Açúcares totais	56
4.3.1.2 Alumínio residual	56
4.3.1.3 Ferro residual.....	56
4.3.1.4 Fósforo - Ortofosfato.....	57
4.4 ENSAIOS INICIAIS	57
4.5 ENSAIOS PRINCIPAIS.....	60
4.5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	60
4.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	60
4.5.3 ENSAIOS CINÉTICOS E CONSUMO ENERGÉTICO	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE TRATADO PELA INDÚSTRIA	65
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	65
5.3 ANÁLISES INICIAIS.....	69

5.4 ANÁLISES PRINCIPAIS	74
5.4.1 ELETROCOAGULAÇÃO EM EFLUENTE BRUTO UTILIZANDO ELETRODO DE ALUMÍNIO	74
5.4.2 ELETROCOAGULAÇÃO EM EFLUENTE BRUTO UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO	81
5.4.3 ELETROCOAGULAÇÃO EM EFLUENTE SECUNDÁRIO UTILIZANDO ELETRODO DE ALUMÍNIO	87
5.4.4 ELETROCOAGULAÇÃO EM EFLUENTE SECUNDÁRIO UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO	93
5.4.5 CORRENTE, DENSIDADE DE CORRENTE E TENSÃO	99
5.4.6 CONSUMO ENERGÉTICO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA NO EFLUENTE BRUTO	102
5.4.7 CONSUMO ENERGÉTICO DA ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA À EFLUENTE SECUNDÁRIO	104
5.4.8 TEMPO DE TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO	106
5.5 ENSAIOS CINÉTICOS	107
5.5.1 REMOÇÃO DE FÓSFORO	109
5.5.2 FERRO RESIDUAL	111
5.5.3 REMOÇÃO DE TURBIDEZ	112
5.5.4 REMOÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	113
5.5.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E VOLTAGEM	115
5.5.6 PH	117
5.5.7 CUSTO OPERACIONAL, CONSUMO DE ELETRODO E ENERGÉTICO	118
6 CONCLUSÃO	122
REFERÊNCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios das grandes indústrias é manter a competitividade, aliando desenvolvimento e respeito às diretrizes ambientais. Assim sendo, o gerenciamento dos efluentes de forma ambientalmente correta e economicamente viável vem se tornando importante para pesquisas e investimentos de diferentes setores industriais.

Muitas indústrias veem em sua ETE (estação de tratamento de efluente) uma dificuldade para o aumento de produção de suas linhas, pois o aumento produtivo acarretaria em maior vazão ou maior carga poluente em suas estações, as quais, muitas vezes, estão operando em seu limite máximo de capacidade.

O milho é cultivado e processado em todos os continentes, e atingiu um volume de produção de mais de 1 bilhão de toneladas na safra 2017/2018. Deste montante, o Brasil é responsável por quase 10% (USDA, 2018), sendo um terço exportado e dois terços consumidos em território nacional. Além disso, a média trienal da exportação apresentou aumento de 285% do triênio de 2009-2011 para o de 2015-2017 (ABIMILHO, 2018).

O efluente da indústria de processamento de milho é conhecido por seu elevado potencial de poluição devido ao alto teor de proteína e amido. Eles geralmente apresentam elevada carga orgânica, sendo a DQO (demanda química de oxigênio) de 1100 a 98960 mg/L (média de 6700 mg/L), sólidos de 570 a 69220 mg/L (com média de 4793 mg/L), a turbidez elevada (podendo chegar a valores próximos de 1000 NTU) e a média de nitrogênio e fósforo variando de 84 a 174 mg/L e de 33 a 125 mg/L, respectivamente (ROSS, 1989; ERSAHIN et al., 2006).

Considerando a capacidade mundial e nacional de produção e processamento de milho, e as características do efluente gerado na indústria de processamento de milho, este quando descartado, pode acarretar impactos prejudiciais ao meio ambiente. Um exemplo de impacto é o fenômeno de eutrofização dos corpos hídricos, que pode ser causado pelo aumento na concentração de nitrogênio e fósforo, especialmente em ambientes lânticos (PORTO, 1991).

Várias alternativas tecnológicas são empregadas para tratamento de efluentes gerados nos diversos processos de produção. Existem técnicas atuais de tratamento biológico, físico, químico e combinação deles, que incluem desde tecnologias simples, como filtros ou decantadores, até processos complexos de tratamento.

Muitas indústrias do processamento de milho, em suas estações de tratamento de efluentes, optam pelos processos biológicos como principais unidades de tratamento, devido aos custos acessíveis, à simplicidade operacional de algumas configurações e, sobretudo, pelo desempenho satisfatório (HOWGRAVE-GRAHAM et al., 1994).

No entanto, sabe-se que, em determinadas condições, os processos biológicos podem apresentar deficiências quanto à remoção de fósforo e/ou nitrogênio, o que mobiliza a comunidade científica para buscar tecnologias alternativas para promover sua remoção (SALLES et al., 2010).

A eletrocoagulação é um exemplo de processo que apresenta eficiência semelhante às técnicas já consolidadas e também é conhecido pelo baixo custo, por ser capaz de tratar grandes volumes e ser um sistema compacto (CHEN, 2004; SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014; KABDASLI et al., 2012; ARSLAN-ALATON et al., 2008).

Neste processo, destacam-se a produção de flocos mais resistentes ao cisalhamento, o menor consumo de produtos químicos, a menor geração de lodo e a maior facilidade operacional quando comparado às técnicas de coagulação convencionais (VALERO et al., 2011; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009). No que diz respeito à remoção de fósforo em particular, há relatos de eficiência superior a 99% para efluente doméstico, por exemplo (OMWENE; KOBYA, 2018).

A alta eficiência e a simplicidade no funcionamento da eletrocoagulação são critérios importantes para a seleção de tratamento de efluentes pelas indústrias de diferentes setores, como o têxtil, alimentício, metalúrgico (galvanoplastia), de lavanderias, lavagem de veículos, entre outros (DA SILVA et al., 2017).

A aplicação da tecnologia de eletrocoagulação em efluentes da indústria de processamento de milho para remoção de fósforo foi pouco explorada em pesquisas até o momento, o que justifica a importância deste trabalho.

O estudo consiste na utilização da técnica de eletrocoagulação para pré e pós-tratamento do efluente de uma indústria de processamento de milho situada nos Campos Gerais (PR), com ênfase na remoção de fósforo.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a eficiência na remoção de fósforo de efluente bruto e tratado, proveniente de uma indústria de processamento de milho, a partir da aplicação da tecnologia de eletrocoagulação.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) caracterizar o efluente bruto proveniente da indústria de processamento de milho utilizando parâmetros de qualidade da água;
- b) avaliar o desempenho da estação de tratamento de efluentes existente na indústria pela caracterização do efluente líquido secundário;
- c) analisar o desempenho de eletrodos de alumínio e ferro na eletrocoagulação em termos de remoção de DQO, turbidez e fósforo;
- d) avaliar a influência de tempo de tratamento, densidade de corrente, potencial e dosagem de eletrólitos aplicados nos ensaios de eletrocoagulação;
- e) analisar por ensaios cinéticos o custo benefício de uma planta real de eletrocoagulação para a ETE estudada;
- f) estabelecer a melhor aplicabilidade da eletrocoagulação no processo de tratamento de efluentes da ETE estudada, como opção de pré-tratamento ou polimento final.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE MILHO

Qualquer fruto ou semente da família das gramíneas que pode ser utilizado como alimento é chamado de cereal. Os cinco cereais mais plantados no mundo são trigo, arroz, milho, cevada e sorgo, nesta ordem (ISAAA, 2018).

A produção de cereais ocorre em todos os países e eles são considerados ótimas fontes de energia e de carboidratos para humanos e animais. O principal uso dos cereais está destinado à fabricação de produtos para panificação e rações animais, como farelos e fibras (TAKEITI, 2018).

Em 2017 a produção de cereais na América Latina cresceu 20% quando comparada ao ano de 2016 (ABIMILHO, 2018). A América do Sul produziu em 2017 valor recorde estimado de 162,5 milhões de toneladas de milho (FAO, 2017).

O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*USDA - United States Department of Agriculture*) divulgou o levantamento da produção mundial de milho referente à safra 2017/2018, conforme dados da Tabela 1.

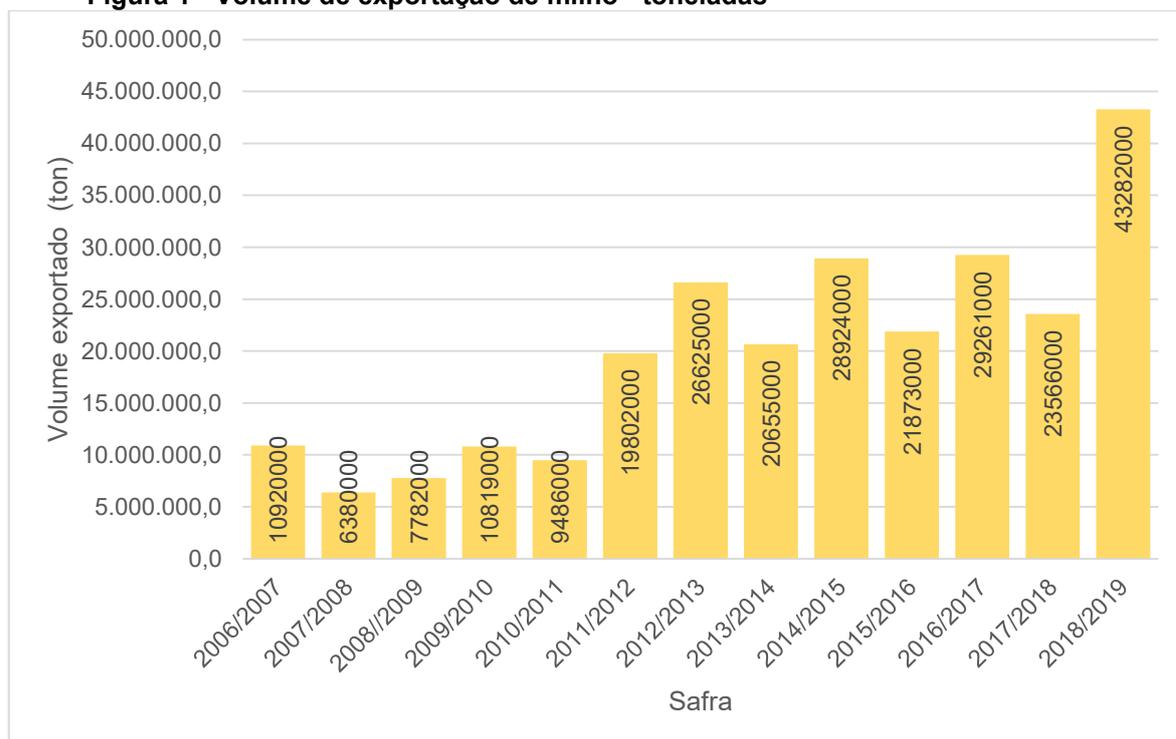
Tabela 1 – Produção mundial de milho na safra de 2017/2018 (em milhões de toneladas)

País	Produção (t)
EUA	371,0
China	215,9
Brasil	92,0
União Europeia	61,1
Demais	296,1
Mundo	1.036,1

Fonte: USDA (2018).

Conforme dados expostos na Tabela 1 constata-se o grande potencial de produção que o setor industrial dispõe para gerar produtos secundários tendo o milho como matéria-prima.

O Brasil, além de ser um grande produtor de milho, é também um grande exportador deste produto. Na Figura 1 nota-se o histórico de exportação de milho no Brasil das safras de 2006/2007 a 2018/2019.

Figura 1 - Volume de exportação de milho - toneladas

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira das Indústrias do milho - ABIMILHO (2020).

Na Figura 1 é apresentada a tendência de crescimento da exportação nacional de milho, com aumento da média trienal de 9.362.571 toneladas em 2009-2011 para 26.690.703 toneladas em 2015-2017, totalizando crescimento de 285%.

A safra de 2018/2019 apresentou recorde de produção e recorde de exportação, resultando em um aumento da exportação de 24% em comparação à safra anterior, apesar da área plantada ter aumentado apenas 5%, indicando um aumento considerável na produtividade unitária (CONAB (2020).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2018), o Brasil é o segundo maior exportador de milho do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos.

Apesar do país ser um grande exportador de milho, a maior parte da produção ainda fica nele, sendo que mais de 5,5 milhões de toneladas são destinadas a consumo humano e outras aplicações industriais (STRAZZI, 2015).

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA DO MILHO

Dos processos que utilizam o milho como matéria-prima pode-se gerar farinha de milho, quirera, fubá, farelos, óleo e farinha integral desengordurada. Dentre as tecnologias aplicadas nestes processos, estão a moagem úmida e seca, sendo a seca mais utilizada em território nacional (AGEITEC, 2018).

O processo de moagem úmida e seca visa a separação do gérmen do endosperma (Figura 2), para posterior extração de óleo ou fabricação de produtos que utilizem esta parte do milho como matéria-prima. A moagem seca é basicamente um processo físico, onde a trituração do milho resulta no produto final, geralmente farinhas, canjicas, fubás e canjiquinhas. Pela moagem úmida é possível obter-se o amido e, após processamento industrial, gera-se amidos modificados, maltodextrinas, xaropes, álcool, produtos farmacêuticos, proteínas, óleos e fibras (SANTOS, SARROUH, SILVA, 2006).

Figura 2 – Composição básica do grão de milho

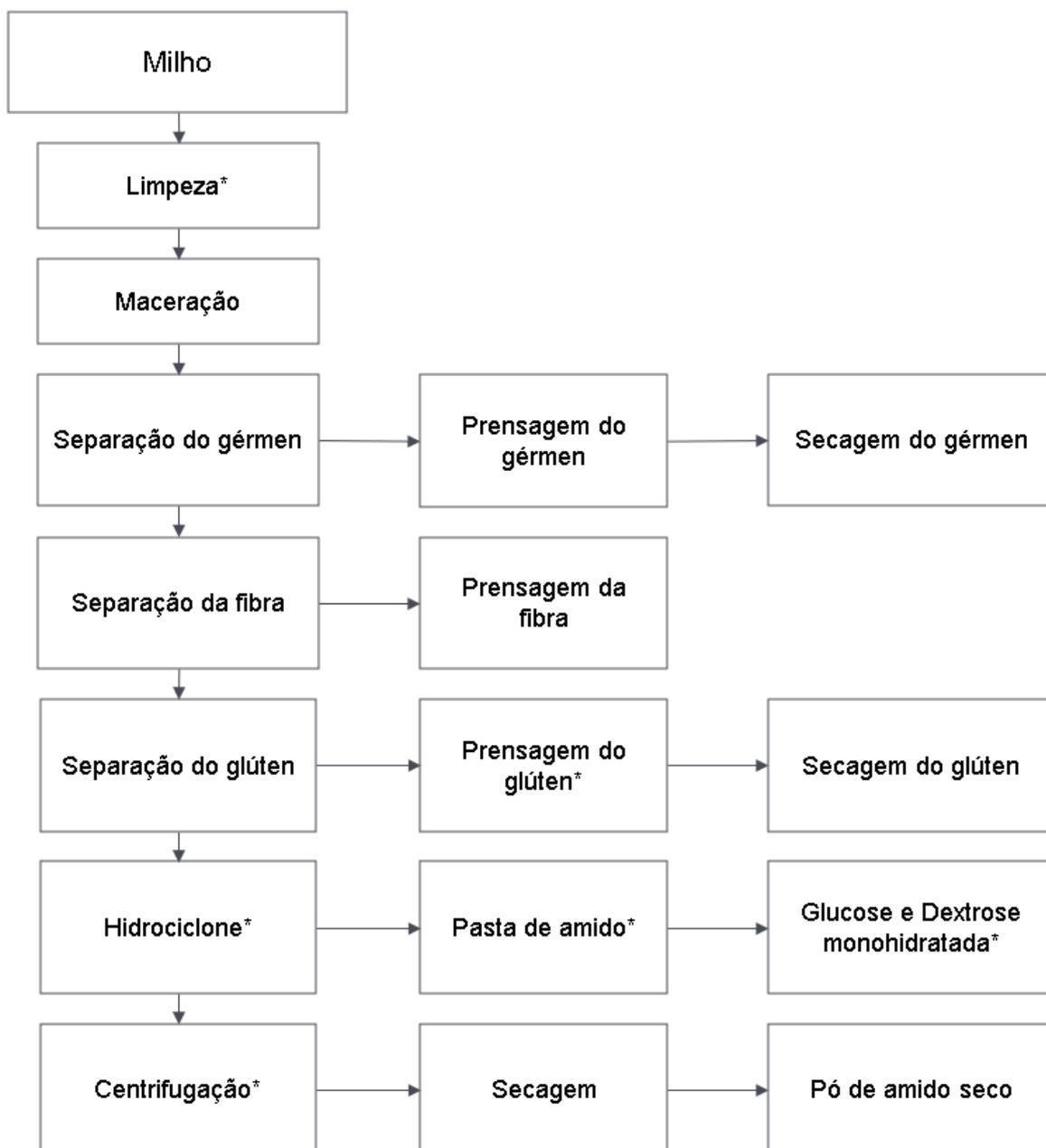


Fonte: ABIMILHO (2018).

O amido, principal subproduto do milho, é amplamente utilizado na indústria de alimentos, têxtil, farmacêutica e de papel. O milho é usado como fonte em massa de produção de amido em diversos países, sendo esta a maior e mais ampla produção de cereais cultivada em todo o mundo (CERQUIGLINI et al., 2016).

Na Figura 3 é possível visualizar o processo de produção de amido de milho pelo método de moagem úmida. As etapas do fluxograma marcadas com asterisco indicam a geração de efluente líquido naquele processo.

Figura 3 – Fluxograma do método de moagem úmida para produção de amido de milho



Fonte: Adpatado de Shubhaneel et al. (2018).

* Pontos onde há geração de efluente no processo de produção.

Durante processo de obtenção do amido de milho também são separados outros produtos nas demais etapas, como, gérmen do milho, glúten, glucose e dextrose monohidratada (SHUBHANEEL et al., 2018).

De acordo com Jackson e Shandera (1995), o processo de moagem úmida é extremamente dependente do uso de água, tendo como consequência uma grande

geração de efluente. Ainda, segundo o mesmo autor, para produzir uma tonelada de amido são necessários de 5 a 11 m³ de água.

A presença do fósforo no efluente se deve basicamente à limpeza química realizada com ácido fosfórico antes de cada nova batelada de produção e também, em menor parte, do processo de maceração do milho, já que na composição mineral do milho, apresentada na Tabela 2, o fósforo representa grande porcentagem.

Tabela 2 – Composição mineral do milho

Mineral	Concentração (mg/100g)
P	299,6 ± 57,7
K	324,8 ± 33,9
Ca	48,3 ± 12,3
Mg	107,9 ± 9,4
Na	59,2 ± 4,1
Fe	4,8 ± 1,9
Cu	1,3 ± 0,2
Mn	1,0 ± 0,2
Zn	4,6 ± 1,2

Fonte: Bressani et al. (1989).

3.3 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DO MILHO

O gerenciamento do efluente gerado na indústria de processamento de milho é um desafio contínuo, pois são produzidas grandes quantidades de efluente. O processo produtivo de uma tonelada de milho requer grande volume de água, gerando em torno de 5-11 m³ de efluente por tonelada produzida (JACKSON, SHANDERA, 1995). Além disso, o efluente apresenta altas cargas de matéria orgânica, representada pela DQO, de característica solúvel e biodegradável (SHUBHANEEL et al., 2018).

No Brasil, a Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) estabelece os parâmetros para descarte do efluente e, no Paraná, alguns deles são regidos pela Portaria CEMA 70 (PARANÁ, 2009). Apesar do fósforo não ser mencionado em nenhum dos dois documentos, o controle de lançamento do mesmo é imposto à indústria de maneira individual, conforme solicitação de licença ambiental ou outorga de uso da água. Normalmente o valor imposto é de 5 mg/L de fósforo para indústrias

de modo geral e de 2 mg/L para indústrias do setor alimentício (ACKERMANN et al., 1999).

Segundo Guo et al. (2015), o efluente do processamento de milho e da fabricação de amido é um dos mais poluentes da indústria alimentícia. O efluente típico da indústria de processamento de milho que chegará para o tratamento apresenta pH ácido (de 3,0 a 5,5), altos valores de DQO (de 6000 a 19000 mg/L) (RAN et al., 2014) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) com valores médios de 4000 a 9000 mg/L (DUBEY, 2006). Ainda, segundo Shubhaneel et al. (2018), o efluente gerado contém altos índices de sólidos, sulfato e fosfato.

Além do alto teor de matéria orgânica, o efluente ainda apresenta teores consideráveis de nutrientes (N e P acima de 100mg/L) e minerais (Fe, Mg e Zn) (KARGI, PAMUKOGLU, 2009).

Segundo Mazumdar e Chaudhari (2015), algumas indústrias de processamento de milho utilizam biodigestores na etapa inicial de tratamento do efluente, uma vez que este processo reduz o valor de DQO para 2000-2500 mg/L e captura o metano para ser reutilizado como fonte de energia.

Devido à alta biodegradabilidade, o tratamento biológico deste efluente é amplamente realizado por sistemas anaeróbios, assistidos por membranas ou de dois estágios, atingindo uma redução de DQO de até 99%. Quanto ao processo aeróbico, embora seja possível reduzir a DQO em até 60%, ainda é necessária outra etapa para remover a carga biológica restante a fim de atender à legislação (MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2015).

Shubhaneel et al. (2018) reforçam que a alta biodegradabilidade favorece os tratamentos biológicos nas suas diferentes modalidades. Todavia, Cancino-Madariaga e Aguirre (2011) reiteram que o principal objetivo é remover o máximo de matéria orgânica e contaminantes nitrogenados, para que o efluente seja elegível ao reuso.

Um efluente com alta carga de matéria orgânica ao ser lançado no corpo hídrico pode causar eutrofização ao favorecer a proliferação de microrganismos aeróbios, o que por consequência pode levar ao grande consumo de oxigênio dissolvido na água, reduzindo sua concentração (LIBÂNIO et al., 2005).

Os processos biológicos têm maior capacidade de remoção de matéria orgânica, entretanto não são tão eficientes na remoção de fósforo e parte deste permanece no efluente (MISHIMA et al., 2011).

O fósforo pode ser dividido em fósforo orgânico e fósforo inorgânico. O fósforo orgânico é originado da decomposição de vegetais, tecido microbiano e outras fontes orgânicas. Algumas de suas formas são aminoácidos ATP (trifosfato de adenosina), fosfolipídeos, ácidos nucleicos, ésteres-fosfatos, entre outras. O fósforo inorgânico compreende o íon fosfato, as formas ligadas ao alumínio (AlPO_4), ao ferro (FePO_4), entre outras (PARK et al., 2011).

O fósforo total refere-se à soma das frações de fósforo orgânico e fósforo inorgânico. Dentre as formas inorgânicas, que também são chamadas ortofosfato, estão a principal forma assimilada pelos vegetais aquáticos, considerada também, do ponto de vista limnológico, a mais importante (ESTEVES, 2011).

O fósforo ortofosfato (P-PO_4^{-3}) considera somente o fósforo presente na composição, enquanto o ortofosfato (fosfato; PO_4^{-3}) inclui a soma dos átomos de oxigênio (PARK et al., 2011).

Segundo Park et al. (2016) e Von Sperling (2014) o fósforo, juntamente com o nitrogênio, são elementos essenciais para muitos organismos vivos. O lançamento destes nutrientes nos corpos hídricos pode fomentar a eutrofização, ou seja, o crescimento excessivo de algas, deteriorando a qualidade e inviabilizando alguns usos da água. O nitrogênio, em particular torna o ambiente aquático tóxico aos peixes pela presença de amônia, além disso, a contaminação dos ambientes aquáticos com matéria orgânica biodegradável diminui a concentração de oxigênio, causa a morte dos peixes e pode favorecer condições sépticas.

Os problemas ambientais causados pela presença das algas são muito sérios, algumas delas, como as cianobactérias, consomem grande parte dos nutrientes disponíveis e libera toxinas (cianotoxinas) na água, capazes de envenenar ou matar outros seres. As cianotoxinas são produtos do metabolismo secundário de cianobactérias, constituindo um grande grupo de toxinas naturais, podendo apresentar propriedade toxicológicas diversas (LIBÂNIO et al., 1999), sendo que os principais gêneros de cianobactérias que se destacam pela dominância, possui potencial de produzir toxinas e efeitos que podem causar em outros organismos de ambientes aquáticos são: *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* e *Nodularia* (CHORUS; BARTRAM, 1999).

Tanto a contaminação orgânica quanto a inorgânica podem ser prejudiciais. O lançamento de metais pesados nos corpos hídricos pode ocasionar perda da

biodiversidade aquática e doenças fatais ao homem que estiver em contato com esta água (BRAGA, 2005).

3.4 TRATAMENTOS USUAIS DO EFLUENTE

No Brasil, o uso da água é distribuído em consumo humano (6%), agricultura (72%) e consumo industrial (22%) (ANA, 2013). A indústria, além de representar percentual considerável, é um agente potencialmente gerador de impactos ambientais nos meios físico, biológico e antrópico, que podem ocorrer de maneiras distintas e proporcionar diferentes riscos.

Com o aumento da quantidade de indústrias e volume de produção, aumentaram os impactos na saúde e no meio ambiente. Logo, os cuidados com tratamento dos resíduos industriais foram intensificados e as empresas passaram a investir cada vez mais em suas estações de tratamento. Todavia, as dificuldades em relação à necessidade de grandes espaços para tratar maiores volumes de efluentes levou ao aprimoramento e desenvolvimento de técnicas de tratamento mais eficientes (METCALF & EDDY et al., 2013).

Deve-se lembrar de que as tecnologias que empregam métodos biológicos, aeróbios e anaeróbios requerem um pH neutro, e no caso do efluente oriundo da indústria de processamento de milho e fabricação de amido o mesmo é ácido (SHUBHANEEL et al., 2018).

Além da remoção da matéria orgânica, é necessário remover outros poluentes do efluente, a remoção de fosfato pode ser obtida por métodos químicos, mas precipitantes químicos como sulfato de alumínio e cloreto férrico implicam em um ambiente neutro a ácido, custos adicionais para a compra e instalação de equipamentos de dosagem e custos operacionais de energia e eliminação de lodo adicionais (BEKTAS et al., 2004).

Mazumdar e Chaudhari (2015) citam que os métodos convencionais, como adsorção, coagulação e oxidação química e tratamento térmico, apresentam alto custo quando aplicados em larga escala para tratamento de efluente da indústria de processamento de milho.

Pelos aspectos já citados, a remoção do fósforo é de suma importância, um desafio para muitas estações de tratamento que apresentam tecnologias mais simples e/ou sem foco específico na remoção deste nutriente.

Tanto processos físico-químicos quanto biológicos podem ser aplicados para a remoção de fósforo do efluente, sendo os primeiros os mais comuns, seguidos por precipitação química com processos oxidativos, adsorção, troca iônica, sistemas híbridos, eletrodialise, membranas ou eletrocoagulação (LACASA et al., 2011).

Yeoman et al. (1988) apontavam, em 1988, que processos como eletrodialise e membranas são desvantajosos na remoção de fosfato e fósforo, uma vez que apresentavam alto custo e remoção de apenas 10%. Porém, segundo Bunce et al. (2018), sistemas de membranas de pequena escala podem apresentar um bom custo-benefício, com remoção de fósforo maior de 80%.

Os reatores de membranas têm crescente uso e aplicação, porém, também apresentam desvantagens na remoção de fósforo devido ao alto custo de manutenção e colmatção constante da membrana (NGO, GUO, 2009).

Quanto à utilização de sistemas de lodos ativados com adição de coagulante para remoção de fósforo, o método apresenta algumas desvantagens, como geração de grande quantidade lodo e alto custo para adição de coagulantes (MISHIMA, NAKAJIMA, 2011).

Algumas pesquisas com uso de microalgas mostraram bons resultados na remoção de fósforo, atingindo até 90%, porém, esse processo envolve rígido controle operacional das variáveis que precisam ser monitoradas e controladas (CHENG et al., 2016).

Dentre os processos químicos, a eletrocoagulação é tão eficiente quanto a coagulação convencional. A diferença é que no processo de dosagem química comum, a carga do coagulante é distribuída de uma só vez na massa líquida, alterando o pH instantaneamente, enquanto na eletrocoagulação, a dosagem é feita continuamente, ocasionando uma mudança do pH ao longo do tempo (HOLT et al., 2002). Além disso, a eletrocoagulação gera menos lodo (EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009) e pode remover uma diversidade maior de poluentes quando comparado à coagulação convencional, como, por exemplo, espécies iônicas solúveis (KHANDEGAR, SAROHA, 2013), óleos e graxas, corantes (DE MENESES et al., 2012), entre outros.

Valero et al. (2011) citam que as características dos flocos gerados durante a eletrocoagulação são muito diferentes dos flocos gerados pelo processo de coagulação química. Uma delas é a menor quantidade de moléculas de água ligadas a ele e maior resistência de cisalhamento, tendo, conseqüentemente, maior filtrabilidade.

Yant et al. (2010) obtiveram remoção de 65% de fósforo utilizando coagulação convencional para efluente municipal e Xie et al. (2005) demonstraram ser possível atingir valores de 80% de remoção de fósforo com coagulação convencional seguida de filtração. O mesmo autor cita que, sem a filtração, o patamar alcançado deve se estabelecer entre 60% e 80%. Isto mostra que a coagulação convencional apresenta uma eficiência limitada para remoção de fósforo.

Por outro lado, a remoção de fósforo na eletrocoagulação pode ser superior a 90%. Em um estudo com efluente doméstico sintético com concentração inicial de 52 mg/L de fósforo, foi obtida a remoção de 99% (OMWENE, KOBYA, 2018). Zhang et al. (2016) obtiveram aproximadamente 97% de remoção de fósforo aplicando a eletrocoagulação a efluente oriundo de resíduo de pecuária, com concentrações iniciais superiores a 100 mg/L. Irdemez (2006) alcançou remoção de quase 100% de fósforo utilizando eletrodos de alumínio e ferro, evidenciando que a versatilidade e eficiência da eletrocoagulação é superior à coagulação convencional.

3.5 FUNDAMENTOS DA ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrólise, que teve seus princípios formulados inicialmente por Michael Faraday em 1820, é a base dos fundamentos da eletrocoagulação (AN et al., 2017). É um processo em que ocorre a adição de coagulantes por via eletroquímica, removendo sólidos, material coloidal, metais, compostos dissolvidos e orgânicos, cor, turbidez, nutrientes, microrganismos, pesticidas, corantes, entre outros (SAHU et al., 2014; KABDASLI et al., 2012).

O processo baseia-se no uso de eletrodos de sacrifício, que podem ser de alumínio, ferro, zinco ou outros metais, que são oxidados por uma corrente elétrica, liberando íons metálicos, os quais possuem a mesma função dos coagulantes

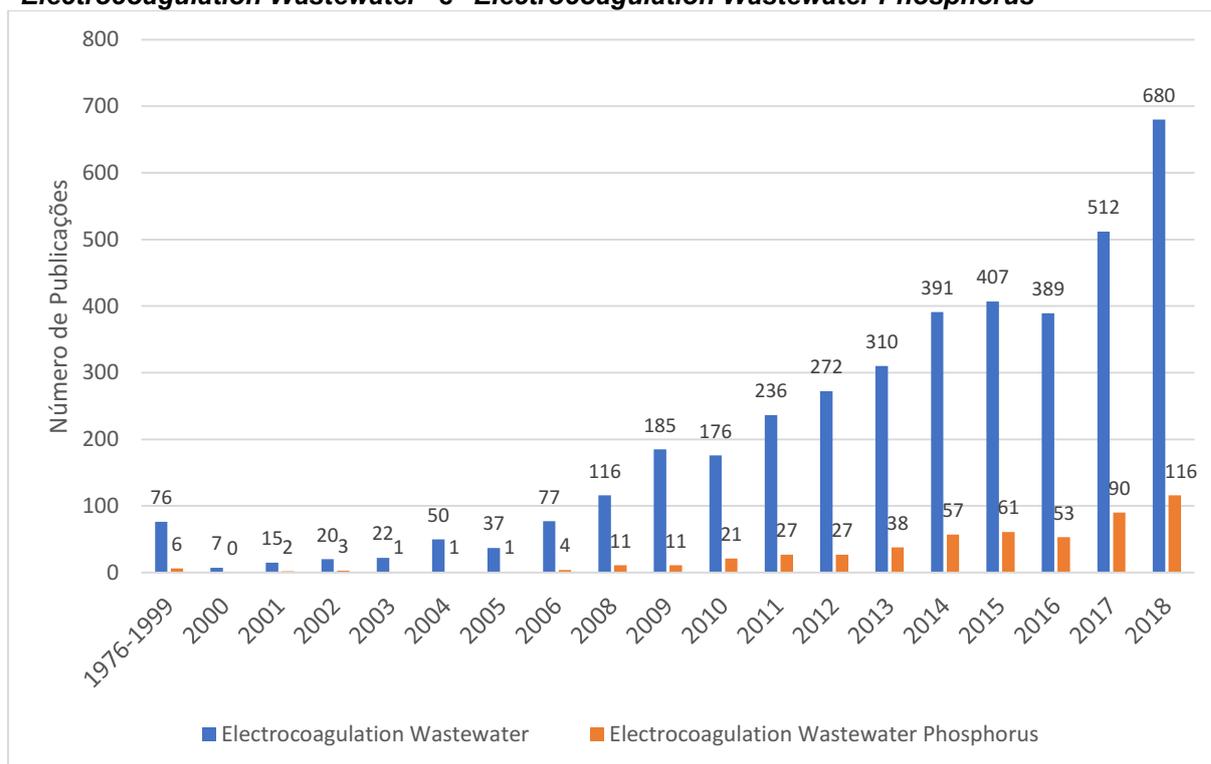
líquidos dosados nas etapas comuns de coagulação (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Segundo Abbas e Ali (2018), a eletrocoagulação é o único método para tratamento de águas residuárias, baseado na dissolução eletroquímica de eletrodos metálicos de sacrifício em espécies solúveis ou insolúveis, que aprimoram a coagulação, adsorção ou precipitação de poluentes solúveis ou coloidais com alta eficiência de remoção.

O processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro e alumínio foi patenteado em 1909 nos EUA, porém há relatos de aplicação desta técnica para tratamento de águas para abastecimento desde 1889, no Reino Unido (CHEN, 2004). A tecnologia continuou crescendo, culminando em plantas não só na Inglaterra como também nos EUA, por exemplo, na Califórnia, em 1911 e em Oklahoma, em 1912. Porém, o alto custo de operação freou o avanço desta tecnologia que acabou por ver suas plantas serem abandonadas em 1930 (VIK et al., 1984).

Apesar da tecnologia de eletrocoagulação ter sido patenteada e relatada há mais de 100 anos, os estudos e pesquisas científicas que envolvem a tecnologia são recentes. Ao pesquisar o termo “*electrocoagulation wastewater*” na base de periódico da CAPES, nota-se baixo volume de material publicado. Em uma análise histórica, é perceptível o crescimento do interesse pela temática nos últimos anos. Na Figura 4 está ilustrado o volume de citação do termo apontado anteriormente e também acrescido do termo “*phosphorus*”, visto que este trabalho visa a remoção de fósforo.

Figura 4 - Análise histórica de publicações na área de eletrocoagulação com o termo "Electrocoagulation Wastewater" e "Electrocoagulation Wastewater Phosphorus"



Fonte: CAPES (2019).

Com o advento tecnológico das últimas décadas e o barateamento dos metais, a eletrocoagulação tornou-se viável, uma vez que este processo é capaz de tratar grandes volumes de água ou efluente com custo baixo (SAHU et al., 2014).

Para Crespilho e Rezende (2004), a eletrocoagulação apresenta-se como uma técnica não convencional de grande importância, pois apresenta alta versatilidade, tanto no modo operacional quanto na eficiência de remoção de contaminantes. Essa versatilidade é complementada por Didar e Islam (2019) que citam a possibilidade da eletrocoagulação apresentar-se como uma tecnologia eficaz com tempos de tratamento que variam de 5 a 60 min, densidades de corrente entre 10 e 150 mA/cm² tanto para eletrodos de alumínio como de ferro.

O processo de eletrocoagulação é favorecido pela sua simplicidade e fácil operação. Além disso, a dose de coagulante pode ser controlada facilmente variando a corrente elétrica aplicada, apresentando menor tempo de retenção, redução ou ausência de adição de produtos químicos e possibilidade de automação completa (OMWENE, KOBAYASHI, 2018; LACASA et al., 2011; SALLES et al., 2010; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2015). As principais vantagens (MOLLAH et al., 2001) e

também as desvantagens (CRESPILHO e REZENDE, 2004) quanto ao uso da eletrocoagulação para tratamento de efluentes estão listadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

Vantagens	Desvantagens
A eletrocoagulação requer equipamento simples e de fácil operação, onde a corrente e potencial podem ser monitorados e automatizados.	Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação.
O efluente tratado é claro, sem odor e possui pouca quantidade de sólidos totais dissolvidos, quando comparado com tratamentos químicos.	O uso de eletricidade pode ser caro em alguns lugares.
Baixa formação de lodo.	É requerida elevada condutividade do efluente.
Remove as menores partículas coloidais, pois o potencial elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação.	Um filme de óxido impermeável que se forma no cátodo leva a uma menor eficiência do sistema.
Maior controle na liberação de agente coagulante, em comparação com processos convencionais.	Em alguns casos, os hidróxidos gelatinosos tendem a se solubilizar no efluente.
O sistema eletrolítico é eletricamente controlado, não necessitando de acessórios secundários, corroborando uma menor manutenção.	
Os flocos formados são mais estáveis, sendo mais facilmente removidos na etapa de filtração..	
Limita o uso de substâncias químicas, minimizando o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente.	
As bolhas de gás produzidas pela eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, tornando a remoção mais fácil.	

Fonte: Adaptado de Mollah et al. (2001) e Crespilho, Rezende (2004).

3.5.1 Princípio da eletrocoagulação

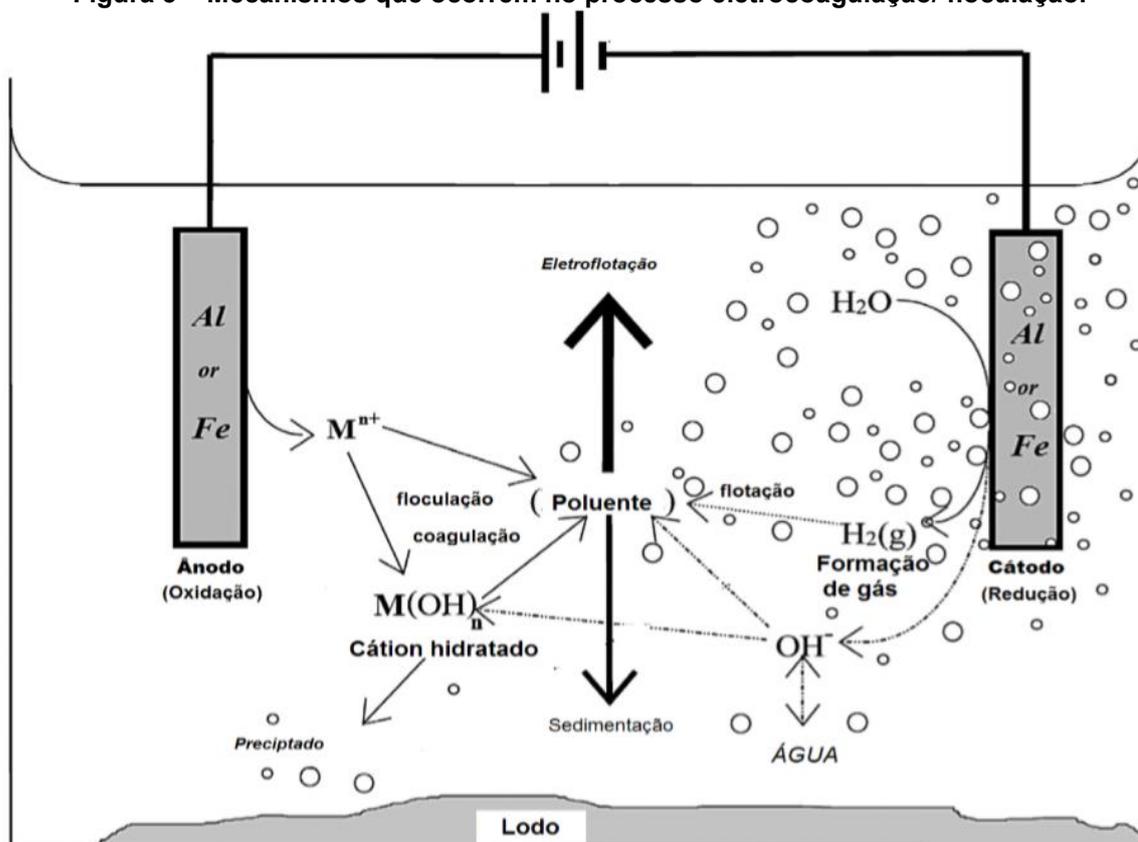
O processo de eletrocoagulação ocorre em uma solução eletrolítica, sendo esta definida como uma solução com íons livres, ou seja, que conduz eletricidade, possibilitando assim a transferência de íons entre os eletrodos. Quando aplicado uma corrente elétrica, os íons positivos vão para o cátodo e os íons negativos para o ânodo, provocando redução e oxidação, respectivamente (SAHU et al., 2014).

Segundo Lin et al. (1998), o processo eletroquímico é complexo e pode-se identificar três mecanismos: eletrocoagulação, eletroflotação e eletrooxidação. A eletrocoagulação, assim como a coagulação convencional, originada a partir de dosagem química, é o processo de desestabilização das partículas suspensas e dissolvidas no meio aquoso ao introduzir corrente elétrica no meio. A eletroflotação é o processo em que as bolhas de hidrogênio e oxigênio, geradas pela eletrólise da água, carregam as partículas dos poluentes até a superfície. A eletrooxidação envolve a decomposição (oxidação) do material orgânico em dióxido de carbono e água e outros óxidos (SAHU et al., 2014; CHEN, 2004).

Os eletrodos aplicados como ânodos de sacrifício e cátodos podem ser do mesmo material ou não. Estes eletrodos são as fontes de íons para a solução. Normalmente, os eletrodos são de alumínio ou ferro e ficam submersos na massa líquida. Ao ser submetido à uma corrente elétrica são liberados os íons de Fe(II) e/ou Fe(III), ou Al(III), dependendo do pH. Estes íons formam espécies hidróxidas monoméricas e poliméricas que irão agir como coagulante/floculante que irão remover os poluentes (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015) e ainda, estes íons têm a função de desestabilizar partículas coloidais por neutralização de cargas (AN et al., 2017).

Após a coagulação e formação de flocos, as bolhas de gás hidrogênio (H₂) geradas no cátodo colidem com os flocos e os transportam até a superfície (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Na Figura 5 é apresentado o mecanismo exemplificado do processo descrito anteriormente.

Figura 5 – Mecanismos que ocorrem no processo eletrocoagulação/ floculação.



Fonte: Brilas; Martinez-Huitle (2015).

Segundo Emamjomeh e Sivakumar (2009), os principais mecanismos que ocorrem no processo de eletrocoagulação/floculação podem ser divididos em:

- oxidação do eletrodo de sacrifício para formação de coagulantes (hidróxidos metálicos) pela reação entre os íons hidroxila (OH^-), produzidos no cátodo;
- geração de bolhas de gás hidrogênio pelo cátodo devido a eletrólise da água;
- flotação e sedimentação dos flocos formados.

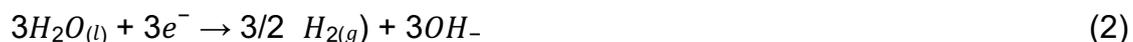
Conforme o eletrodo é oxidado, ele libera seu íon, que acumula na água. Isto pode resultar em uma desvantagem da utilização do eletrodo de alumínio. Embora ainda não seja comprovado, pesquisas ligam o consumo de alumínio ao surgimento de Alzheimer e alguns tipos de câncer (STAHL et al., 2017; FLATEN, 2001), o que torna viável a substituição deste material por outros eletrodos alternativos.

Segundo Kobya et al. (2006a) as principais reações que ocorrem no eletrodo de alumínio durante o processo de eletrocoagulação são:

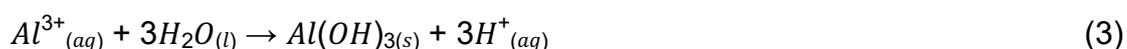
Ânodo:



Cátodo:



Os íons Al^{3+} e OH^{-} gerados nas reações (1) e (2) dos eletrodos reagem e formam diferentes espécies monoméricas como $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^{-}$ e espécies poliméricas como $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ que finalmente se transformam em $Al(OH)_{3(s)}$ de acordo com cinéticas de precipitação complexas.



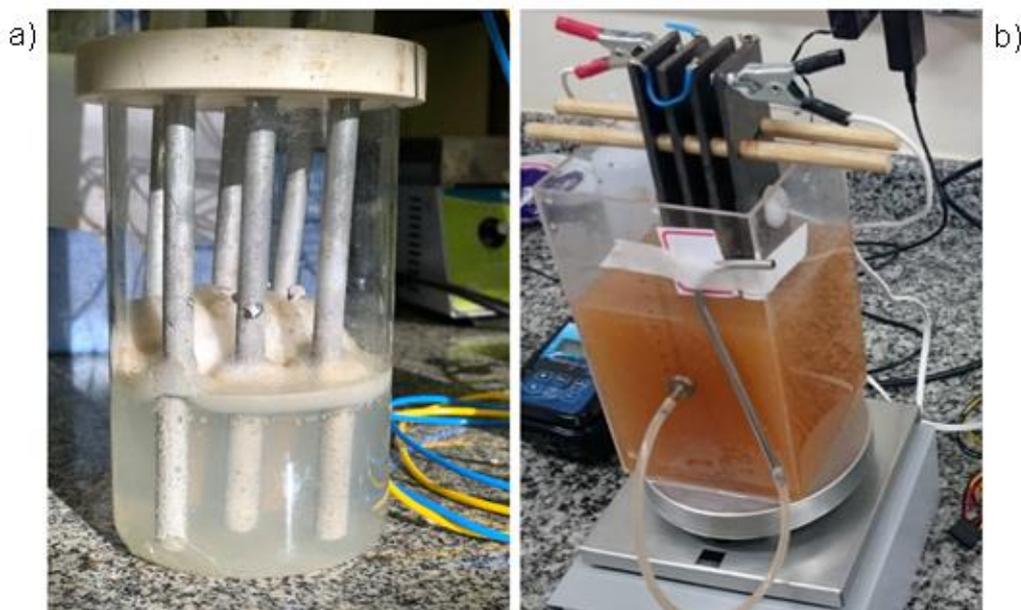
O $Al(OH)_3$ formado na reação 3 tem grande área superficial, o que favorece rápida adsorção rápida dos materiais orgânicos solúveis e captura das partículas coloidais. Por fim, esses flocos são removidos por sedimentação ou flotação pela ação do gás hidrogênio (CERQUEIRA et al., 2009).

Muitas são as variáveis que podem interferir na eletrocoagulação, tanto químicas (como pH, condutividade e concentração de poluentes, entre outros) quanto físicas (como corrente, tamanho do reator, tempo de reação, material, quantidade e posicionamento dos eletrodos, entre outros) (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014). Nos itens 3.4.2 – 3.4.9 serão abordados alguns fatores que afetam o processo eletroquímico.

3.5.2 Eletrodos

A configuração do eletrodo em si é de grande influência no sistema de tratamento por eletrocoagulação. Os eletrodos podem ser cilíndricos ou placas, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6 – Representação dos formatos doseletrodos



Fonte: a - Autoria própria, b - Adaptado de Ferrareze (2016).
a – Eletrodo cilíndrico, b – Eletrodo de placa

Um fator de grande importância, relacionado ao eletrodo, é a área superficial, pois quanto maior a área em contato com a solução, mais intensa será a reação. A área do eletrodo influencia na densidade de corrente, na taxa de dosagem de cátions, bem como na produção de bolhas (SAHU et al., 2014).

Segundo Lin et al. (1998) a corrente aplicada em toda área superficial do eletrodo é prontamente convertida em densidade de corrente, com a unidade corrente/área (mA/cm^2 , convencionalmente utilizada).

Segundo Mickley (2009), os eletrodos podem ser de diferentes materiais, incluindo Al, Ag, As, Ba, Ca, Cu, Cd, Cr, Fe, Mg, Na, Si, Sr e Zn, e os mais utilizados são os de ferro e alumínio. Ainda, citam-se alguns mais nobres (consequentemente mais caros) que levam vantagem química em relação aos demais, como SnO_2 , PbO_2 , grafite, níquel e BDD (diamante dopado com boro), porém são pouco utilizados devido ao seu alto custo.

3.5.3 Distância entre eletrodos

A distância entre os eletrodos também apresenta relevante importância na eficiência do reator, pois os espaços entre dois eletrodos afetam as reações de eletrólise. Nas proximidades do cátodo a solução torna-se mais concentrada em íons devido à diferença de mobilidade dos íons presentes. Além disso, entre os eletrodos existem muitas bolhas de gás que acabam aumentando a resistência elétrica durante a eletrólise, mas tanto a diferença de concentração de íons quanto o excesso de bolhas de gás podem ser diminuídos por meio de agitação da solução (SAHU et al., 2014; NASRULLAH et al., 2012).

O espaçamento dos eletrodos é um parâmetro de controle que pode afetar o tamanho do reator e o consumo de energia, acarretando um impacto significativo sobre o custo total do tratamento (GHOSH et al., 2008a). Um espaçamento relativamente pequeno (menor de 10 mm) é sugerido para que haja baixo consumo de energia. Quando há um espaçamento aumentado entre os eletrodos pode ocorrer o aumento de tensão das células, causando maior consumo de energia (BAYRAMOGLU et al., 2007).

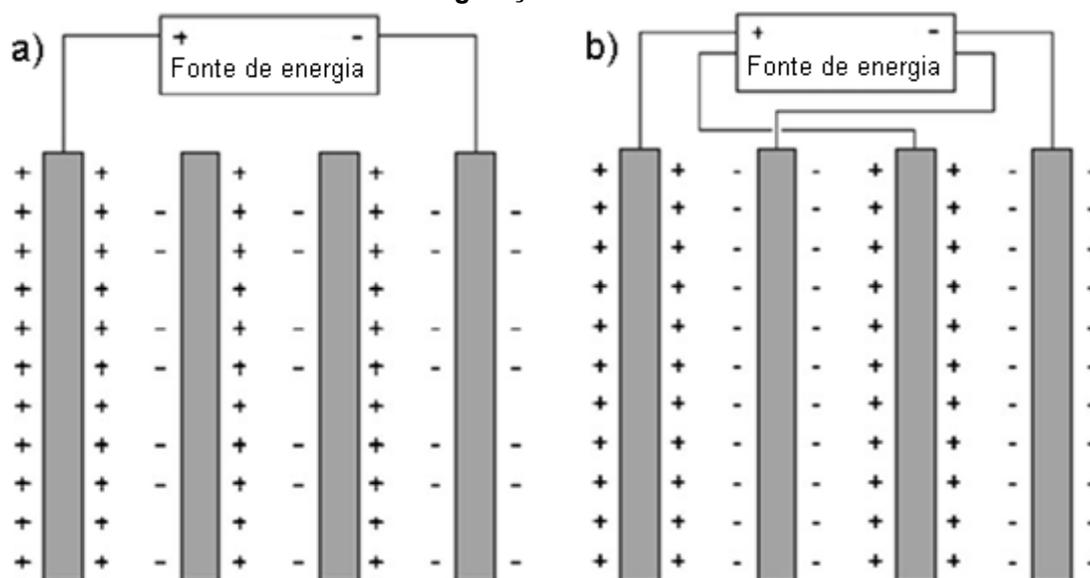
3.5.4 Arranjo dos eletrodos

Existem diferentes formas de reatores para eletrocoagulação, com modelos de fluxo vertical ou horizontal, eletrodos de lâmina ou cilíndricos, bipolares ou monopolares, fluxo contínuo ou batelada, entre outras características (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Quanto às configurações de conexão de eletrodos no processo de eletrocoagulação, existem duas formas possíveis, que são monopolar e bipolar (Figura 7). No caso de configuração monopolar, um potencial elétrico é aplicado entre pares de ânodos e catodos, sendo eles dispostos de forma alternada. Nesta configuração, cada par opera na mesma tensão e a corrente é a soma das correntes unitárias individuais. No caso da configuração bipolar, apenas dois eletrodos mais externos estão fisicamente conectados à fonte de alimentação. Cada eletrodo, exceto para aqueles em cada extremidade, funciona como ânodo em uma face e

como cátodo na outra. Cada unidade está eletricamente em série com as outras, e a mesma corrente flui através de cada unidade (VASUDEVAN; OTURAN, 2014).

Figura 7 – Eletrodos em diferentes configurações.



Fonte: Adaptado de Jiang et al., (2002).

a – Bipolar, b – Monopolar

3.5.5 pH da solução eletrolítica

O pH inicial da solução eletrolítica, neste caso composta pelo efluente, é um dos parâmetros mais importantes que afetam a performance do processo de eletrocoagulação (ABBAS; ALI, 2018).

Segundo Chen et al. (2008), o efeito do pH da água ou efluente na eletrocoagulação é refletido pela densidade de corrente, assim como a solubilidade dos hidróxidos metálicos.

Uma das vantagens da eletrocoagulação é a capacidade de neutralizar o pH do efluente. Quando o pH inicial da solução aquosa ou efluente é ácido, ele aumenta durante a eletrocoagulação em decorrência da redução do hidrogênio no cátodo. Ainda ocorrem outras reações que corroboram a neutralização do pH, como: liberação de CO_2 , formação de hidróxidos insolúveis, formação de oxigênio no ânodo e hidrólise de alumínio (CRESPILHO; RESENDE, 2004). Nas Equações 4 e 5 é possível observar o processo de oxidação do Al, liberando elétrons, os quais, posteriormente, atuam na redução do hidrogênio.



Kobyta et al. (2003) relatam que pH ácido é preferido para remoção de matéria orgânica em eletrodos de alumínio e ferro, também sendo benéfico para remoção de turbidez no caso de eletrodos de Al, concluindo que pH 5 é ponto ótimo para uso de eletrodos de Al.

No caso do uso de eletrodos de alumínio, dois mecanismos principais são geralmente considerados para explicar a remoção dos poluentes: precipitação em pH menor que 4 e adsorção em pH maior. A adsorção pode ocorrer no $Al(OH)_3$ ou no ânion $Al(OH)_4^{-}$, dependendo da estrutura química do poluente. A formação de $Al(OH)_3(s)$ é favorecida na faixa de pH entre 4 a 9, e é esta forma amorfa de hidróxido de alumínio que favorece a adsorção de compostos orgânicos solúveis e retenção de partículas coloidais (MERZOUK et al., 2009b).

Fukui e Yuu (1985) relatam que o pH também influencia no tamanho das bolhas geradas pelo processo de eletrocoagulação. As bolhas, no geral, possuem tamanho de 20-70 μm , porém, em pH próximo ao neutro, os tamanhos das bolhas tendem a permanecer em média menor.

3.5.6 Densidade de Corrente

A densidade de corrente é o parâmetro operacional chave para o processo de eletrocoagulação, que afeta não somente o tempo de resposta do sistema, como influencia significativamente o modo de separação dos poluentes (SAHU et al., 2014).

A densidade de corrente resulta da aplicação da corrente elétrica, sendo sua intensidade medida em Ampère, por unidade de área superficial útil do eletrodo, no caso o ânodo, que é o que sofre oxidação liberando metal para a solução por dissolução eletrolítica (SAHU et al., 2014, FARHADI et al., 2012).

O aumento da densidade de corrente promove uma maior dissolução eletrolítica do ânodo e conseqüentemente promove um aumento na concentração de íons metálicos na solução (SAHU et al., 2014). Estes íons podem formar hidróxidos metálicos insolúveis e ainda promover precipitação química pela formação de compostos insolúveis, como por exemplo, $AlPO_4$ ou $FePO_4$ (LACASA et al., 2011).

Neste sentido com o aumento da densidade de corrente ocorre uma maior remoção dos poluentes (FARHADI et al., 2012).

A eficiência da remoção dos poluentes por flotação, resultante da geração de H_2 na superfície do cátodo, pela redução da água, é influenciada pela densidade de corrente. Com aumento da densidade de corrente, ocorre aumento da taxa de geração das bolhas de gás hidrogênio, mas o tamanho delas irá diminuir (FARHADI et al., 2012). O aumento da densidade de corrente também promove maiores taxas de remoção de cor, DQO, turbidez e outros poluentes (ABBAS e ALI, 2018).

Para uma remoção eficiente de turbidez, DQO e sólidos é utilizada faixa de densidade de corrente de 20 mA/cm² a 30 mA/cm² (LAKSHMI e SIVASHANMUGAM, 2013; MAHMOUD et al., 2013; GHOSH et al., 2008b; ABBAS e ALI, 2018; DEVLIN et al., 2019).

3.5.7 Tempo de tratamento

O tempo de tratamento é uma variável presente na lei de Faraday, sendo esta a base do mecanismo da eletrocoagulação, ou seja, a concentração de coagulante produzido pela eletrólise é diretamente proporcional à carga elétrica aplicada. Assim, é possível calcular a quantidade de coagulante produzido, desde que a corrente aplicada e o tempo transcorrido de eletrocoagulação sejam conhecidos (BENER et al., 2019).

Segundo Mouedhen et al. (2008), a lei de Faraday subestima ao prever a quantidade de íon liberado na reação, podendo o valor chegar a 200% do previsto na lei. Mesmo que a lei de Faraday não deduza precisamente a quantidade de íon metálico (Al ou Fe) liberado na reação é fato que o tempo é diretamente proporcional à eficiência do tratamento.

Prajapati et al, (2016) utilizaram eletrodos de cobre em tratamento de eletrocoagulação com uma carreira de duração de 115 minutos, para alcançar remoção de até 80% de DQO.

Por outro lado, Huang et al. (2017) apontaram o tempo como parâmetro de significado pouco relevante em comparação ao efeito do pH, dosagem de eletrólitos e alcalinidade da solução.

Na Tabela 3 (presente no item 3.5.10) é possível ver tempos de tratamento que variam de 10 a 120 minutos, aos quais foram obtidas altas eficiências na remoção de fósforo.

Omwene e Koby (2018) relatam a influência de outros parâmetros sobre o tempo, como exemplo, o aumento da densidade de corrente propicia a diminuição do tempo de tratamento para obter maior remoção de fósforo no efluente; o tempo para obter a mesma remoção de fósforo não é o mesmo quando se utilizam eletrodos de material diferente, neste caso em que os autores estudaram remoção de fósforo em efluente doméstico o eletrodo de alumínio requer menor tempo de tratamento comparado com o uso de eletrodo de Fe; o valor final de pH do efluente aumenta conforme aumenta o tempo de tratamento.

3.5.8 Condutividade

A condutividade de um efluente ou de uma solução aquosa está relacionada com a presença de íons, sendo que com o aumento da concentração destes íons, a condutividade também irá aumentar (MOREIRA et al., 2015).

A condutividade influencia diretamente na corrente, e esta, por sua vez, na densidade de corrente (CRESPILHO; RESENDE, 2004; HAKIZIMANA et al., 2017).

A partir de uma maior concentração de íons (maior força iônica), mantendo-se uma mesma tensão na célula, ocorre um aumento na densidade de corrente. Além disso, mantendo-se a densidade de corrente constante e aumentando a condutividade do efluente, ocorre a diminuição da tensão da célula (SAHU et al., 2014).

A eficiência da densidade de corrente depende fortemente da condutividade e da força iônica da água. A eficiência da densidade da corrente aumenta com o aumento da condutividade eletrolítica devido à diminuição da resistência ôhmica da água (ABBAS; ALI, 2018). A condutividade também diminui o tempo de tratamento necessário para atingir um determinado rendimento de remoção, logo, o consumo de energia também é reduzido (HAKIZIMANA et al., 2017).

É possível aumentar a condutividade de uma solução ou de um efluente pela adição de diferentes tipos de eletrólitos, como NaCl, BaCl₂, KCl, Na₂SO₄ e KI. Geralmente, é aplicado o NaCl para gerar um aumento na condutividade (SAHU et

al., 2014). Operando um sistema com densidade de corrente constante e aumentando a condutividade pela adição de eletrólito, ocorre a redução da voltagem na célula eletrolítica, devido à redução da resistência ôhmica desta solução e/ou efluente. Com esta redução de voltagem o consumo de energia pelo sistema eletrolítico também será reduzido (MERZOUK et al., 2009a).

Crespilho e Rezende (2004) citam outra vantagem da adição de NaCl para aumento da condutividade, além da otimização de alguns parâmetros para obter melhores condições para geração de microbolhas, os íons de cloreto reduzem efeitos de outros ânions, tais como carbonatos e sulfatos. A presença desses íons ocasiona a precipitação de sais de Ca^{2+} e Mg^{2+} que podem formar uma camada isolante na superfície dos eletrodos, resultando na diminuição significativa da eficiência do processo.

3.5.9 Temperatura

A influência da temperatura na eletrocoagulação ainda é pouco explorada pelos pesquisadores, porém, algumas pesquisas apontam faixas ótimas de temperatura para a remoção de alguns tipos de poluentes específicos.

Chen (2004) corrobora o fato da temperatura ser um parâmetro pouco investigado, porém, cita que pesquisas realizadas na década de 70 na URSS em tratamento de água para abastecimento apontaram que a eficiência de geração de alumínio aumenta até a temperatura atingir cerca de 60 °C, diminuindo em temperaturas superiores a esta.

Neste caso, o aumento da eficiência está relacionado ao aumento da atividade de destruição do filme de óxido de alumínio na superfície do eletrodo. Porém, quando a temperatura é muito alta ocorre o encolhimento dos poros do Al(OH)_3 gel, resultando em flocos mais compactos que são facilmente depositados na superfície do eletrodo.

Ainda, segundo Crespilho e Rezende (2004), o aumento da temperatura ocasiona o aumento da condutividade, o que resulta em menor consumo de energia elétrica.

Abbas e Ali (2018) aplicaram a eletrocoagulação em efluente de abatedouro, relatando um crescimento da eficiência de 29% na remoção de boro quando a

temperatura foi aumentada de 19,85 °C para 59,85 °C. Porém, o mesmo autor ressalta que o aumento da temperatura pode ter efeitos positivos e negativos na eficiência de remoção, a depender do mecanismo de remoção dos poluentes.

3.5.10 Remoção de Fósforo

Diversos estudos já relataram a eficiência da eletrocoagulação para remover fósforo de efluente. Na Tabela 3 é apresentado alguns desses estudos, mostrando os diversos tipos de efluente, condições experimentais e material do eletrodo, além das respectivas eficiências do tratamento atingidas na remoção do fósforo.

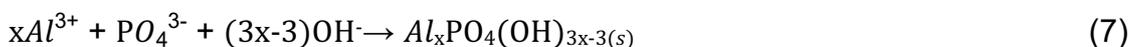
Tabela 3 – Remoção de fósforo de diferentes efluentes com a aplicação da tecnologia de eletrocoagulação

Origem do efluente	Condições experimentais	Material do eletrodo	Eficiência de remoção	Referência
Efluente doméstico	P ₀ : 12,9 mg/L; pH ₀ : 7,8; t: 10 min.	Al	98%	OZYONAR; KARAGOZOGLU (2011)
Lavanderia industrial	P ₀ : 27,6 mg/L; pH ₀ : 6-8; t: 75 min.	Al	90,9%	JANPOOR et al. (2011)
Indústria de laticínios	P ₀ : 135 mg/L; pH ₀ : 6; t: 60 min.	Fe e Al	93%	KUOKKANEN et al. (2015)
Efluente de digestão anaeróbia	P ₀ : 1760 mg/L; pH ₀ : 7,8; t: 120 min.	Aço inox	78%	W.S.UNIVERSITY (2007)
Resíduo de Pecuária	P ₀ : 85 mg/L; pH ₀ : 7,4; t: 100 min.	Aço de baixo carbono	96,7%	ZHANG et al. (2016)
Efluente sintético	P ₀ : 100 mg/L; pH ₀ : 3; t: 12 min.	Al e Fe	90%	IRDEMEZ et al. (2006)
Efluente sintético	P ₀ : 10 mg/L; pH ₀ : 3-9; t: 70 min;	Fe	96%	BOUAMRA et al. (2012)
Efluente sintético	P ₀ : 40 mg/L; pH ₀ : 5-8; t: 160 min;	Al	100%	NASSEF (2012)
Solução de fosfato	P ₀ : 400 mg/L; pH ₀ : 3; t: 40 min.	Al	98,2%	BEHBAHANI et al. (2011)
Efluente municipal	P ₀ : 4,5 mg/L; pH ₀ : 7,5; t: 30 min.	Al, Fe e Mg	93%	DEVLIN et al. (2019)

Fonte: Autoria própria.

Observa-se pela Tabela 3 que o tratamento por eletrocoagulação apresenta alta eficiência de remoção de fósforo (78% a 100%), para diferentes efluentes, mesmo com concentração inicial elevada, chegando a 1760 mg/L. Outro fator relevante é a aplicação de diferentes materiais de eletrodos para remoção do fósforo, sendo em sua maioria utilizado eletrodo de alumínio e ferro.

Segundo Omwene e Koby (2018) a eletrólise não irá produzir somente os precipitados entre íons de ferro e alumínio (de acordo com o eletrodo utilizado) e fosfatos, gerando fosfato de alumínio, por exemplo, mas também hidróxidos. No caso do Al, estas reações são descritas pelas Equações 6 e 7.



De maneira geral, dois grandes mecanismos estão relacionados na coagulação de PO_4^{3-} com sais de alumínio. Primeiro, a formação de complexos de hidroxifosfato de alumínio; $Al(OH)_{3-x}(PO_4)_x(s)$. Segundo, a adsorção dos íons de PO_4^{3-} nas espécies hidrolisadas de alumínio. $AlPO_{4(s)}$ é precipitável, pois apresenta uma fase sólida estável em uma faixa de pH de 4 a 7.

Segundo Li et al. (2009), com o ferro não é diferente. Sua eficácia para remoção de fosfatos é evidente. O mesmo autor cita que sua remoção é favorecida em pH próximo a 6.

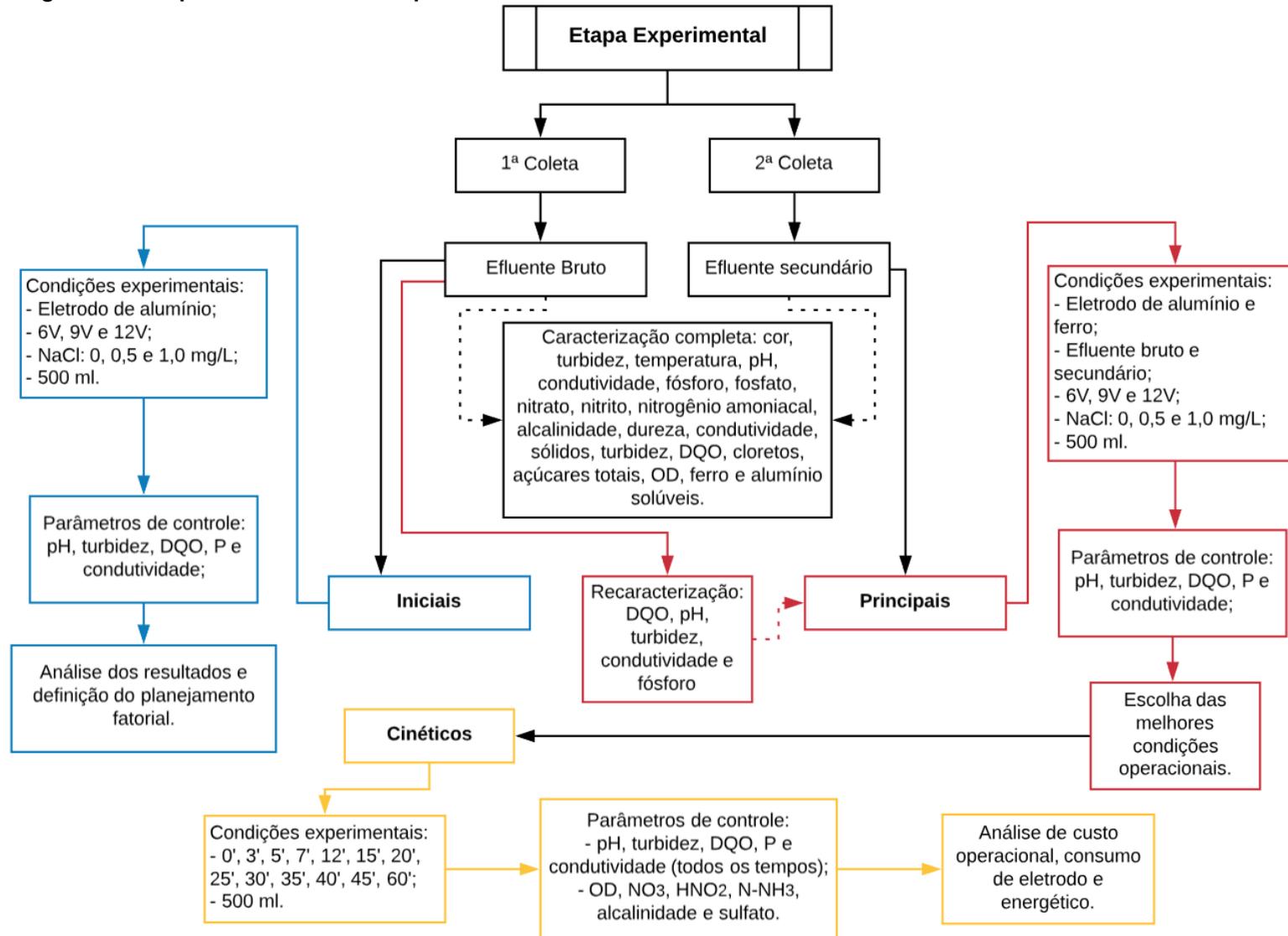
A eficiência na remoção de fósforo, em efluente municipal, por exemplo, é aumentada conforme a aumenta-se concentração de NaCl na solução, característico deste efluente. Em contrapartida, com o aumento da condutividade há um aumento no consumo energético do sistema (NGUYEN et al., 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As etapas de coleta e análise deste trabalho estão apresentadas no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da sequência de análises experimentais



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, foram realizados alguns ensaios iniciais para validação da tecnologia de eletrocoagulação aplicada em efluente bruto. Os resultados destes ensaios iniciais foram apresentados na 4ª Conferência Iberoamericana em Processos Oxidativos Avançados (4th CIPOA), conforme Anexo A.

Após a avaliação da viabilidade da tecnologia, com base nos resultados obtidos que corroboraram sua aplicação, foi possível estipular uma rotina de análises que fornecessem dados para investigar quais seriam as melhores condições operacionais, qual o potencial de remoção dos poluentes estudados e quais variáveis apresentariam maior importância no processo.

Em uma segunda etapa o efluente bruto foi novamente coletado e caracterizado à fim de validar as características obtidas com laudos fornecidos pela indústria. Além deste, amostra de efluente foi utilizado para ensaios principais com eletrodos de alumínio e ferro. O efluente secundário foi coletado posteriormente ao tratamento de lodos ativados, caracterizando-se como um efluente previamente tratado. Este efluente também foi caracterizado e utilizado nos ensaios principais com eletrodos de alumínio e ferro, de modo a avaliar a viabilidade da tecnologia de eletrocoagulação como tratamento de polimento final.

Dessa forma, estão descritas neste capítulo as seguintes etapas: breve descrição da indústria e de seu tratamento de efluente; coleta e caracterização do efluente; ensaios iniciais e ensaios principais.

Todos os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em batelada.

4.2 BREVE DESCRIÇÃO DA INDÚSTRIA E DE SEU TRATAMENTO DE EFLUENTE

O efluente utilizado nesta pesquisa foi coletado em uma indústria de processamento de milho situada nos Campos Gerais, no estado do Paraná (PR)¹. A indústria trabalha na geração de subprodutos do milho, tendo como produto final farelos, amido, maltodextrina, entre outros.

¹ A indústria exigiu sigilo quanto a sua identificação.

A indústria possui um sistema de tratamento dos efluentes com vazão média de 120 m³/h, composto por dois tanques de equalização, sistema anaeróbio, para tratamento do efluente de alta carga, tratamento biológico por lodos ativados e tratamento terciário por flotação (em *stand-by*). Através de consulta direta ao setor ambiental da indústria, e também da análise de laudos de desempenho referentes à ETE, foi constatado que o sistema de tratamento é bastante efetivo na remoção de matéria orgânica, mas que há deficiências na remoção de fósforo², informação que serviu de subsídio para o estabelecimento do objetivo principal da pesquisa.

4.3 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

No Quadro 2 são apresentados os parâmetros, métodos analíticos e equipamentos que foram utilizados para a caracterização do efluente bruto que foi utilizado nesta pesquisa. A partir da caracterização do efluente bruto foram estabelecidas as condições principais dos ensaios iniciais (descritos no tópico 4.4).

Todas análises referentes ao fósforo neste trabalho (seja por parte da indústria ou da pesquisa) correspondem ao fósforo ortofosfato.

Quadro 2 – Procedimentos adotados e equipamentos utilizados.

(continua)

Parâmetro	Método	Equipamento
DQO (mg/L)	SM 5220-D	Espectrofotômetro Femto 600 Plus
SDT (mg/L)	SM 2540-C	Mufla Zezimaq
SS (mg/L)	SM 2540-F	Mufla Zezimaq
SST (mg/L)	SM 2540-E	Mufla Zezimaq
Fósforo (ortofosfato) (mg/L)	SM 4500-P	Fotômetro Hanna HI 83099
Fosfato (mg/L)	SM 4500-P	
Nitrato (mg/L)	SM 4500/C	

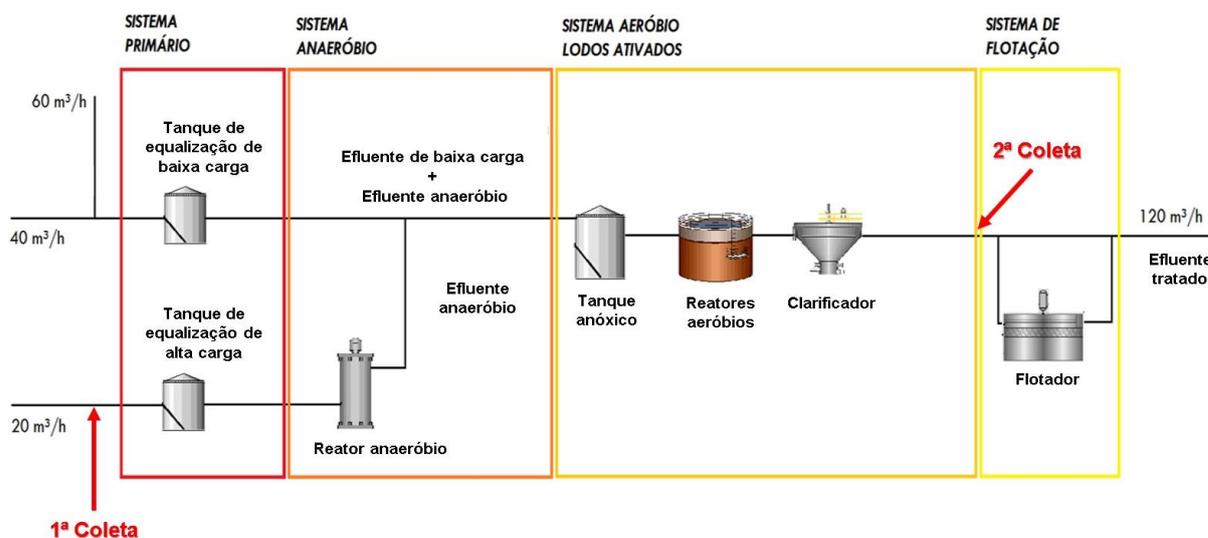
² Laudos internos da indústria constam amostragem em triplicata com resultado médio de 6,6 mg/L para fósforo ortofosfato remanescente no efluente tratado, sendo que a outorga concedida limita em 3,0 mg/L o fósforo residual para lançamento em corpo hídrico. Mais resultados do laudo são apresentados no capítulo de resultados (tópico 5.1).

Parâmetro	Método	Equipamento
Nitrito (mg/L)	SM 4500/B	Fotômetro Hanna HI 83099
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) (mg/L)	SM 4500/B	
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	SM 2320-B	
Dureza (mg/L CaCO ₃)	SM 3500 Ca-B	
Temperatura (°C)	SM 2550-B	Termômetro Hg Incoterm
pH (a 25°C)	SM 4500-H*/B	pH-metro PHTEK
Turbidez (NTU)	SM 2130-B	Turbidímetro PoliControl AP 2000
Cor aparente (mg/L PtCo)	SM 2120-B	Fotômetro Hanna HI 83099
Condutividade (µS/cm)	SM 2510-B	Condutivímetro Tec-4MP
Açúcares totais (mg/L) *	Método fenol-sulfúrico	Espectrofotômetro Femto 600 Plus
Ferro (mg/L)	SM 3111-B	Fotômetro Hanna HI 83099
Alumínio (mg/L)	SM 3111-B	
Sulfato (mg/L)	SM 4110-B	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	SM 4500 G	Oxímetro Lutron DO 5519

Fonte: APHA, 2012; *DUBOIS et al., 1956.

As coletas do efluente foram realizadas de maneira simples, a primeira, na entrada da estação de tratamento de efluentes da indústria, que por não ter passado por nenhuma etapa de tratamento, foi denominado, efluente bruto. A segunda coleta foi realizada logo após o sistema de lodos ativados, antes do tratamento terciário, cujo efluente foi denominado secundário. Na Figura 9 está apresentado o sistema de tratamento de efluentes da indústria onde foi realizado o estudo.

Figura 9 – Esquema da estação de tratamento de efluentes.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de efluente coletadas foram armazenadas em galões de polipropileno com volume de 30L, e encaminhadas para caracterização e tratamento por eletrocoagulação. Quando não utilizado imediatamente após a chegada ao laboratório, o efluente foi mantido sob refrigeração a 5 °C.

No momento da coleta na ETE foi realizada a medição de pH, temperatura e condutividade.

4.3.1 Métodos Analíticos

Para caracterização do efluente, definiu-se que as amostras seriam coletadas do galão homogeneizado, previamente deixadas em repouso por 30 minutos para estabilização com a temperatura ambiente.

Foi considerado efluente bruto aquele coletado na entrada da ETE da indústria, enquanto o efluente secundário foi coletado após o sistema de tratamento biológico composto por lodos ativados.

4.3.1.1 Açúcares totais

Na realização dos ensaios de determinação de açúcares totais presentes no efluente foi utilizado o método proposto por Dubois *et al.* (1956), no qual a amostra é misturada com fenol 5% v/v (0,53 mol/L) e ácido sulfúrico concentrado.

O método baseia-se na desidratação dos açúcares pelo ácido sulfúrico, produzindo aldeídos, que são capazes de se condensar em duas moléculas de fenol, resultando em um composto amarelo-alaranjado e, utilizando os princípios da colorimetria, é possível medir a absorvância das amostras, onde são utilizados os comprimentos de onda de 480 nm (para pentoses) e 490 nm (para hexoses). Como mais de 70% do carboidrato do milho é amido, o efluente contém quantidade significativa desse componente, que é uma junção de hexoses, as leituras no espectrofotômetro (FEMTO 600µ-Plus) foram realizadas a 490 nm.

4.3.1.2 Alumínio residual

Utilizou-se a adaptação do método SM3500B feito pela HANNA Instruments® para análise da quantidade de alumínio residual, na qual é utilizado 50 mL de efluente, faz-se a diluição de reagente padrão A (ácido ascórbico), para posterior diluição do reagente padrão B (reagente alumínico). Os dois reagentes combinados ao alumínio tingem a solução de vermelho. Enche-se duas cubetas de 10 mL com essa solução, diluindo-se o reagente padrão C (branqueador) em uma das cubetas, a qual será o branco, e lê-se absorvância da segunda. Com a rotina de cálculos embutida no fotômetro, têm-se a quantidade de íons Al^{+3} presentes. Nesta análise foi utilizado o fotômetro Hanna modelo 83099.

4.3.1.3 Ferro residual

Utilizou-se a adaptação do método 315B (3500-Fe B) feito pela HANNA Instruments® para análise da quantidade de ferro residual, na qual é utilizado 10 mL de efluente, faz-se a leitura da amostra no equipamento (branco) e então adiciona-se o reagente em pó, agitando a amostra até total diluição. Após total diluição insere-se a cubeta no equipamento, aciona-se o cronômetro de 3 minutos e realiza-

se a leitura ao término do tempo. Com a rotina de cálculos embutida no fotômetro (Hanna modelo 83099), tem-se a quantidade de Fe total presente.

4.3.1.4 Fósforo - Ortofosfato

Utilizou-se a adaptação do método SM4500P feito pela HANNA Instruments® para análise da concentração de fósforo ortofosfato, onde enche-se uma cubeta de 10 mL com efluente e lê-se a absorbância. Em seguida, adicionam-se 10 gotas de reagente padrão A (molibdato) e o reagente padrão B (pó aminoácido), que, ao reagir com o fósforo presente, causam uma coloração acinzentada na solução. A absorbância foi lida no fotômetro (Hanna modelo 83099).

4.4 ENSAIOS INICIAIS

Pelo fato da eletrocoagulação do efluente proveniente do processamento de milho ser um assunto ainda com exígua menção pela literatura, foram realizados ensaios iniciais que pudessem confirmar a viabilidade do processo.

Nestes ensaios iniciais, um conjunto de seis eletrodos de alumínio foram dispostos em série e em modo monopolar, conectado a uma fonte de alimentação CC (da marca Induvolt®) e parcialmente submerso (7,8 cm para eletrodos de alumínio e 5,7 cm para eletrodos de ferro) em um volume de efluente bruto de 500 mL que foi mantido sob agitação magnética, conforme apresentado na Figura 10.

O reator tem formato cilíndrico e dimensões de 9 cm de diâmetro interno e 12,5 cm de altura útil. A tampa do recipiente foi perfurada de modo a acondicionar os eletrodos e mantê-los afastados do fundo do reator.

A distância entre eletrodos foi de 4 cm entre cátodos e ânodos, e 2 cm entre ânodo-ânodo e cátodo-cátodo.

Para os ensaios iniciais foram utilizados eletrodos de alumínio, o qual foi submerso até que estive totalizado 23 cm² de área superficial em contato com o efluente em cada eletrodo. Nos ensaios principais (apresentados no Item 4.5) também foram utilizados eletrodos de ferro, o qual possui diâmetro diferente do eletrodo de alumínio, sendo necessário uma diferente profundidade de submersão para que totalize os mesmos 23 cm² de área superficial em contato com o efluente.

O eletrodo de alumínio tem 0,94 cm de diâmetro, enquanto o eletrodo de ferro apresenta 1,29 cm de diâmetro.

Figura 10 – Aparato utilizado para os ensaios iniciais de eletrocoagulação.



Fonte: Autoria própria.

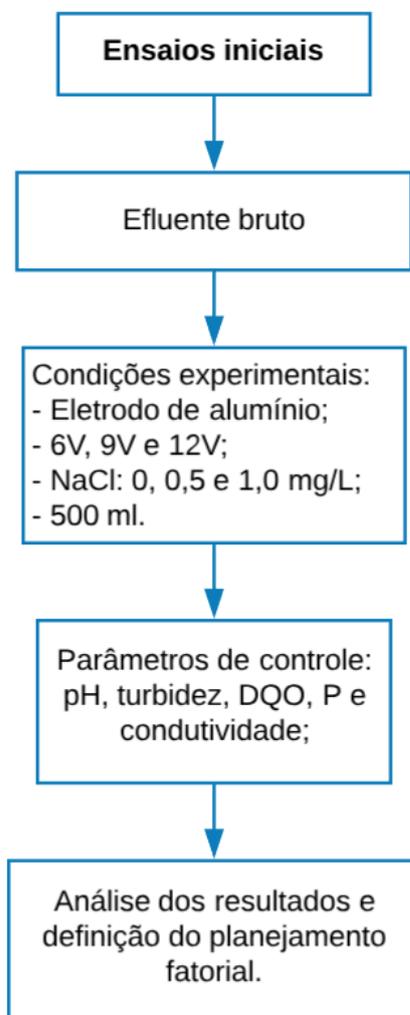
Os ensaios iniciais foram conduzidos em bateladas, unicamente com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da tecnologia de eletrocoagulação para o efluente em questão. Após análises de pH, turbidez, DQO, fósforo e condutividade, nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, a aplicabilidade da eletrocoagulação foi considerada satisfatória com a redução dos valores, sendo assim elegível para tratamento de forma mais detalhada.

Os testes foram realizados com alíquotas retiradas nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 minutos para serem avaliadas juntamente com a amostra do efluente no tempo zero. Para estes testes foram aplicadas diferentes tensões (6, 9 e 12V) em um volume de efluente de 500 mL e 0,5 mg/L e 1 mg/L de NaCl como reagente eletrolítico.

Todos os testes de eletrocoagulação foram realizados após estabilização do efluente em temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Para que fosse alcançada esta temperatura o efluente ficou fora do resfriamento por 30 minutos antes do início de cada ensaio.

Na Figura 11 é apresentada uma ilustração do fluxo, os ensaios e os parâmetros controlados nos testes iniciais de eletrocoagulação.

Figura 11 – Fluxo dos ensaios iniciais.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios iniciais, foi possível realizar os ensaios principais e à partir do planejamento fatorial definir as condições experimentais que obtiveram as melhores eficiências de remoção de fósforo do efluente industrial.

4.5 ENSAIOS PRINCIPAIS

4.5.1 Caracterização do Efluente

Nesta etapa foi realizada uma re-caracterização do efluente bruto para os parâmetros de controle e caracterização completa do efluente secundário, conforme métodos e equipamentos descritos no Quadro 2.

O efluente a ser utilizado tanto na caracterização, no planejamento fatorial e em todos os experimentos dos estudos cinéticos, sugeridos para estas etapas seguintes, foi coletado em volume suficiente para que os ensaios de eletrocoagulação fossem feitos a partir de um mesmo lote, mantendo dessa forma as mesmas características físico-químicas. No momento da coleta foram feitas as medições do pH, temperatura e da condutividade, antes de armazená-los.

4.5.2 Planejamento Fatorial

Segundo Pereira Filho (2017), o planejamento experimental pode ser um grande auxiliar para um experimentador que deseja identificar, dentre um número alto de variáveis, aquela ou aquelas que apresentam um elevado potencial de influenciar a resposta experimentada. Deste modo, deve-se previamente selecionar, com base em referencial bibliográfico relevante, quais fatores (variáveis) serão testados e quais níveis serão aplicados.

Diversos estudos, de diferentes áreas de pesquisa, utilizam o método de planejamento fatorial para organizar e auxiliar a etapa experimental da pesquisa, ainda, é possível encontrar pesquisas que relatam estudos com eletrocoagulação que utilizam este método (DE SANTANA, 2018; MÓDENES et al., 2017; DE PAULI et al., 2012).

No presente trabalho foi realizado um planejamento 2^2 , onde o “2” representa os níveis, e o “2” os fatores a variar. Os fatores adotados foram: potencial (tensão inicial) e concentração de eletrólito (NaCl). Cada fator escolhido foi estudado no nível baixo e no nível alto, conforme é apresentado na Tabela 4, além disso, foram realizados ensaios no ponto central.

Tabela 4 – Fatores do planejamento fatorial e respectivos níveis.

FATOR	NÍVEIS	
	BAIXO	ALTO
Potencial (V)	6	12
NaCl (g/L)	0,0	1,0

Fonte: Autoria própria.

O planejamento proposto na Tabela 4 foi realizado de maneira idêntica tanto para eletrodos de alumínio quanto de ferro, com a finalidade de comparação do desempenho, particularmente no que diz respeito à eficiência de remoção de fósforo.

Para todos os ensaios do planejamento foram mantidos constantes o formato e a distância dos eletrodos (4 cm), área superficial dos eletrodos (23 cm²) em contato com a amostra, o volume de amostra (500 mL), a velocidade de agitação do efluente, a temperatura inicial (~20 °C). O tempo total de cada ensaio foi de 60 minutos.

Nas condições mencionadas, foi avaliada a eficiência da eletrocoagulação na remoção de fósforo e na redução de DQO e turbidez do efluente industrial, nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 minutos de experimento.

Os eletrodos (três cátodos e três ânodos) foram dispostos em série e conectados em modo monopolar a uma fonte de corrente contínua da marca Minipá® e modelo MPS 3003 (a fonte Induvolt foi utilizada somente nos testes iniciais).

Tanto as condições estipuladas no planejamento, quanto o uso de diferentes materiais de eletrodos foram utilizados para tratamento do efluente bruto. Na sequência, foram realizados os mesmos testes, nas mesmas condições para tratamento de efluente secundário.

Para o efluente secundário, a eletrocoagulação foi aplicada como tratamento terciário de polimento (simulando a mesma situação que seria aplicado na indústria), pois, sob determinadas condições, como por exemplo em efluentes contendo carboidratos, a eletrocoagulação tem se mostrado pouco efetiva para a remoção de DQO (SHUBHANEEL et al., 2018). Assim, no tratamento biológico ocorre a remoção

da matéria orgânica e conseqüentemente a redução da DQO e com a eletrocoagulação é possível remover o teor de fósforo completamente ou à níveis abaixo do permitido pela licença ambiental.

O objetivo principal desta etapa foi verificar se a utilização de um efluente proveniente do tratamento secundário aeróbio, ou seja, praticamente isento de matéria orgânica, contribuiria de alguma maneira para a remoção de fósforo, uma vez que que haveria menos compostos para competir com o fósforo pelos íons de alumínio/ferro liberados pelos eletrodos.

Nos ensaios de eletrocoagulação foi utilizada densidade de corrente no intervalo de $1,5 \text{ mA/cm}^2$ e 10 mA/cm^2 , semelhante ao estudo realizado por Bektas et al. (2004) para remoção de fósforo em dosagens que variam de 10 a 100 mg/L, as quais são particularmente similares e superiores à concentração usualmente encontrada no efluente da ETE, o qual é objeto de estudo desta pesquisa.

O potencial escolhido para ser aplicado nos ensaios está em uma faixa eficiente para remover concentrações de fósforo que podem chegar a 100 mg/L. Já que em condições similares de densidade de corrente e com concentração inferior à 100 mg/L de fosfato, Lacasa et al. (2011) conseguiram remoção total do mesmo, em solução sintética aplicando 7V de potencial.

Os níveis de tensão inicial aplicados foram de 6V, 9V e 12V, corroborando os resultados positivos obtidos nos ensaios iniciais. O mesmo nível de tensão foi utilizado por Satana et al. (2018). Este nível de tensão inicial tende a diminuir ao decorrer do ensaio, pois para manter a corrente contínua a tensão decai em resposta ao aumento da condutividade, conforme os eletrodos liberam íons no efluente.

Os valores de corrente e densidade de corrente variam em cada análise a depender da quantidade de eletrólito utilizado e nível de tensão inicial. A densidade de corrente utilizada variou de $1,31 \text{ mA/cm}^2$ a $7,16 \text{ mA/cm}^2$

Quanto ao eletrólito, neste estudo foi levado em consideração uma dosagem máxima, tanto no delineamento quanto nos ensaios cinéticos, de 1 g/L de NaCl, otimizando o consumo energético e alcançando os resultados esperados.

Em dosagens acima de 5 mg/L de NaCl é promovido um superconsumo dos eletrodos por corrosão, conhecida como corrosão "*pitting*", e além disso, a dissolução do eletrodo (ânodo) é irregular (MERZOUK et al., 2009).

Durante todos os experimentos de eletrocoagulação a agitação do sistema foi constante. Esta velocidade permitiu manter as condições uniformes e evitar a formação de gradiente de concentração na célula de eletrólise, não só facilitando o movimento dos íons, como aumentando sua mobilidade, além de formar os flocos mais rapidamente. Com isso também foi evitado o acúmulo de bolhas de H₂ e O₂ que possuem propriedade isolante ao aderir na superfície dos eletrodos (KHANDEGAR, SAROHA, 2013; MODIRSHAHLA et al., 2007).

Entre cada ensaio de eletrocoagulação os eletrodos foram limpos com solução de HCl 10% (KOBYA et al., 2003).

4.5.3 Ensaios cinéticos e consumo energético

A partir dos resultados obtidos com as análises principais, foram estipuladas as condições operacionais para serem realizados os ensaios cinéticos, que permitiram prever as melhores taxas de remoção de fósforo no menor tempo, relacionando com o consumo de energia necessário para remover o fósforo pela eletrocoagulação e atender os padrões de limites para lançamento.

Também, com base nos resultados das análises principais foi possível identificar a viabilidade de se tratar o efluente bruto ou secundário, em termos de fator resposta para a maior eficiência na remoção do fósforo, levando em consideração o efeito matriz e o tempo de tratamento por eletrocoagulação (SANGAL et al., 2013).

Nesta etapa de realização dos ensaios cinéticos foi avaliada a remoção de fósforo em intervalos menores, com retirada de amostras nos tempos 3, 5, 7, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 60 minutos de tratamento. No tempo que a amostragem atingiu o valor de fósforo residual permitido para lançamento foram feitas também medições de, OD, turbidez, DQO, pH, voltagem, NO₃, NO₂⁻, N⁻NH₃, sulfato, alcalinidade, condutividade e residual de ferro ou alumínio.

Foi aplicado um modelo para obtenção dos resultados de consumo energético, conforme descrito por Merzouk et al. (2009a) e Brillas et al. (2009), leva em consideração a variação da voltagem, uma vez que a mesma tende a variar durante o processo. A Equação 1 foi aplicada para o efluente bruto e para o efluente secundário.

$$C_{Energia} (W.h/m^3) = \frac{\Delta E_{cell}.I.t}{V} \quad (1)$$

Assim foram obtidos valores de consumo de energia utilizando a seguinte equação:

$$C_{Energia} (W.h/gfósfororemovido) = \frac{\Delta E_{cell}.I.t}{(TP_0 - TP_f).V} \quad (2)$$

Sendo que ΔE_{cell} voltagem média no período de eletrocoagulação (V), I é a corrente (A), t é o tempo de reação de eletrocoagulação (h), V é o volume de efluente tratado (m^3), TP_0 e TP_f são as concentrações iniciais e finais de fósforo no efluente (mg/L) (ZHANG et al., 2016).

Brillas et al. (2009) apontaram o consumo energético como fator indispensável para apontamento da viabilidade da tecnologia de eletrocoagulação.

Ainda, para compor o custo final do processo é necessário calcular o gasto com eletrodo, visto que o preço e o consumo do metal influenciam no custo operacional da ETE.

Para calcular o consumo do metal foi aplicada a Equação 3, conforme utilizado por Kobya et al. (2016a).

$$C_{Eletrodo} (kg/m^3) = \frac{MW.I.t}{z.F.V} \quad (3)$$

Sendo que, MW é massa molar do metal (g/mol), z é o número de mols envolvidos na reação e F é a constante de Faraday ($F=96487$ C/mol).

Com a informação do consumo de energia e consumo do eletrodo é possível calcular o custo operacional, conforme Equação 4.

$$Custo\ operacional \left(\frac{R\$}{m^3} \right) = x.C_{Eletrodo} + y.C_{Energia} \quad (4)$$

Sendo que, x é preço unitário do eletrodo (R\$/kg) e y é o preço da energia elétrica (R\$/kWh).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE TRATADO PELA INDÚSTRIA

Na Tabela 5, são apresentados dados, fornecidos pela indústria, referentes à algumas características físico-químicas do efluente tratado atualmente por ela. Os valores de todos os parâmetros fornecidos estão presentes no Apêndice A.

Tabela 5 – Dados do efluente tratado conforme laudo fornecido

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
DQO (mg/L)	85,4	28,9	30,2	48,17
Fósforo (mg/L)	7,07	4,25	8,47	6,60
pH (25°C)	7,49	7,45	7,42	7,45

Fonte: Autoria própria.

Embora seja possível verificar na Tabela 5 que as concentrações de Fósforo são “relativamente baixas”, contudo, a licença de operação da indústria tem como condicionante concentração máxima de 3mg/L de fósforo, o que indica a necessidade da adoção de tratamento complementar e reforça a importância prática desta pesquisa..

Observa-se também que em termos de remoção de DQO, o atual sistema de tratamento de efluentes é bastante satisfatório, atingindo redução deste parâmetro para valores aceitáveis para lançamento de efluente, alcançando eficiência de 99% de redução. A média da DQO para efluente bruto é 10.000 mg/L, enquanto o efluente tratado apresentavam valores que variam de 20 a 80 mg/L.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Na Tabela 6 são apresentados os valores obtidos na caracterização físico-química do efluente bruto coletado na indústria.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente bruto.

Parâmetro	Valor	Unidade de Medida
Cor aparente	5720	mg/L PtCo
Turbidez	307	NTU

(continua)

Parâmetro	Valor	Unidade de Medida
Temperatura	~45	°C
(conclusão)		
pH	5,3	-
DQO	8864	mg/L
Sólidos totais	7600	mg/L
Sólidos totais fixos	1300	mg/L
Sólidos totais voláteis	6300	mg/L
Fósforo (ortofosfato)	75	mg/L
Fosfato (PO_4^{-3})	296	mg/L
Nitrato (NO_3^-)	1672	mg/L
Nitrito	3,5	mg/L
Nitrogênio amoniacal (N-NH_3)	68,5	mg/L
Alcalinidade	550	mg/L CaCO_3
Dureza	2,1	mg/L CaCO_3
Condutividade	202,3	$\mu\text{S/cm}$
Açúcares totais	895	mg/L
Oxigênio dissolvido	4,1	mg/L
Ferro	1,68	mg/L
Alumínio	0,39	mg/L

Fonte: Autoria própria.

Abdel-Fatah et al. (2015) apontaram em sua pesquisa valores médios para caracterização de efluente de um indústria de processamento de milho semelhante às encontradas neste estudo, onde as médias dos parâmetros analisados e apresentados pelos autores foram: 8000 mg/L de DQO, temperatura de ~35 °C e pH de 5-8. Também, Ovez et al. (2001) estudaram efluente de moagem de milho à úmido e o mesmo apresentou pH de 5,2, sendo muito próximo ao valor do efluente estudado nesta pesquisa.

Mazundar et al. (2014) reportaram características semelhantes em alguns aspectos para o efluente da indústria de processamento de milho localizada na Índia, onde foi mensurado DQO de 1920 mg/L, fosfato de 290 mg/L, cor de 2300 g/L PtCo e pH de 7,8.

Segundo Ersahin et al. (2007), as concentrações de fósforo e nitrogênio podem chegar a valores de aproximadamente 125 e 175 mg/L, respectivamente. Ovez et al. (2001), apontaram valores de fósforo também próximos a 125 mg/L e Eremektar et al. (2002) reportaram valores menores, próximos a 33 mg/L, ainda, os

mesmos autores obtiveram 23 mg/L para nitrogênio amoniacal para efluente de processamento de milho.

Ao caracterizar o efluente da uma indústria de processamento de milho do Egito, Ewida (2020) encontrou valores próximos ao deste estudo, sendo pH de 7,3, alumínio residual de 23 mg/L, condutividade de 1430 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ferro residual de 243 mg/L e DQO de 11750 mg/L.

Para efluente da indústria de panificação, onde há a utilização de amido de milho entre outros subprodutos do milho, Altinbas et al. (2003) apresentaram valores de fósforo ortofosfato de 6,6 mg/L, ainda, os mesmos autores informaram valores de 4,9 mg/L para ferro residual, 2350 mg/L para alcalinidade, 206 mg/L para nitrogênio amoniacal, pH de 6,2 e DQO de 15850 mg/L.

Os valores obtidos pela caracterização do efluente bruto indicaram que a eletrocoagulação poderia ser uma técnica viável como uma das etapas de tratamento, uma vez que fatores importantes que afetam diretamente o processo de eletrocoagulação, como pH e condutividade encontram-se em uma faixa de trabalho que corrobore a eficiência do sistema.

Embora a condutividade seja “baixa”, ela pode ser aumentada com a adição de eletrólito para favorecer um aumento no rendimento da eletrocoagulação. Porém, resultados bons foram obtidos mesmo com condutividade “baixa” e sem adição de eletrólitos. Sala e Gutiérrez-Bouzán (2014) obtiveram valores consideráveis de remoção de cor utilizando efluente com condutividade inicial de até 92,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tian et al. (2018) também apresentaram resultados favoráveis para remoção de poluentes com baixa condutividade, tanto nos testes com efluente bruto como nos testes para efluente secundário de uma ETE municipal. Refere-se à condutividade baixa valores menores que 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pois alguns efluentes, como de celulose e papel, apresentam facilmente, condutividade acima de 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que lhe trás vantagens consideráveis quando aplicada a tecnologia de eletrocoagulação.

A ótima eficiência na remoção de sólidos pela ETE estudada é perceptível ao analisar os resultados da Tabela 7 em comparação à Tabela 6. Pois os altos valores de sólidos totais (7600 mg/L), sólidos totais fixos (1300 mg/L) e sólidos totais voláteis (6300 mg/L), decrescem para 1100 mg/L, 300 mg/L e 800 mg/L, respectivamente.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos com a caracterização do efluente secundário coletado na indústria.

Tabela 7 – Caracterização físico-química do efluente secundário.

(continua)		
Parâmetro	Valor	Unidade de Medida
Cor aparente	64	mg/L PtCo
Turbidez	21	NTU
Temperatura	31	°C
(conclusão)		
Parâmetro	Valor	Unidade de Medida
pH	7,3	-
DQO	52	mg/L
Sólidos totais	1100	mg/L
Sólidos totais fixos	300	mg/L
Sólidos totais voláteis	800	mg/L
Fósforo (ortofosfato)	7,6	mg/L
Fosfato (PO_4^{-3})	26	mg/L
Nitrato (NO_3^-)	22,5	mg/L
Nitrito	0,8	mg/L
Nitrogênio amoniacal (N-NH_3)	4,1	mg/L
Alcalinidade	120	mg/L CaCO_3
Dureza	1,3	mg/L CaCO_3
Condutividade	184,8	$\mu\text{S/cm}$
Açúcares totais	140	mg/L
Oxigênio dissolvido	2,3	mg/L
Ferro	1,32	mg/L
Alumínio	0,46	mg/L

Fonte: Autoria própria.

Tian et al. (2018) apresentaram um efluente municipal com condutividade de 900 $\mu\text{S/cm}$ no efluente bruto e 600 $\mu\text{S/cm}$ no efluente coletado após o clarificador secundário, o que indica que a condutividade não é removida após passar por tratamento biológico. O mesmo acontece nesta pesquisa, onde a condutividade continua no mesmo patamar.

Em pH neutro (7,25), Nguyen et al. (2016) apresentaram ótimos resultados de eficiência na remoção de fósforo, atingindo até 95,5% de remoção. Isso supre uma deficiência do sistema de tratamento biológico, uma vez que quando apresentada alta razão entre DQO e fósforo ($\text{DQO:P}=118,2$), o desempenho do sistema biológico não é eficaz para remover o nutriente (ZHANG et al., 2011).

A razão de carga mínima de DOQ:P para remoção de aproximadamente 95% de fósforo é 13:1, sendo necessário, muitas vezes, realizar a adição de fósforo no

sistema biológico para completar a carga necessária (BROUGHTON et al., 2008). Para uma carga de 8864 mg/L de DQO, seria necessário ao menos 681 mg/L de fósforo para que o tratamento biológico fosse capaz de remover 95%. Ainda assim, o fósforo residual seria elevado (34 mg/L).

A condutividade do efluente secundário é levemente menor que a condutividade do efluente bruto. Isto pode ser uma desvantagem para o tratamento, porém, a carga de poluentes a ser removido no efluente secundário é menor, o que facilita muito a ação da eletrocoagulação.

5.3 ANÁLISES INICIAIS

Os resultados das análises iniciais demonstraram foram importantes para a avaliação da aplicabilidade da tecnologia de eletrocoagulação para o efluente bruto.

Na Tabela 8 é possível observar a eficiência de remoção nos parâmetros de turbidez, fósforo e DQO alcançada através dos testes com e sem adição de NaCl, nas correntes de 6V, 9V e 12V ao término dos ensaios, transcorridos 60 minutos de eletrocoagulação.

Tabela 8 – Eficiência de remoção da turbidez, fósforo e DQO pela eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e 60 minutos de tratamento.

Tensão (V)	Dosagem de NaCl (mg/L)	Eficiência de Remoção (%)		
		Turbidez	Fósforo	DQO
6	0	55,4	70,7	20,4
6	0,5	84,4	92,7	17,9
6	1	97,1	96,7	20,0
9	0	86,0	93,3	10,0
9	0,5	98,7	98,8	15,0
9	1	99,0	99,3	13,3
12	0	98,4	97,3	23,3
12	0,5	99,0	99,7	30,0
12	1	99,3	99,7	22,9

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 8 comprovam que a tecnologia de eletrocoagulação foi eficaz na remoção de turbidez e fósforo, sendo este último objetivo da pesquisa em virtude da problemática apresentada pela indústria que forneceu o efluente.

Foi possível visualizar a baixa remoção de DQO, chegando no máximo à 29,7% o qual é atribuída ao alto valor de DQO no efluente bruto, correspondente à 8864 mg/L.

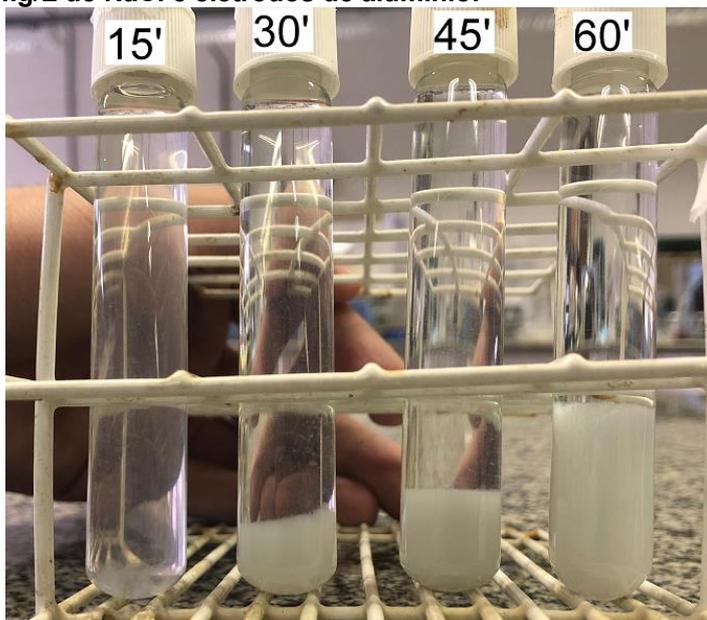
Em ensaios semelhantes realizados por Rusdianasari et al. (2019) foi possível observar uma remoção de DQO semelhante à obtida neste trabalho (~30% com 12V em 60 minutos), porém, ao permanecer tratando o efluente por 150 minutos a eficiência de remoção alcançou 90%. A remoção de DQO não é objetivo deste trabalho, pois a ETE da indústria estuda já apresenta eficiência de remoção satisfatória se avaliada a exigência de concentração desse parâmetro em sua licença de operação.

A redução da turbidez do efluente é uma das várias vantagens da aplicação da eletrocoagulação, conforme pode ser verificado na Tabela 8 e na Figura 12, foi possível remover mais de 99% da turbidez. Esta alta eficiência de remoção de turbidez também foi obtida em pesquisas utilizando eletrocoagulação em efluentes de panificação (94,4%) (DE SANTANA et al., 2018), efluente de produção de batata chips (98%) (KOBYA et al., 2006b), efluente de vinícola usando eletrodos de ferro (92,3%) e eletrodos de alumínio (98,6%) (KARA et al., 2013).

Outro ponto interessante foi o aumento do lodo gerado conforme aumentou a eficiência de remoção, logo, a turbidez diminuiu, pois houve um maior arraste de partículas em suspensão.

Como há uma formação de coagulantes no meio gerando hidróxidos de alumínio durante a eletrocoagulação (OMWENE, KOBYA, 2018), a turbidez é removida por adsorção e/ou arraste físico (HAKIZIMANA et al., 2017).

Figura 12 – Amostras coletadas nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos de ensaio utilizando 12V, 1,0 mg/L de NaCl e eletrodos de alumínio.

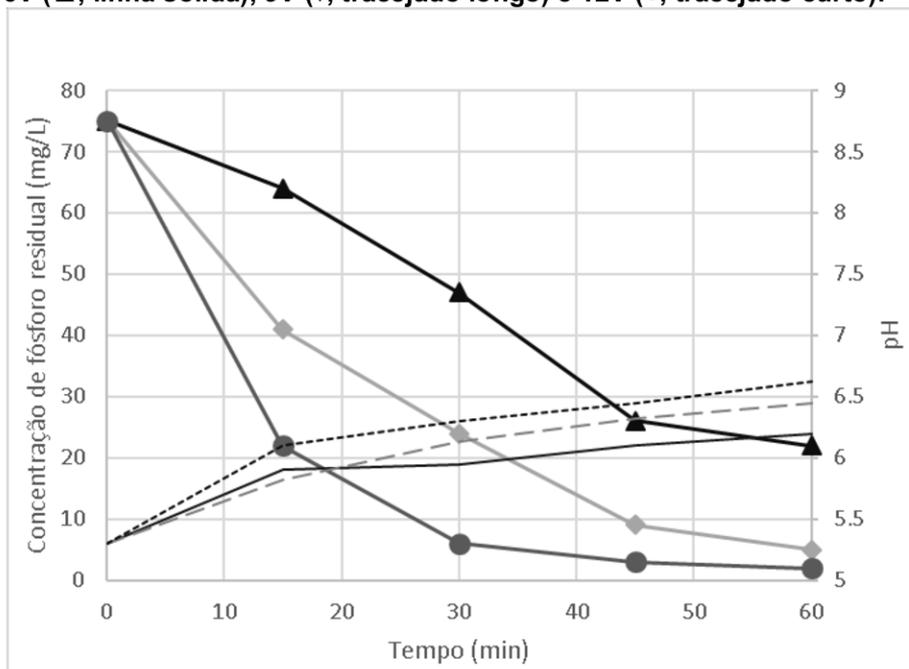


Fonte: Autoria própria.

Todos os experimentos foram realizados com o pH inicial do efluente de 5,3.

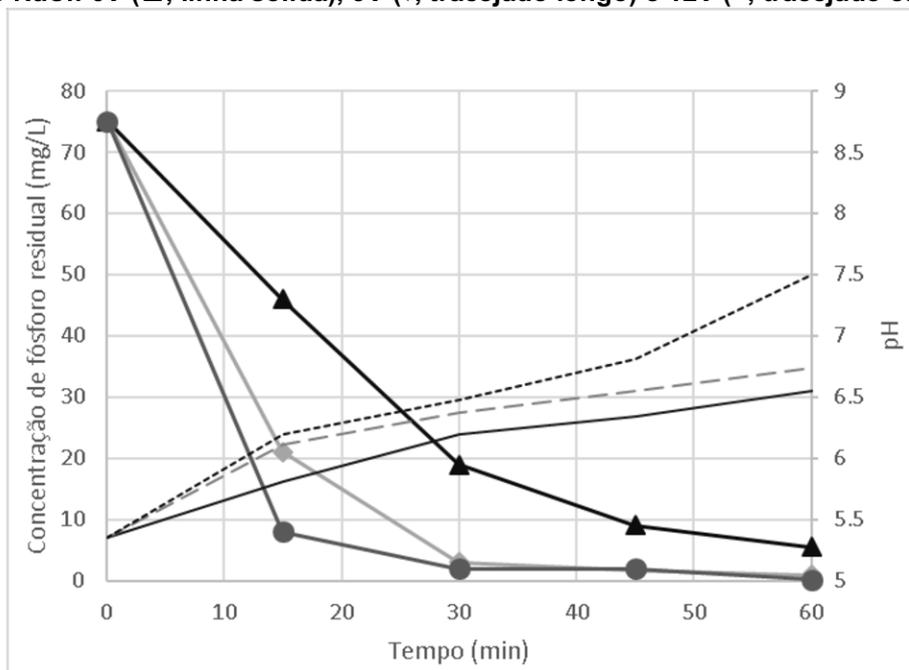
Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentados os resultados das análises iniciais com a eficiência de remoção de fósforo e comportamento do pH para as diferentes dosagens de NaCl (0, 0,5 mg/L e 1,0 mg/L) e diferentes níveis de tensão aplicados (6V, 9V e 12V).

Figura 13 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).



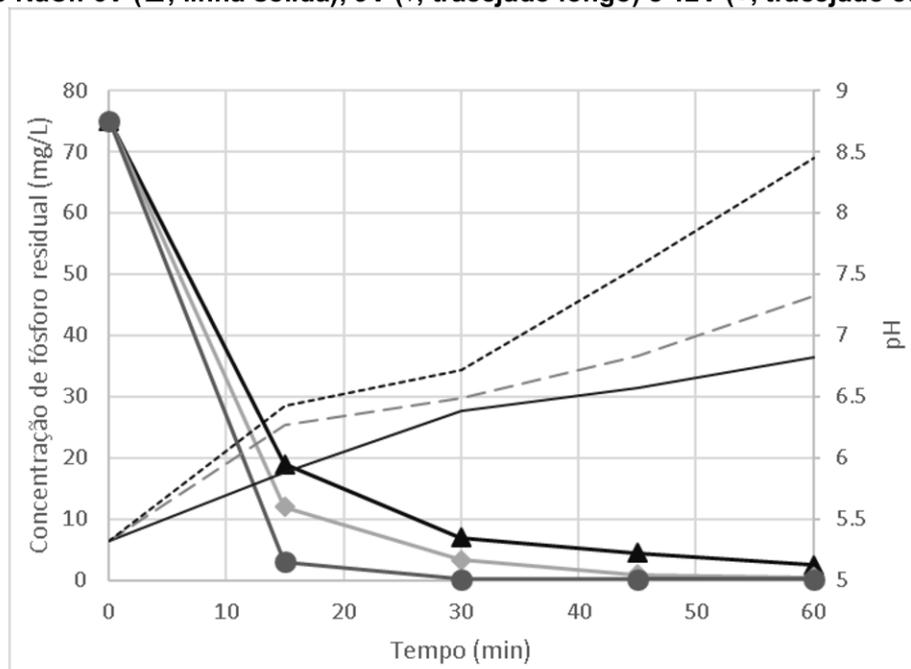
Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de NaCl: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de NaCl: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto).



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a Figura 15, constata-se que a redução da concentração de fósforo nos primeiros 15 minutos aplicando 12 V foi a que apresentou maior remoção.

Observando as três figuras é possível verificar a influência do potencial na remoção do fósforo em associação ao incremento de eletrólito resultando em maior liberação de alumínio. Com isso, maior há uma maior formação de hidróxidos metálicos que atuam na formação de $AlPO_4$, precipitando-o e realizando sua remoção do efluente (SAHU et al., 2014; FARHADI et al., 2012; LACASA et al., 2011).

A adição de eletrólito no efluente altera a sua condutividade, aumentando-a, e com isso ocorre maior geração de hidroxilas no cátodo, aumentando o pH durante a eletrocoagulação (MOUSSA et al., 2017). A eletrocoagulação tem esta característica de promover este aumento de pH em efluentes ácidos, permitindo que o mesmo seja lançado em corpo hídrico, dispensando ajustes do mesmo (NAWARKAR, SALKAR, 2019).

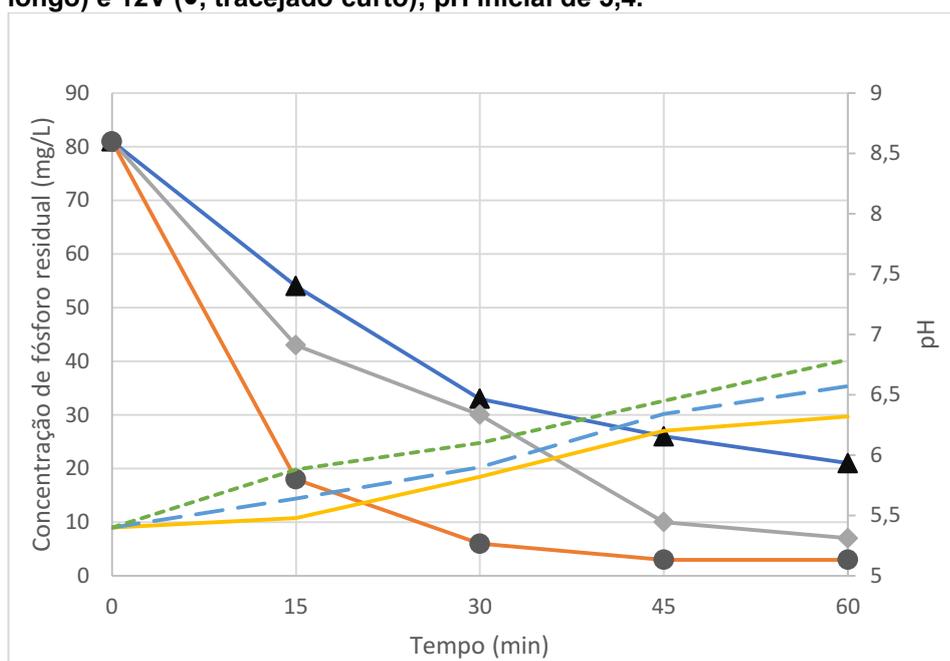
5.4 ANÁLISES PRINCIPAIS

As análises principais compreendem tanto o efluente bruto quanto o secundário, tratados com eletrodos de alumínio ou de ferro.

5.4.1 Eletrocoagulação em efluente bruto utilizando eletrodo de alumínio

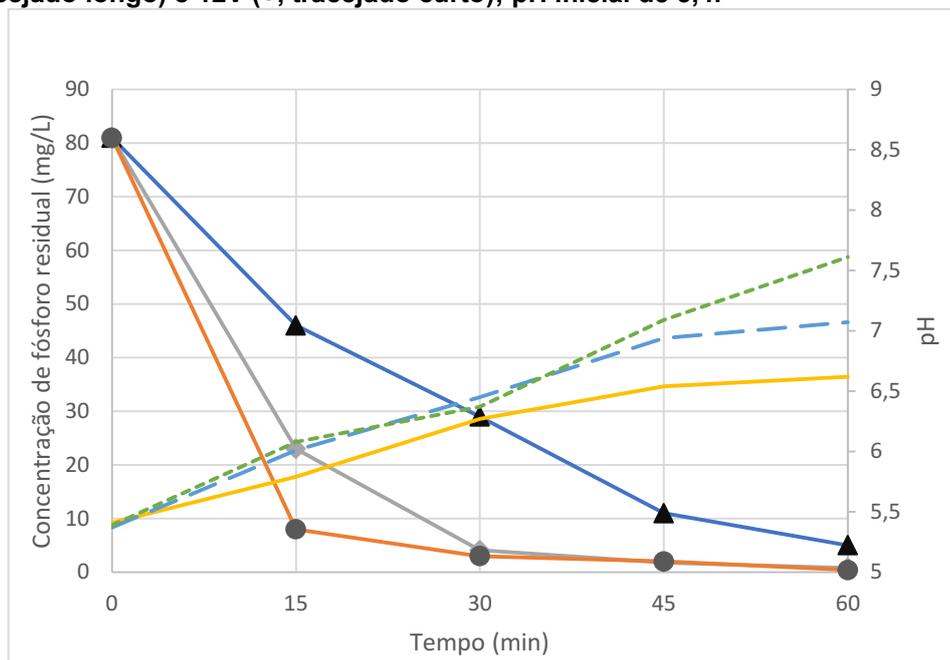
Nas Figuras 16, 17 e 18 estão apresentados os resultados obtidos com corrente inicial de 119 mA (1,72 mA/cm²), 192 mA (2,78 mA/cm²) e 264 mA (3,82 mA/cm²). Os dados apresentados também incluem os testes realizados com diferentes dosagens de eletrólito (0,0 mg/L, 0,5 mg/L e 1,0 mg/L de NaCl).

Figura 16 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



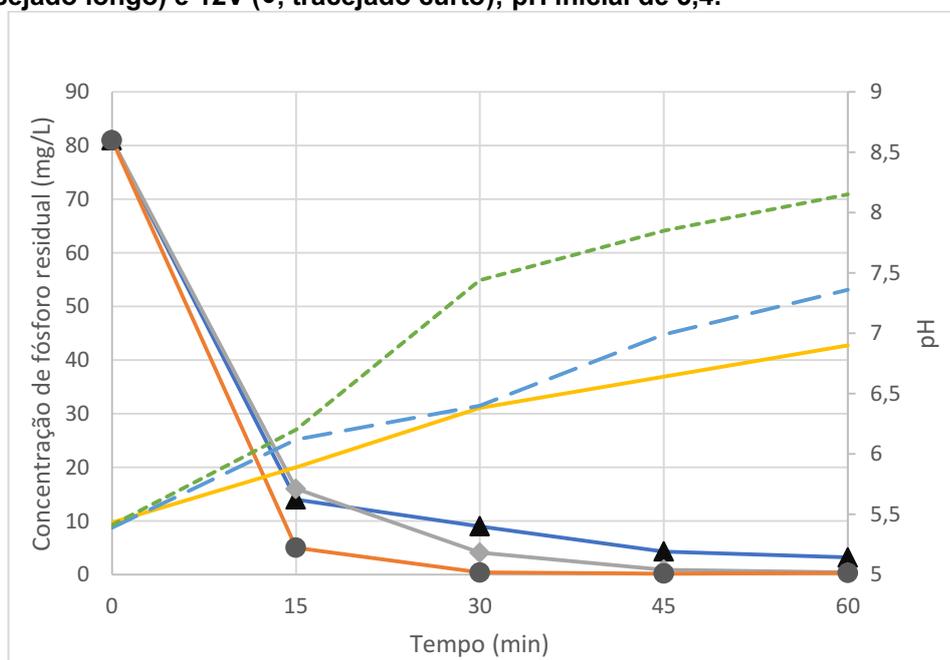
Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



Fonte: Autoria própria.

Os testes aplicados com eletrodos de alumínio, de forma detalhada, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com as análises iniciais. A eficiência de remoção de fósforo aproximou-se do 100% e o comportamento de aumento do pH se repetiu.

Em todos os gráficos é visível a remoção de fósforo nos ensaios de eletrocoagulação, todavia, com a adição de eletrólitos, a remoção é significativa logo nos primeiros 15 minutos de tratamento. Além da remoção de fósforo, o tratamento por eletrocoagulação também promove remoção de turbidez e de DQO.

Como já havia sido constatado na etapa de ensaios iniciais, o aumento de concentração de eletrólito promove aumento na remoção de poluentes, como o fósforo. Corroboram esse resultado os estudos de Arambarri et al. (2019) QUE obtiveram, em 10 minutos, 76% de remoção de fósforo com 600 $\mu\text{S/cm}$, porém, apenas 3% com 200 $\mu\text{S/cm}$. Em estudo de efluente doméstico, Nguyen et al. (2016), obtiveram melhora na remoção de fósforo de 59,8% (1,07 mg/L) para 95,5% (0,12 mg/L) após aumentar as dosagens de NaCl, elevando a condutividade de 484 $\mu\text{S/cm}$ para 1487 $\mu\text{S/cm}$.

Além das vantagens relatadas, com a adição de NaCl no ânodo ocorre a reação de geração de cloro na forma de HOCl, OCl^- e Cl_2 , o que resulta também em desinfecção e oxidação de vários compostos orgânicos nas águas residuais (NGUYEN et al. 2016).

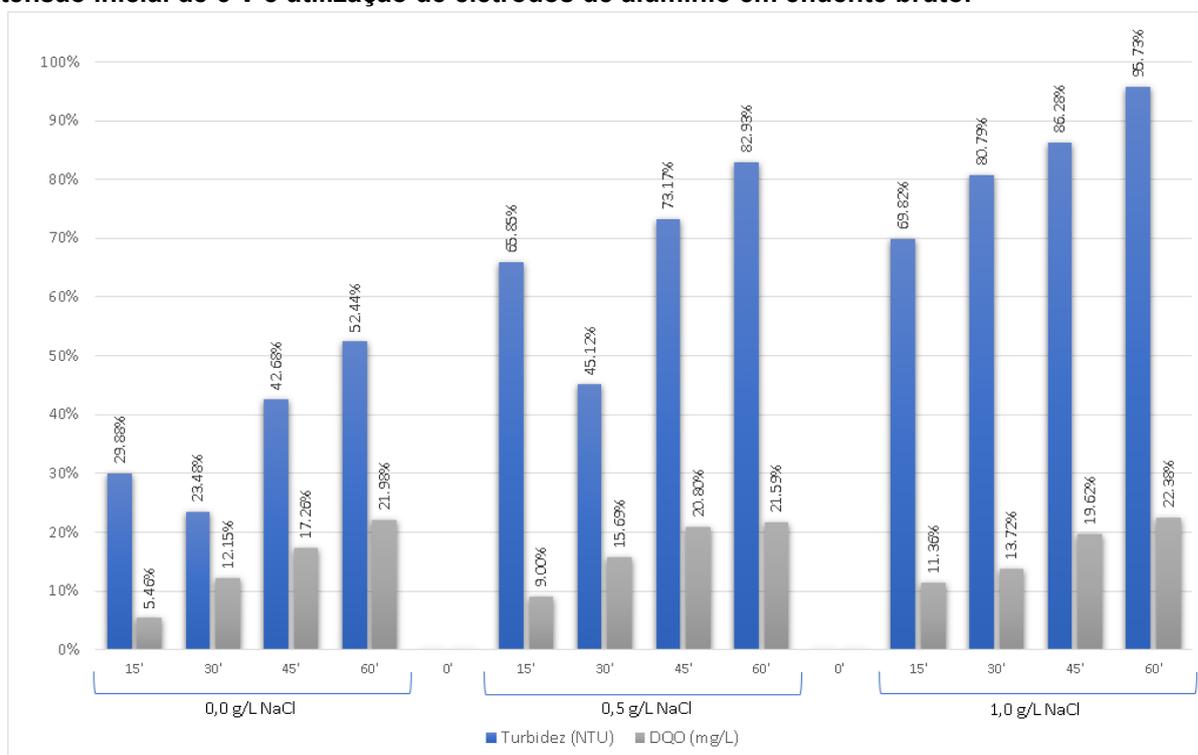
Todos os testes com efluente bruto e eletrodos de alumínio resultaram no aumento de pH, com valor máximo de 8,2. Diversos estudos utilizando efluentes industriais, realizando tratamento por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, adição de NaCl como eletrólito e com pH inicial próximo de 5, como neste estudo, reportaram comportamento semelhante na variação do pH com o seu aumento no decorrer do tratamento. Esfandyari et al. (2014) ao realizar o tratamento de efluente da indústria de azeitonas para remoção de cor, DQO e turbidez variou o pH inicial de 3 a 9, contudo, os melhores resultados foram observados para pH inicial de 5.

Gatsios et al. (2015) trataram efluente de refinaria, com eletrodos de ferro e alumínio, pH inicial 6 e corrente de 0,1 A, e observaram remoção de até 100% dos metais pesados que eram escopo do estudo em que, após 90 minutos de ensaio o pH final variou de 6,4 a 8,5. Semelhante a isso ocorreu no presente estudo, onde o pH final variou de 6,3 a 8,1, ainda que o pH inicial fosse 5,4 e o tempo de tratamento 60 minutos.

Graça et al. (2019) utilizaram de eletrodos de alumínio para analisar o comportamento do pH e do alumínio residual em água deionizada com concentração de 0,35 mg/L de NaCl, pH inicial de 6,2 em três correntes: 40 mA, 100 mA e 190 mA. O tratamento com eletrocoagulação teve duração de 30 minutos e, após este tempo, a eletrocoagulação foi interrompida e os eletrodos removidos, porém, o monitoramento do pH e do alumínio residual continuou pelos próximos 60 minutos. Nos três cenários testados o pH subiu nos primeiros 30 minutos, atingindo até 6,4. Este aumento de pH pode ser atribuído à produção de íons hidróxido no cátodo, que não são neutralizados. Esses íons hidróxido não são neutralizados, uma vez que a principal reação no ânodo é a dissolução do alumínio e não a produção de oxigênio pela eletrólise da água. Para a segunda parte do experimento (sem corrente), o pH decaiu lentamente até o final da operação. Esta redução no pH pode ser atribuída ao consumo de íons hidróxido na formação de precipitados de $Al(OH)_3$.

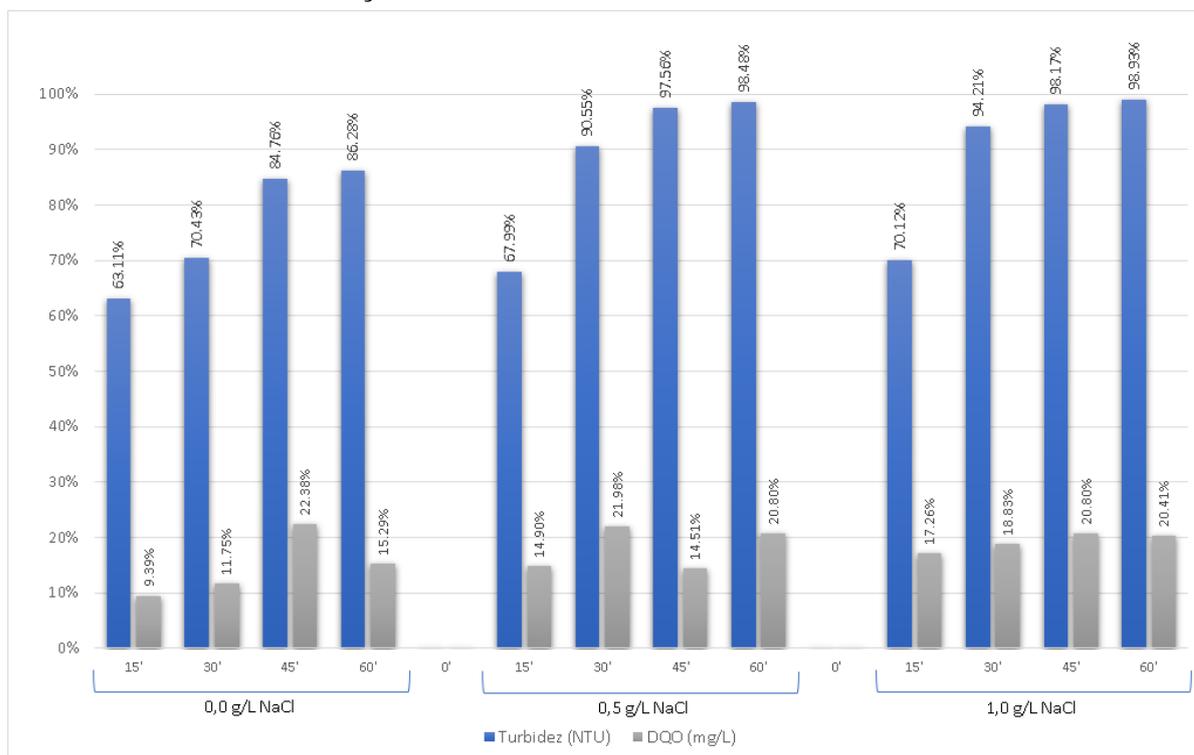
Nas Figuras 19, 20 e 21 estão demonstrados os valores de percentual de remoção de cada parâmetro ao decorrer do tempo para as três densidades de corrente citadas anteriormente.

Figura 19 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.



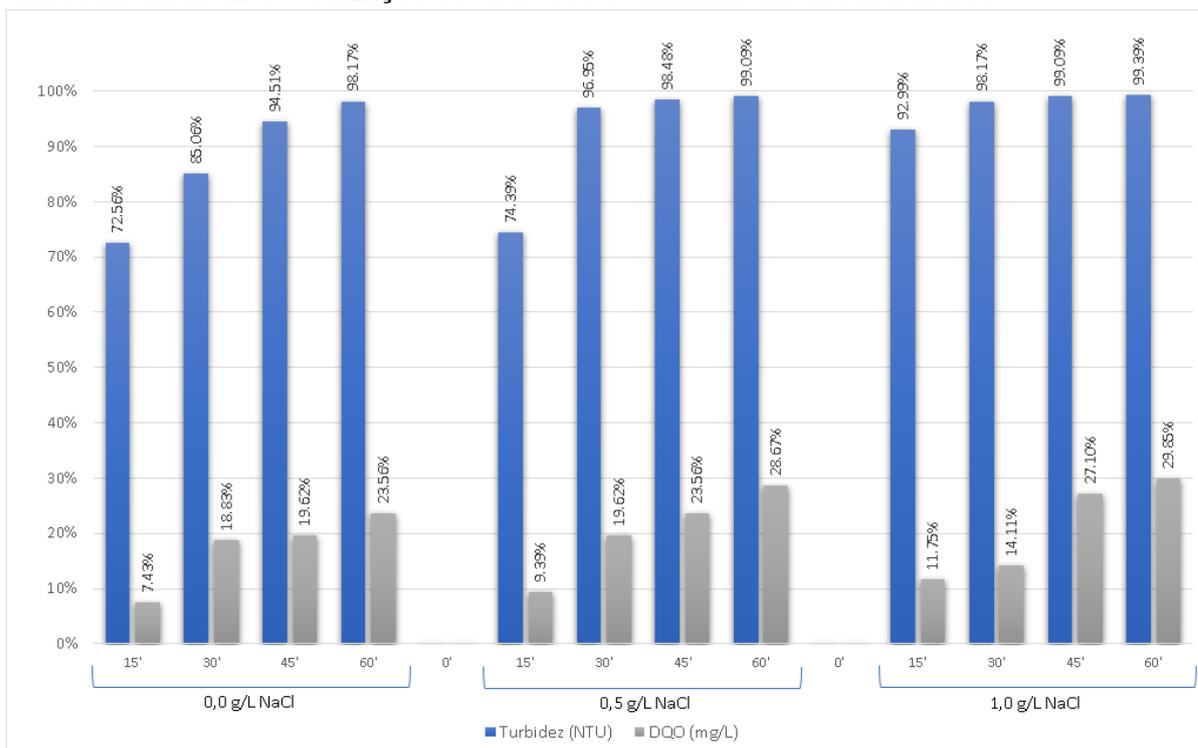
Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente bruto.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 21 pode-se observar uma remoção de aproximadamente 93% de turbidez até os 15 minutos iniciais de ensaio, adicionando 1,0 g/L de NaCl. Por outro lado, a remoção de DQO apresenta-se baixa, com apenas 11,7%. Ao levar em conta que no melhor dos cenários testados a remoção de DQO não atingiu 30% e que este não é o objetivo deste tratamento (a ETE já apresenta a eficaz remoção de DQO acima de 99%) a tecnologia de eletrocoagulação satisfaz a proposta.

Devlin et al. (2019), obteve resultados semelhantes em testes com eletrodos de alumínio e ferro, onde a remoção de DQO foi apenas de 38-68%, enquanto a remoção de fósforo foi de 67-93%, corroborando os resultados encontrados nesta pesquisa para maior eficiência na remoção deste nutriente. O mesmo autor ainda testou eletrodos de magnésio, obtendo resultados insatisfatórios, de 8 a 9 vezes menores que os observados para os eletrodos de alumínio e ferro.

A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio deixa um residual de alumínio no sobrenadante do efluente tratado. Apesar desse parâmetro não estar contido em legislações nacionais de lançamento de efluentes, pode-se usar como referência legislações estaduais como, por exemplo, a resolução CONSEMA 355 de 2017 (RIO GRANDE DO SUL, 2017), que estabelece critérios para lançamento de efluentes líquidos no Rio grande do Sul e limita a concentração de alumínio em 10 mg/L no efluente a ser lançado.

Na Tabela 9 está apresentada a concentração de alumínio após os ensaios de eletrocoagulação. Convém mencionar que na caracterização foi mensurado 0,39 mg/L de alumínio dissolvido.

Tabela 9 – Concentração de alumínio residual ao final do tratamento por eletrocoagulação (60 minutos) do efluente bruto.

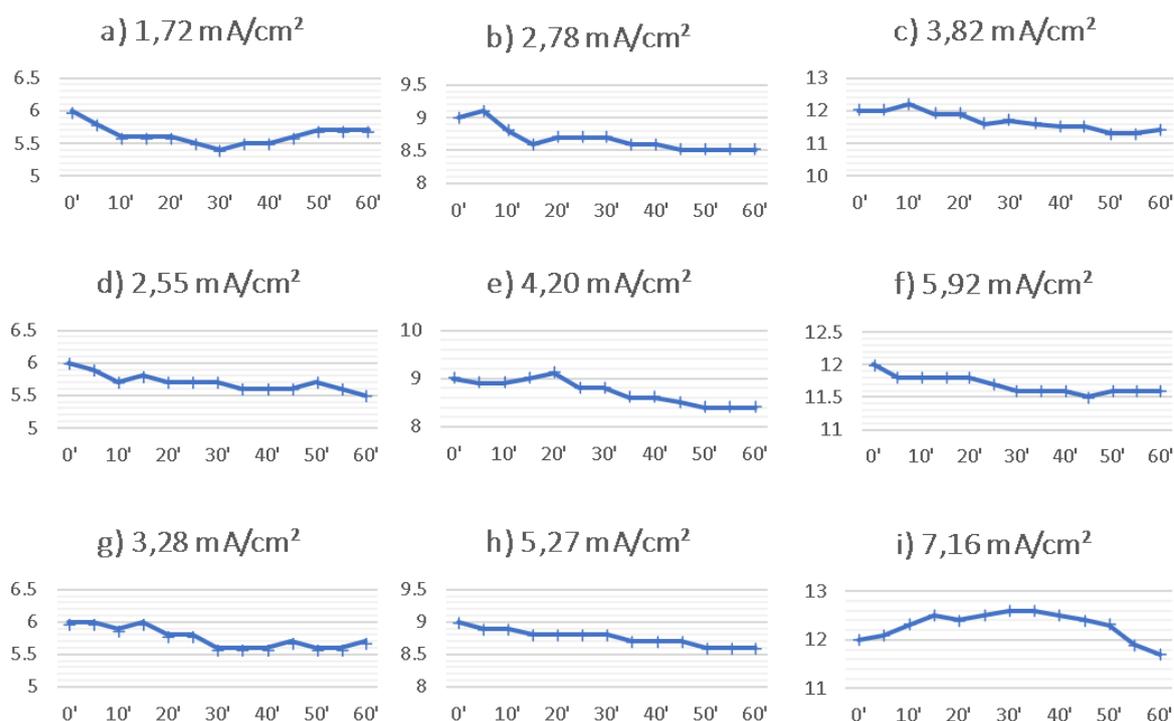
Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente inicial (mA)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Alumínio residual (mg/L)
0,0	119	1,72	0,40
0,5	176	2,55	0,40
1,0	227	3,28	0,41
0,0	192	2,78	0,43
0,5	290	4,20	0,50
1,0	364	5,27	0,42
0,0	264	3,82	0,45
0,5	409	5,92	0,44
1,0	495	7,16	0,46

Fonte: Autoria própria.

Apesar de existir a constante inserção de íons de alumínio no efluente durante tratamento, a deposição do mesmo no lodo formado corrobora a baixa concentração de alumínio dissolvido ao final do tratamento. O maior valor observado foi de 0,46 mg/L, abaixo do valor permitido na resolução citada anteriormente.

Assim como era esperado e citado em diversos estudos já realizados (FAYAD, 2017; BUTLER, et al., 2011; CHEN et al., 2002), a tensão diminuiu em todos os ensaios, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Queda de tensão nos testes de efluente bruto com eletrodos de alumínio, onde: a) Corrente: 119 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 176 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 227 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 192 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 290 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 364 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 264 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 409 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 495 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22, ainda que em alguns momentos se observe um breve aumento da tensão, porém, logo se observa o decaimento. Em todas as análises deste grupo a tensão final foi menor que a tensão inicial.

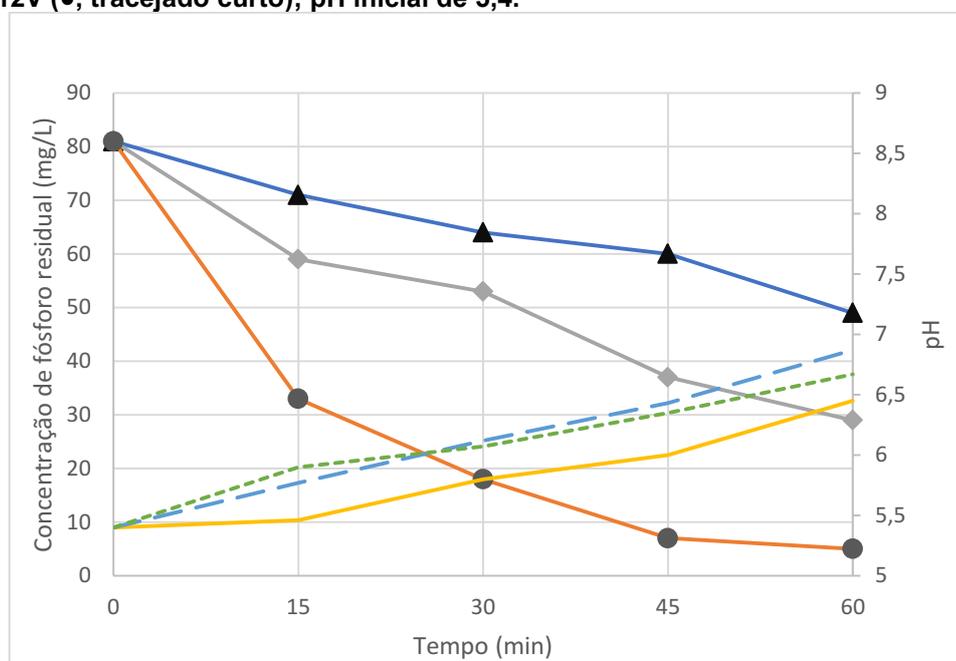
5.4.2 Eletrocoagulação em efluente bruto utilizando eletrodo de ferro

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentados os resultados obtidos com corrente inicial de 119 mA (1,72 mA/cm²), 192 mA (2,78 mA/cm²) e 264 mA (3,82 mA/cm²) com utilização dos eletrodos de ferro, para as dosagens de 0,0 mg/L, 0,5 mg/L e 1,0 mg/L de NaCl, respectivamente.

A eficiência de remoção de fósforo aproximou-se de 100% (assim como os testes com eletrodos de alumínio), porém, não houve uma queda acentuada nos primeiros 15 minutos, como foi apresentado nos resultados utilizando eletrodos de alumínio.

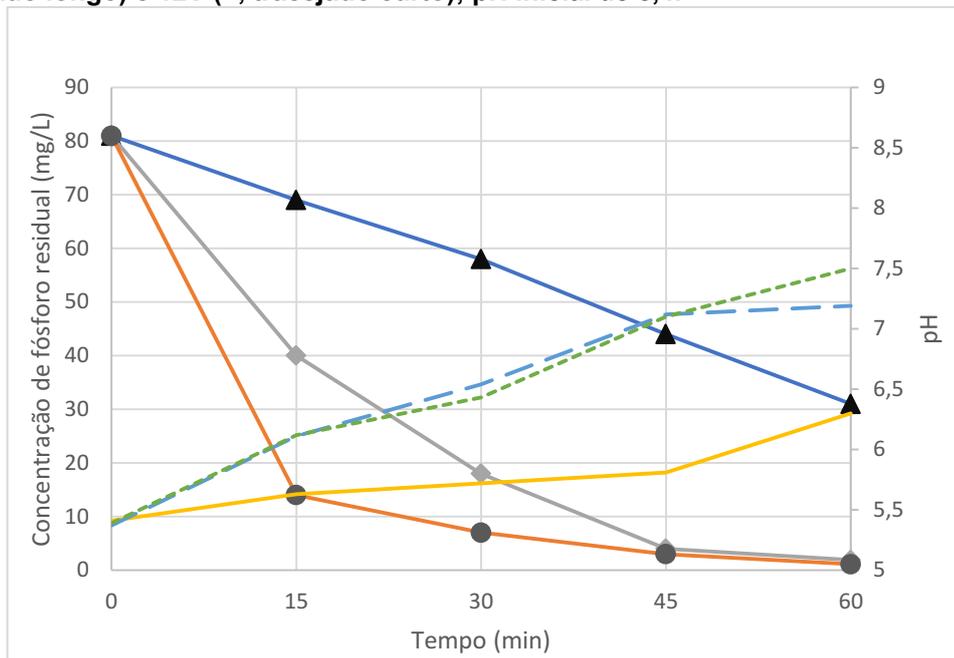
Em todos os testes com eletrodos de ferro o comportamento do pH foi semelhante, o que corroborou outros estudos que também observaram seu aumento (ZHANG, 2016). Ainda, quando o pH está próximo a 7, este comportamento é mais comum, pois pH muito básicos sofrem um aumento menos significativo (CERQUEIRA et al., 2009; ELAZZOUI et al., 2017).

Figura 23 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



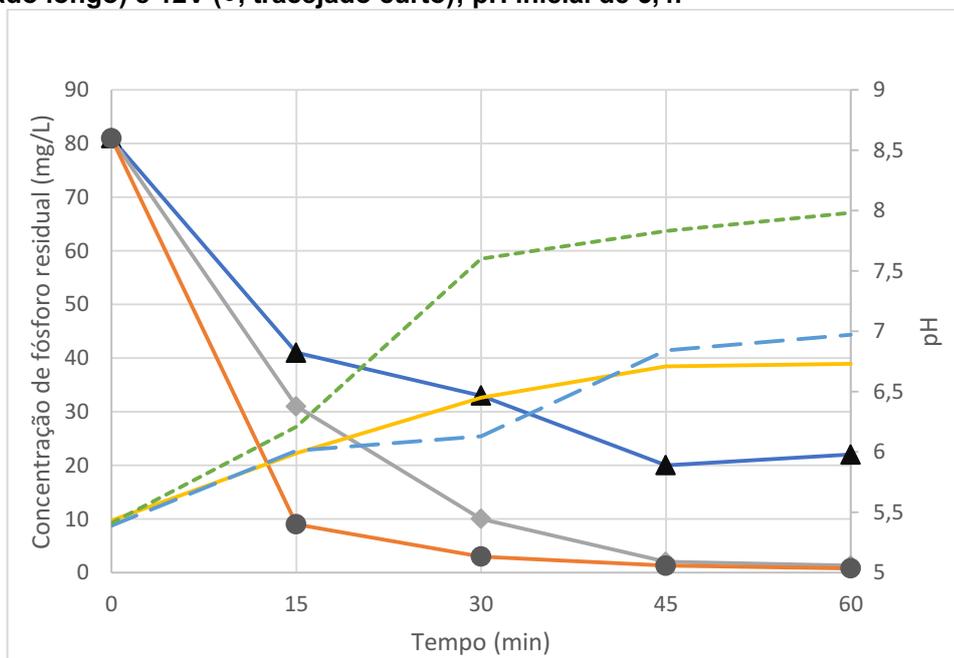
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente bruto: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 5,4.



Fonte: Autoria própria.

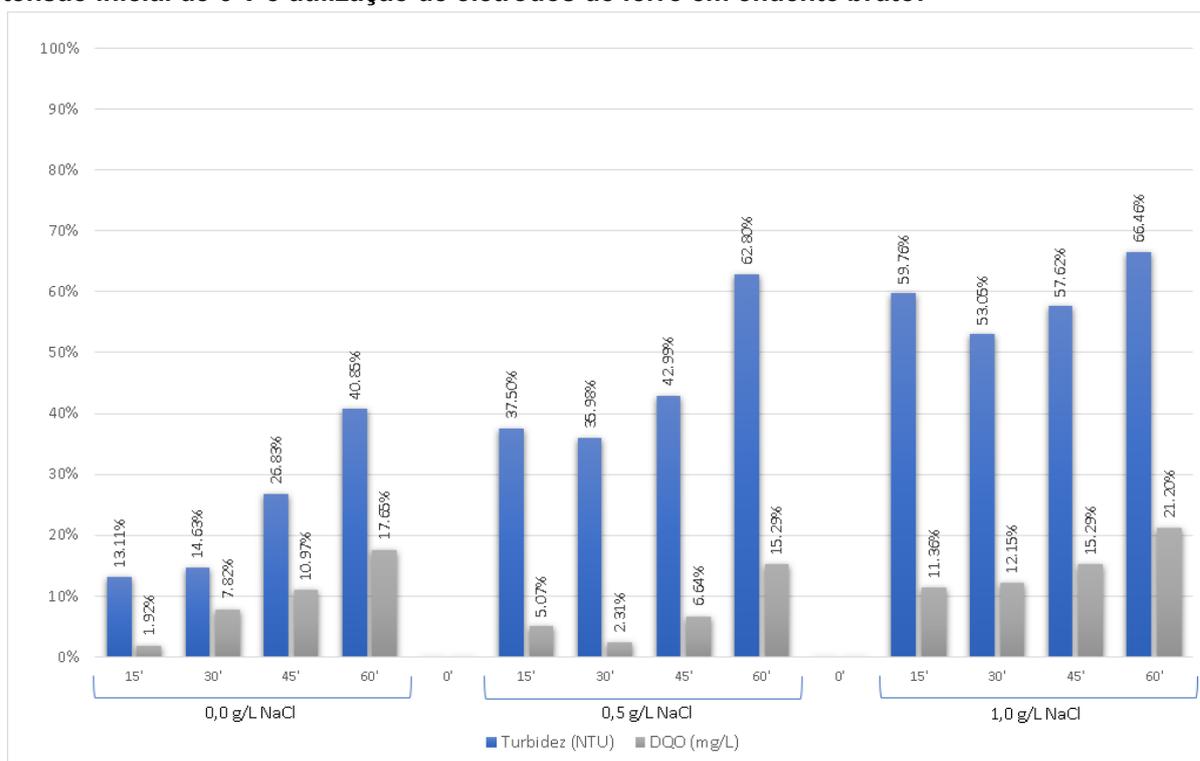
Tanto a adição de eletrólitos como o aumento na densidade de corrente promoveram aumento de remoção de fósforo nos primeiros minutos de teste, porém,

somente com a aplicação de maior corrente foi possível alcançar remoção superior a 90% nos primeiros 15 minutos.

Com a menor corrente inicial testada, mesmo com adição de eletrólitos, não foi possível atingir remoção superior à 80%. Em comparação aos eletrodos de alumínio, os mesmos possibilitaram remoção superior a 95% em condições similares.

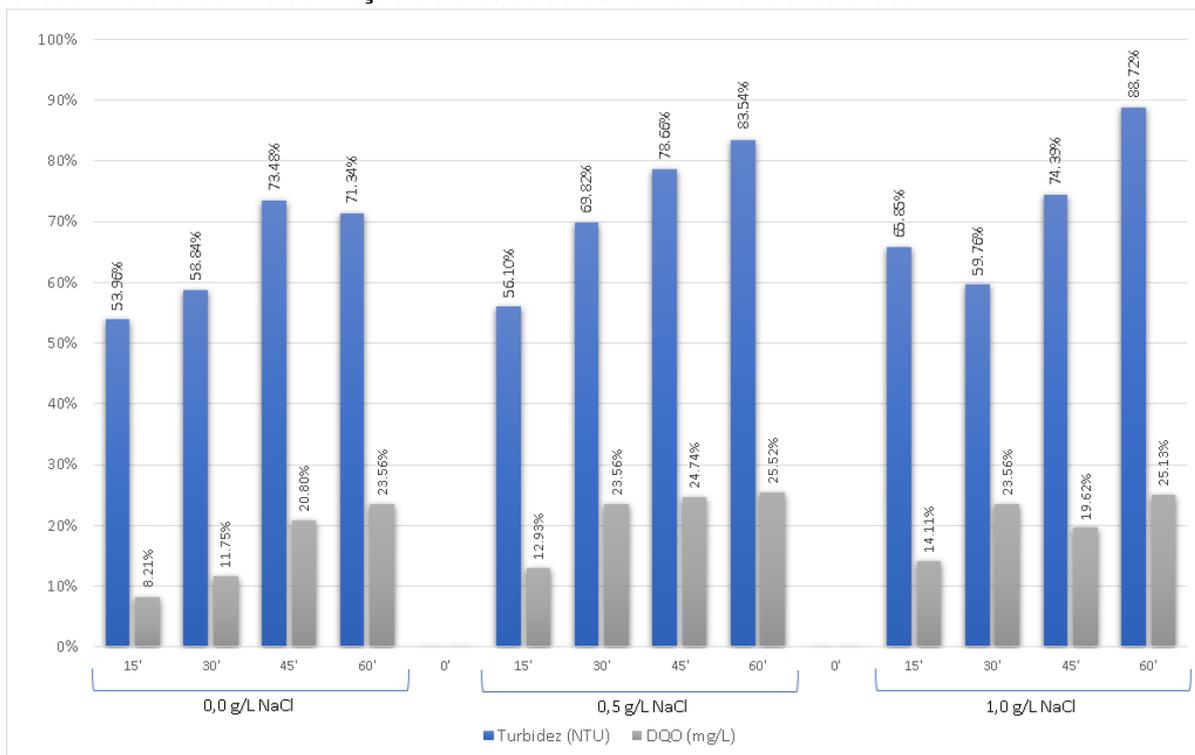
Nas Figuras 26, 27 e 28 é mostrado a remoção de turbidez e DQO, com diferentes adições de eletrólito e sem eletrólito, no decorrer dos tempos de tratamento.

Figura 26 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.



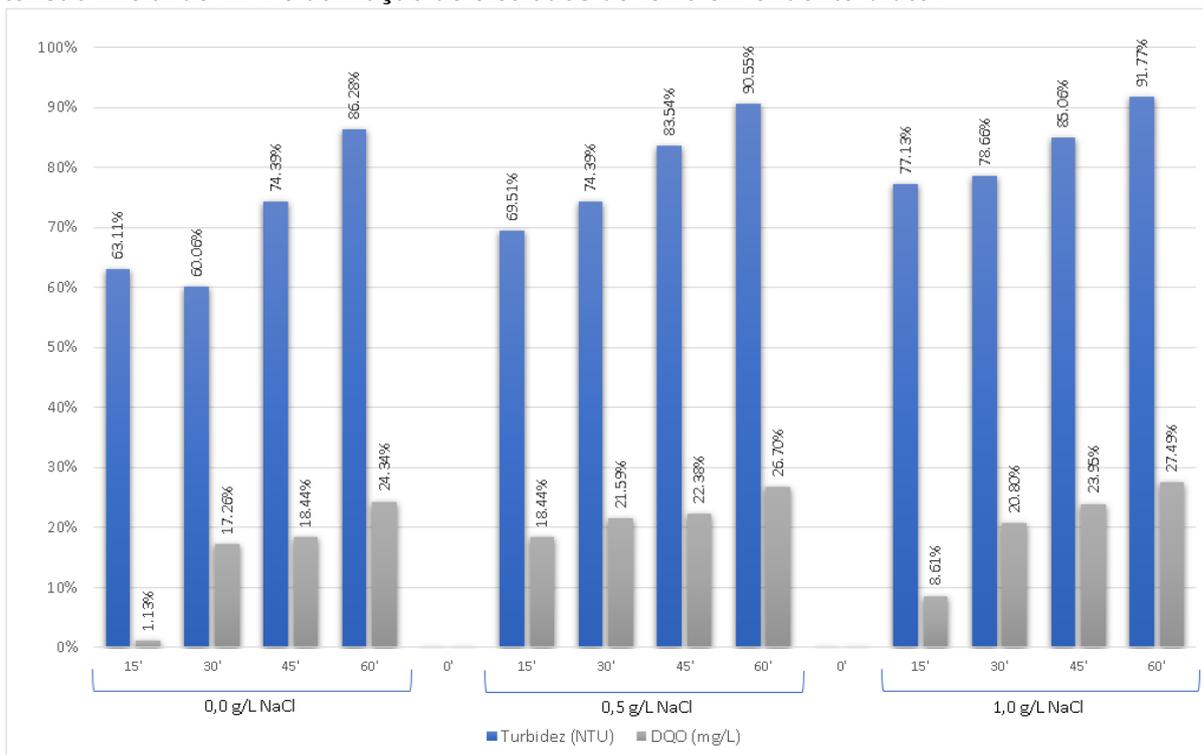
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente bruto.



Fonte: Autoria própria.

A eficiência de remoção de fósforo com eletrodos de ferro atingiu patamares desejáveis, alcançando 99%. Porém, os valores são ainda inferiores quando comparados com os eletrodos de alumínio, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Eficiência de remoção de turbidez, fósforo e DQO utilizando eletrodos de alumínio e ferro, para efluente bruto. Sendo (*) 6 V, () 9V e (***) 12 V.**

Densidade de corrente (mA/cm ²)	Dosagem de NaCl (mg/L)	Eficiência de remoção (%)					
		Turbidez (NTU)		Fósforo (mg/L)		DQO (mg/L)	
		Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
1,72*	0,0	52,4	40,8	74,1	39,5	22,0	17,6
2,55*	0,5	82,9	62,8	93,8	61,7	21,6	15,3
3,28*	1,0	95,7	66,5	96,5	72,8	22,4	21,2
2,78**	0,0	86,3	71,3	91,4	64,2	15,3	23,6
4,20**	0,5	98,5	83,5	99,0	97,6	20,8	25,5
5,27**	1,0	98,9	88,6	99,5	98,4	20,4	25,1
3,82***	0,0	98,7	86,3	96,3	93,8	23,6	24,3
5,92***	0,5	99,1	90,6	99,5	98,6	28,7	26,7
7,16***	1,0	99,4	91,8	99,6	99,0	29,8	27,5

Fonte: Autoria própria.

Com a utilização de eletrólitos, e uma tensão de 6 V (3,28 mA/cm²), a remoção de turbidez foi de 66,5%, contudo, ao elevar a tensão a 12 V (7,16 mA/cm²), a remoção chegou a 91,8%, ainda, mesmo sem adição de sal (3,82 mA/cm²), nesta tensão a remoção de turbidez foi de mais de 86,3%.

Dentre os três parâmetros monitorados durante a eletrocoagulação, a eficiência de remoção utilizando eletrodos de ferro foi menor que a eficiência obtida com os eletrodos de alumínio, embora quanto à remoção de DQO em 4 testes o eletrodo de ferro apresentou eficiência de remoção melhor que o eletrodo de alumínio.

Tanto na eficiência de remoção de turbidez como na eficiência de remoção de fósforo, o eletrodo de alumínio apresentou melhores resultados em todos os testes. Todavia, assim como foi apontado nos testes com eletrodo de alumínio, os eletrodos de ferro também deixam um residual no efluente final. A resolução CONSEMA nº 355 de 2017 aponta um padrão máximo de emissão de 10 mg/L de ferro para lançamento.

No efluente bruto, a concentração de ferro foi de 1,68 mg/L em sua caracterização. Após os testes o maior valor mensurado foi de 2,02 mg/L. Na Tabela 11 estão presentes os valores de concentração de ferro residual.

Tabela 11 – Concentração de ferro residual para efluente bruto.

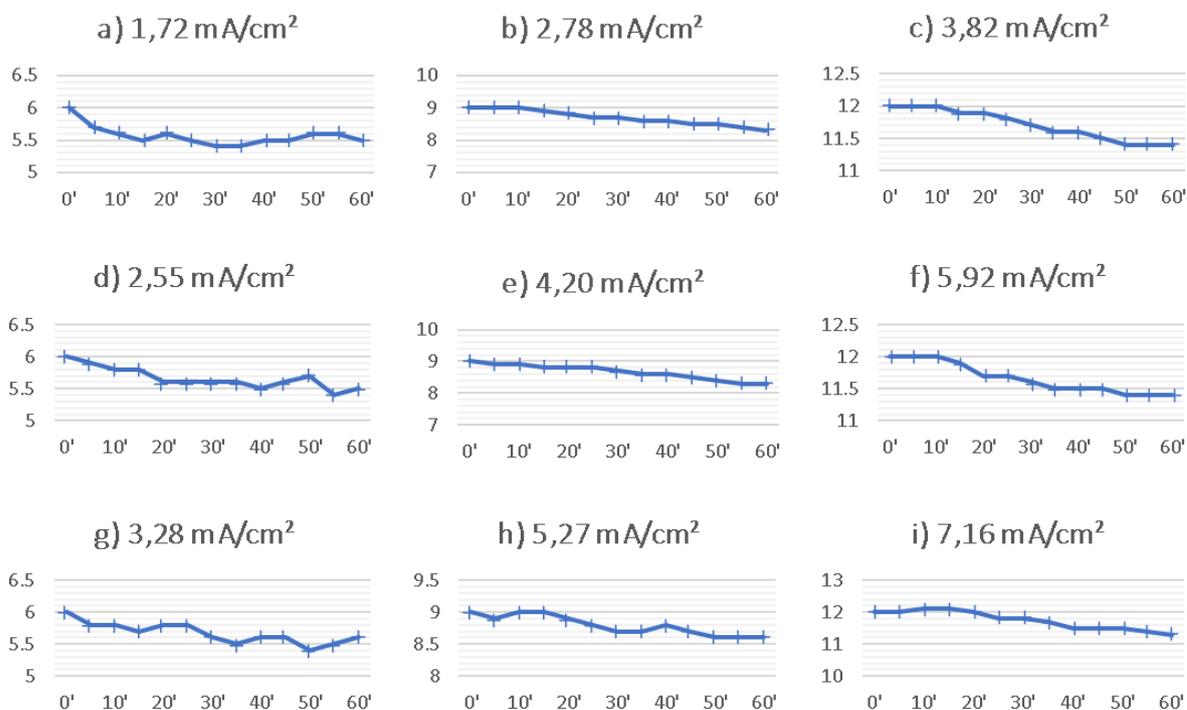
Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente inicial (mA)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Ferro residual (mg/L)
0,0	119	1,72	1,70
0,5	176	2,55	1,84
1,0	227	3,28	1,96
0,0	192	2,78	1,73
0,5	290	4,20	1,86
1,0	364	5,27	2,01
0,0	264	3,82	2,02
0,5	409	5,92	1,97
1,0	495	7,16	1,94

Fonte: Autoria própria.

Ainda com o aumento do ferro residual no efluente de 1,68 mg/L para até 2,02 mg/L, ele encontra-se apto ao lançamento, obedecendo os parâmetros máximos estabelecidos de 15 mg/L de ferro residual, segundo resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

O monitoramento da tensão (Figura 29) durante os experimentos de eletrocoagulação do efluente bruto com eletrodos de ferro demonstrou que houve queda quando comparadas à tensão inicial. A queda da tensão é atribuída ao aumento da condutividade, como demonstrado no Item 5.4.5, mantendo-se constante a corrente aplicada ao sistema (SAHU et al. 2014).

Figura 29 – Queda de tensão nos testes de efluente bruto com eletrodos de ferro, onde:
 a) Corrente: 119 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 176 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 227 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 192 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 290 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 364 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 264 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 409 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 495 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;



Fonte: Autoria própria.

Por vezes a tensão variava positivamente, porém, a tensão final foi menor que a tensão inicial em todas as análises. Consequentemente, a condutividade também aumentou.

Irdemez et al. (2006) apresentaram comportamento inverso ao plotado na Figura 29. A condutividade decaiu em todos os cenários testados para tratamento de efluente sintético com eletrodos de alumínio e ferro. Como a condutividade do efluente diminuiu com o tempo, o potencial aplicado para passar a mesma corrente aumentou. Isto fez com que o consumo de energia aumentasse.

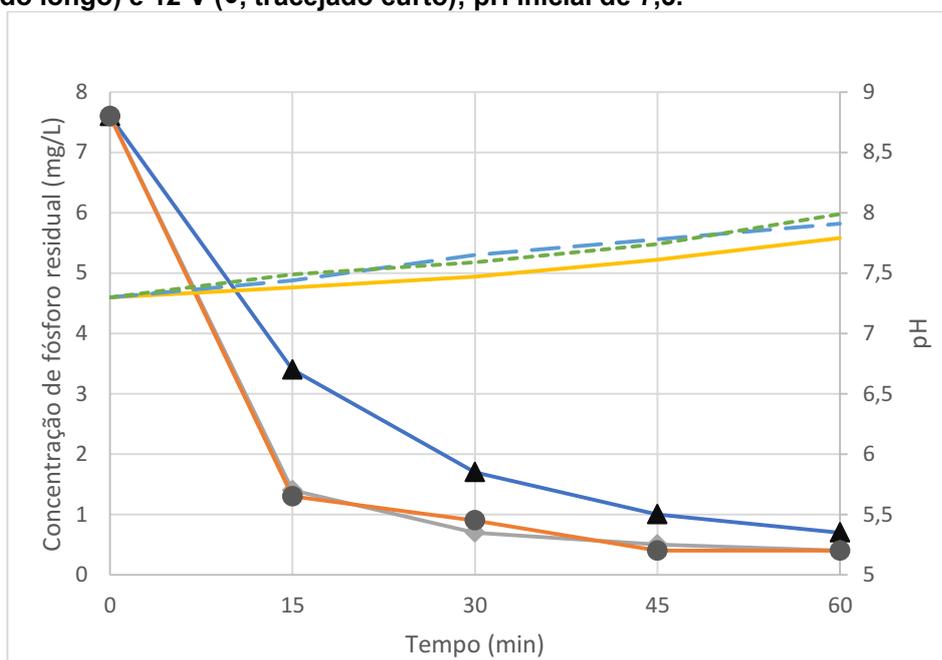
5.4.3 Eletrocoagulação em efluente secundário utilizando eletrodo de alumínio

Assim como realizado com o efluente bruto, as mesmas análises físico-químicas foram realizadas no efluente secundário, tanto para eletrodos de alumínio

quanto para eletrodos de ferro. Todos os experimentos com efluente secundário foram realizados com pH inicial de 7,3.

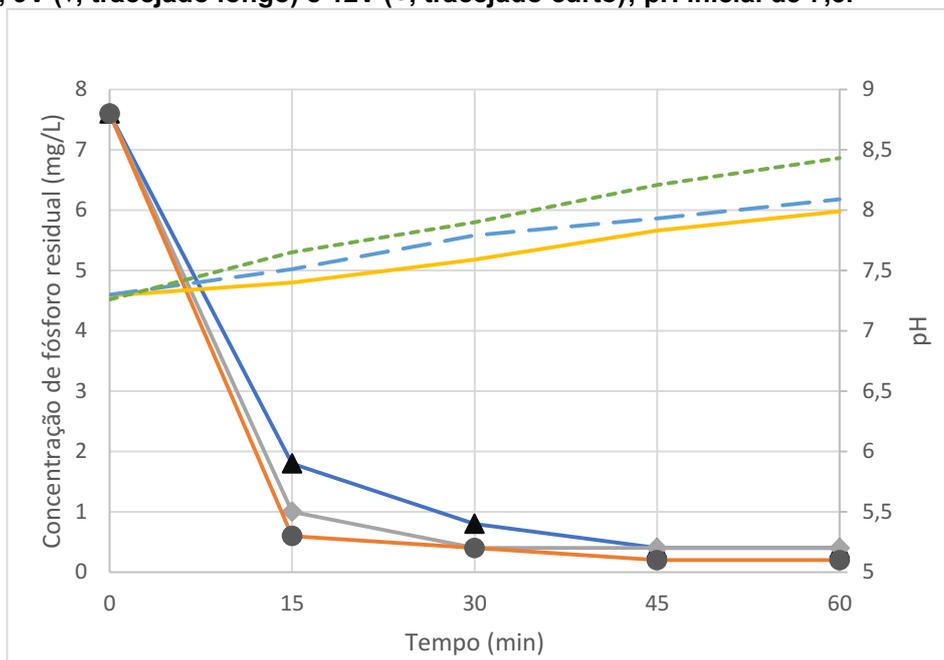
Nas Figuras 30, 31 e 32 estão apresentados os resultados obtidos com corrente inicial de 6 V (1,32 mA/cm²), 9 V (2,39 mA/cm²) e 12 V (3,31 mA/cm²) com utilização de eletrodos de alumínio, sem adição de eletrólitos, com adição de 0,5 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente.

Figura 30 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9 V (◆, tracejado longo) e 12 V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



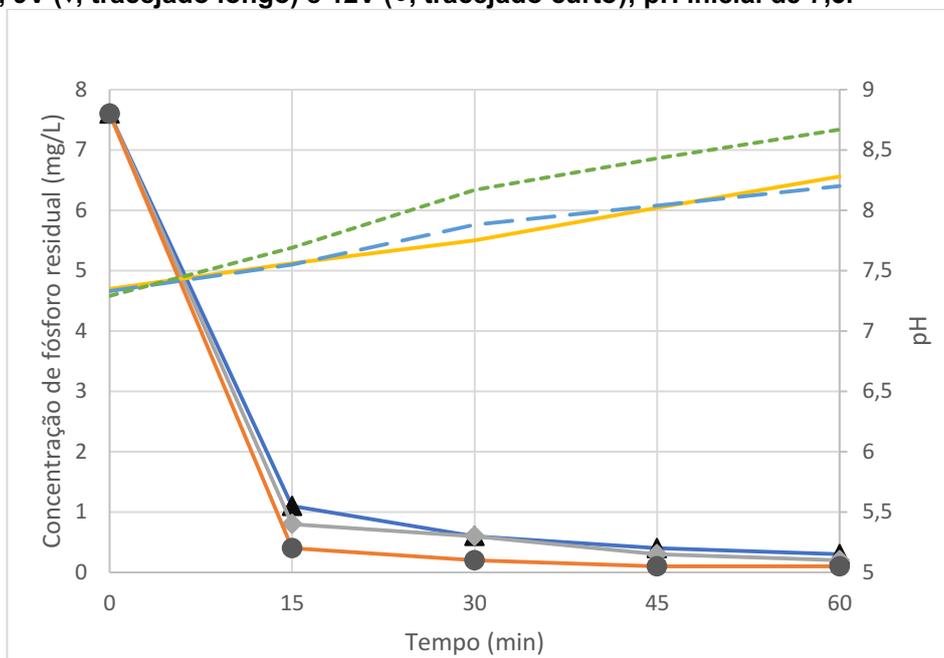
Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de alumínio em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



Fonte: Autoria própria.

A remoção de fósforo foi semelhante (em termos percentuais) aos ensaios anteriores, com destaque para os primeiros 15 minutos de tratamento, seguindo por uma contínua remoção, ainda que menor que a observada nos minutos iniciais.

As eficiências de remoção de fósforo atingiram valores próximos à 99% com eletrodos de alumínio, atingindo valores menores de 1mg/L nos primeiros 15 minutos em todas as análises com adição de eletrólitos.

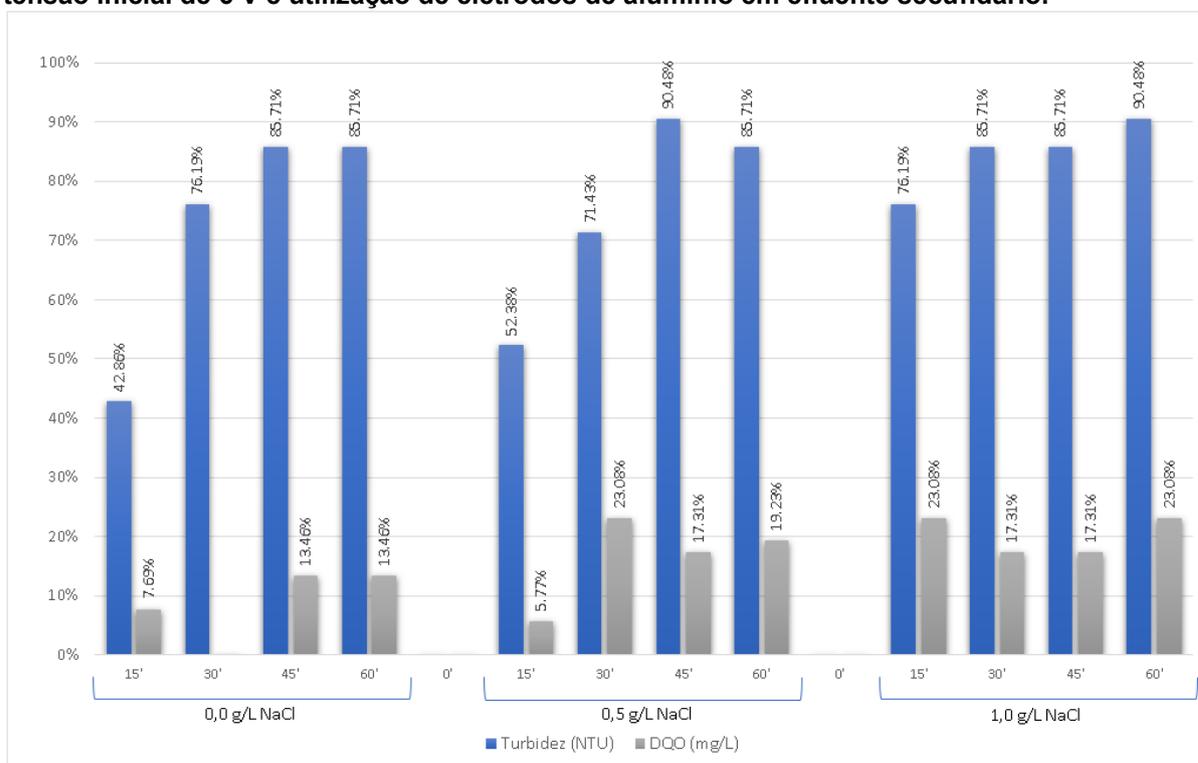
Novamente observou-se aumento do pH durante os ensaios de eletrocoagulação.

Em todas as dosagens de eletrólitos o pH final sempre foi maior na maior tensão inicial de 12 V. Da mesma forma, foi com a maior densidade de corrente (5,80 mA/cm²) que obteve-se o menor valor de fósforo residual. Nesta condição, apenas no ensaio sem eletrólitos, não foi obtido fósforo residual menor de 1 mg/L nos primeiros 15 minutos.

O maior percentual de remoção de fósforo em foi de 98,7% após 60 minutos de tratamento em densidade de corrente de 5,80 mA/cm², tensão de 12 V e dosagem de 1 mg/L de NaCl, ainda, no mesmo teste, após apenas 15 minutos, já havia uma remoção de 94,7%.

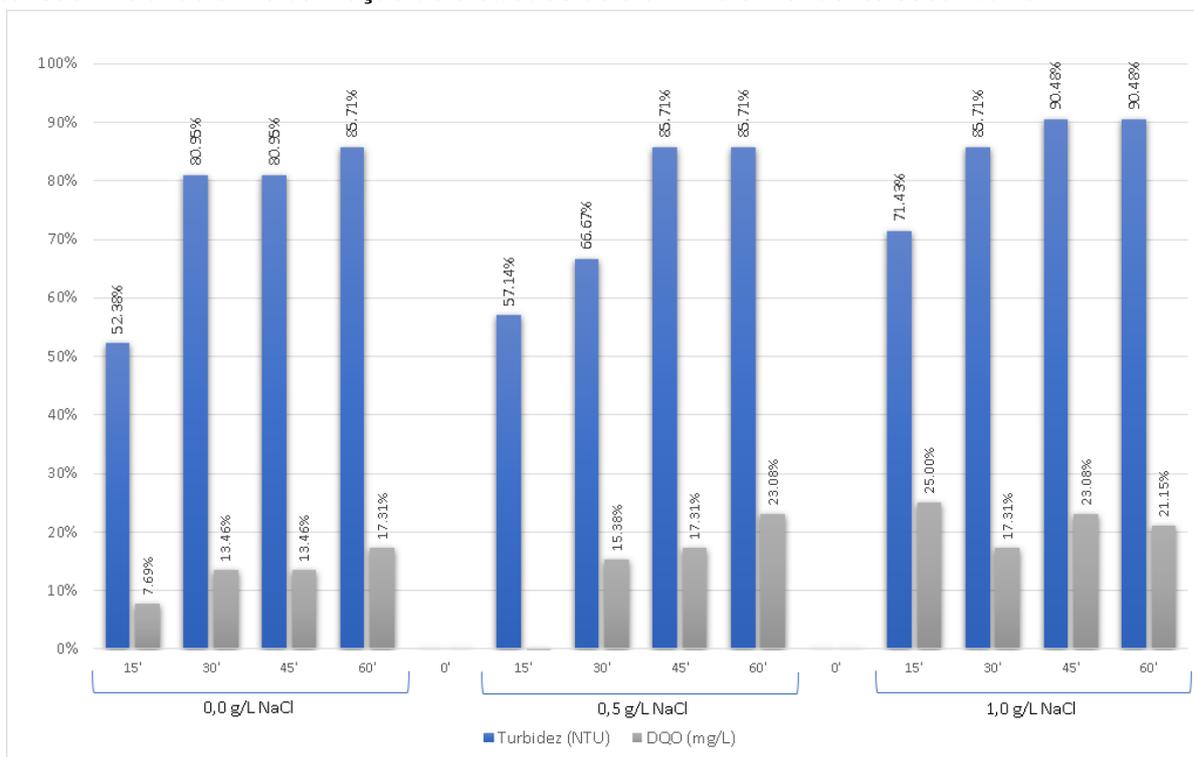
Nas Figuras 33, 34 e 35 é possível visualizar individualmente o percentual de remoção de DQO e turbidez para cada análise realizada.

Figura 33 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.



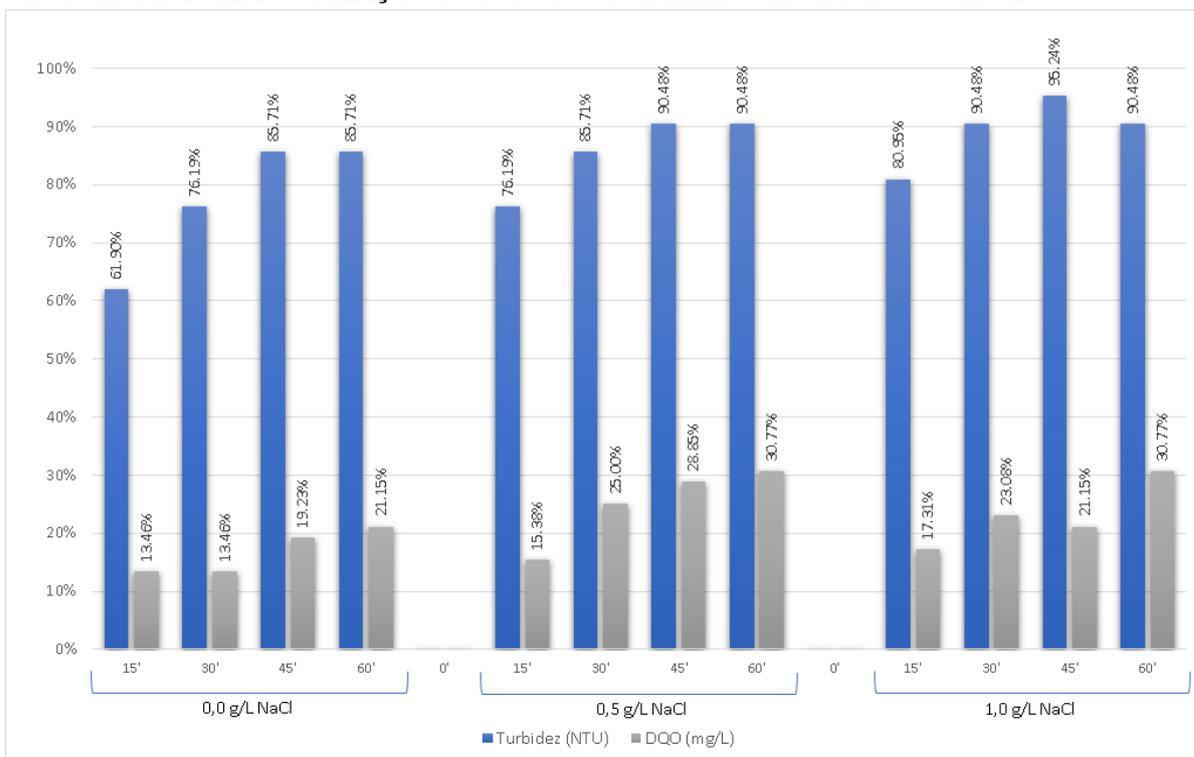
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de alumínio em efluente secundário.



Fonte: Autoria própria.

Para turbidez, foi obtida remoção de 90,5%, em diversas configurações de ensaio, em todas correntes testadas. A remoção da DQO foi de 30,8% aplicando a maior corrente após 60 minutos, tanto com adição de 0,5 mg/L (densidade de corrente de 4,59 mA/cm²) ou 1,0 mg/L (densidade de corrente de 5,80 mA/cm²) de NaCl. Ainda, a concentração final de DQO em todos os ensaios está abaixo do limite, sendo estipulado pelo CONSEMA 355 (RIO GRANDE DO SUL, 2017), para vazão da ETE em questão, 260 mg/L.

Conforme exposto no capítulo de metodologia, o alumínio residual foi amostrado ao fim de cada ensaio de eletrocoagulação realizado para o efluente secundário com eletrodos de alumínio (Tabela 12).

Tabela 12 – Concentração de alumínio residual para efluente secundário ao final do tratamento por eletrocoagulação (60 minutos).

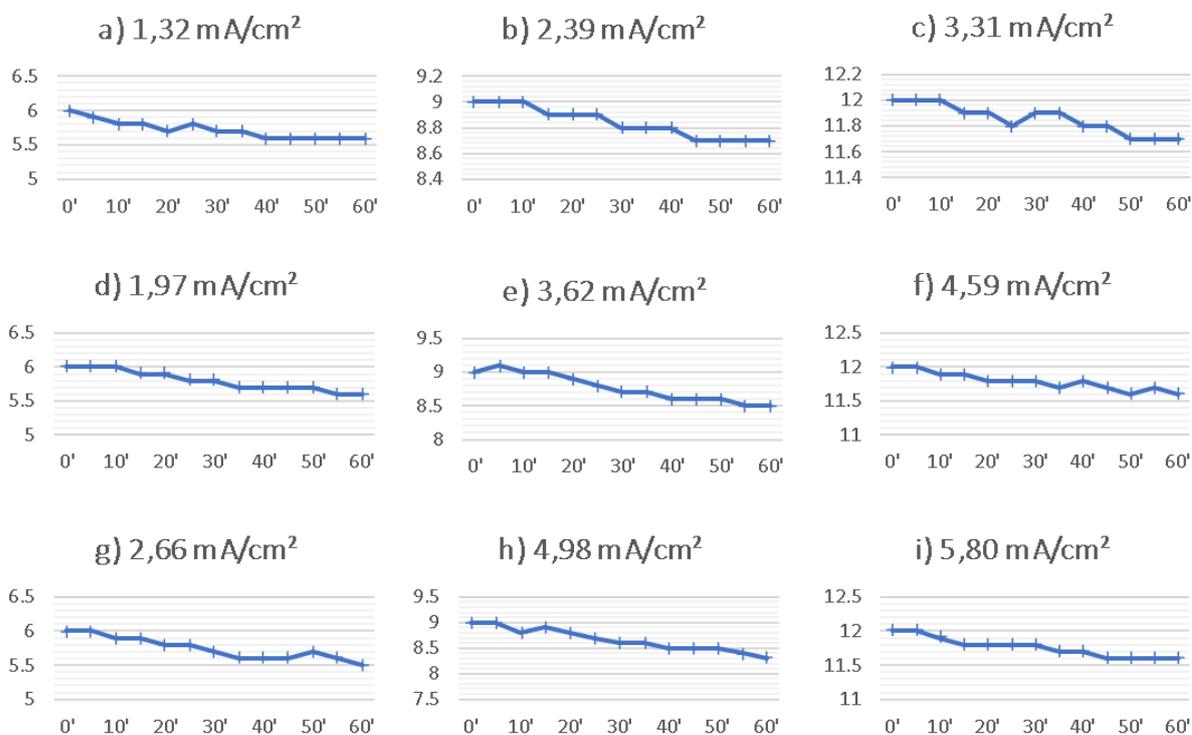
Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente inicial (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Alumínio residual (mg/L)
0,0	91	1,32	0,47
0,5	165	2,39	0,47
1,0	229	3,31	0,48
0,0	136	1,97	0,5
0,5	250	3,62	0,51
1,0	317	4,59	0,53
0,0	184	2,66	0,53
0,5	344	4,98	0,52
1,0	401	5,80	0,55

Fonte: Autoria própria.

Quando comparado o alumínio residual do efluente bruto com o secundário observa-se maior concentração do alumínio residual, mas o efluente secundário já possuía inicialmente maior concentração inicial (0,46 mg/L). Entretanto, o maior valor obtido após as análises (0,55 mg/L), ainda atende os padrões para lançamento de 10 mg/L da resolução do CONSEMA nº 355 (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

A tensão para os testes realizados com efluente secundário e eletrodos de alumínio também mostrou uma queda no decorrer do tempo (Figura 36).

Figura 36 – Queda de tensão nos testes de efluente secundário com eletrodos de alumínio, onde: a) Corrente: 91 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 136 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 184 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 165 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 250 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 344 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 229 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 317 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 401 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;



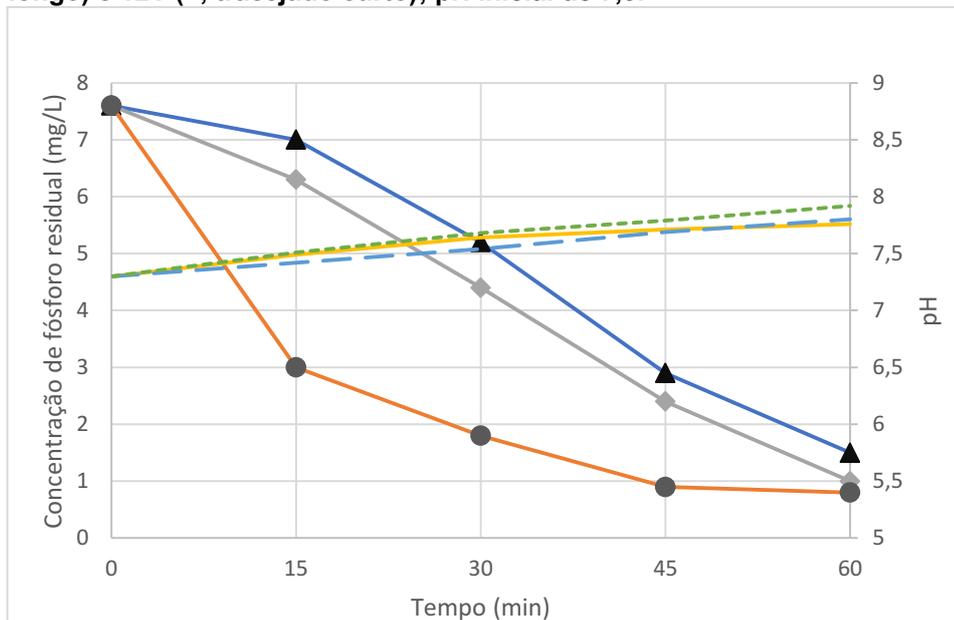
Fonte: Autoria própria.

A partir da análise da Figura 36 constata-se uma queda de tensão ao longo do tempo. O mesmo comportamento já foi discutido nas análises relacionadas ao efluente bruto (Figuras 22 e 29).

5.4.4 Eletrocoagulação em efluente secundário utilizando eletrodo de ferro

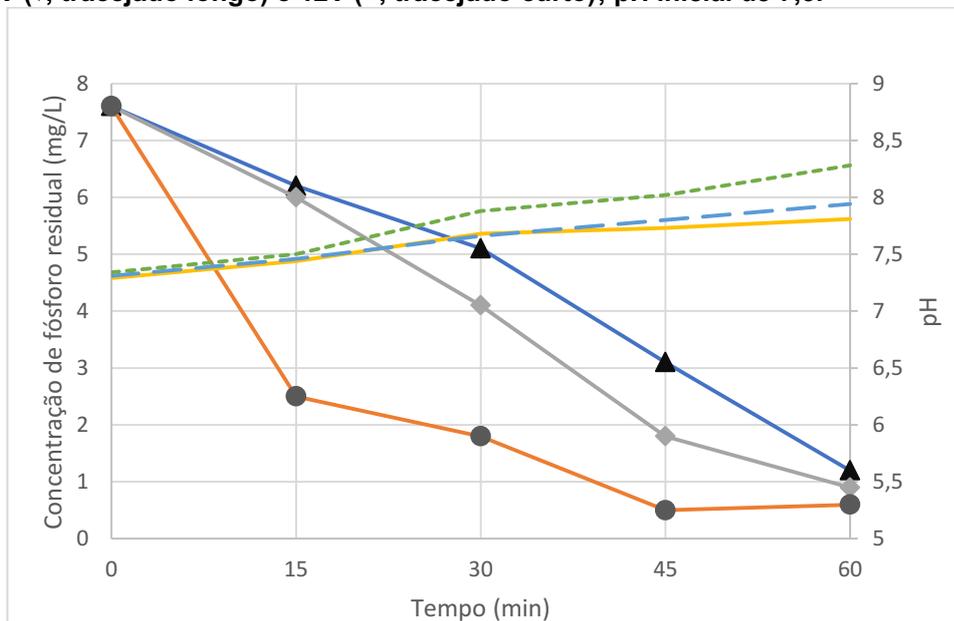
Nas Figuras 37, 38 e 39 estão apresentados os resultados de remoção de fósforo e de variação do pH obtidos nos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de ferro em efluente secundário.

Figura 37 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, sem adição de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



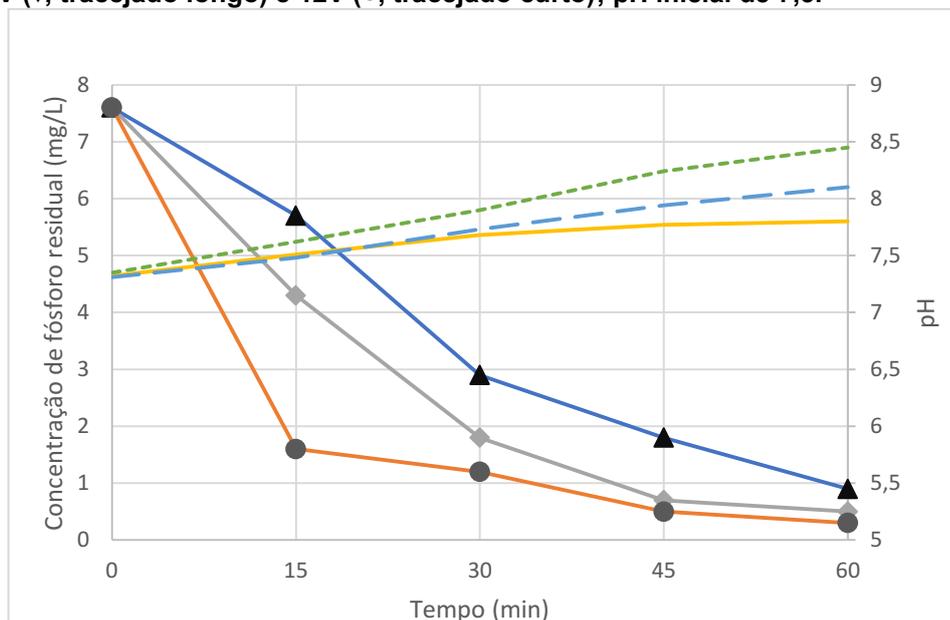
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 0,5 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Efeito da voltagem na remoção de fósforo e alteração de pH, com adição de 1,0 mg/L de eletrólitos, utilizando eletrodos de ferro em efluente secundário: 6V (▲, linha sólida), 9V (◆, tracejado longo) e 12V (●, tracejado curto); pH inicial de 7,3.



Fonte: Autoria própria.

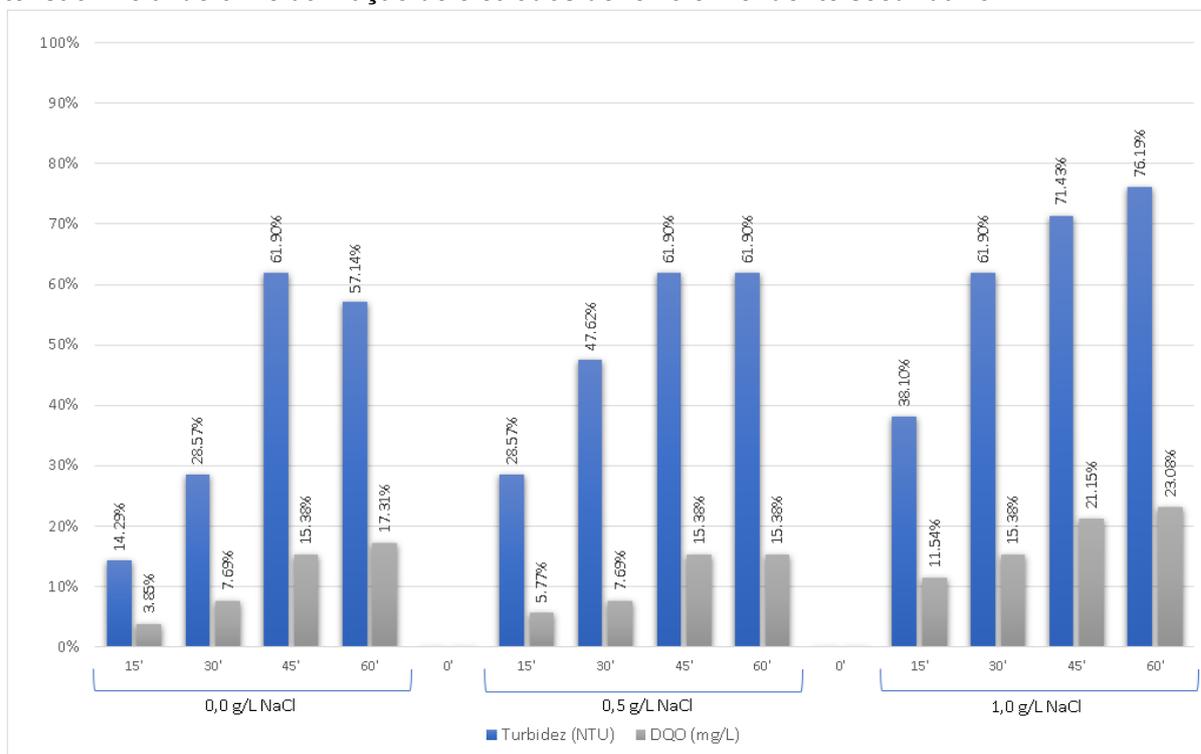
A eficiência de remoção de fósforo com eletrodos de ferro para efluente secundário também foi satisfatória (Figuras 37-39). Embora tenha sido menor que a alcançada com eletrodo de alumínio, a remoção de fósforo atingiu valores de até 96%.

A velocidade de remoção de fósforo foi mais lenta para os testes com eletrodos de ferro, pois após 15 minutos de teste não se observou a mesma eficiência observada quando utilizado eletrodos de alumínio. Ainda assim, com 15 minutos foi observado até 85% de remoção, sendo considerado um sistema eficiente.

Em todos os testes com eletrodos de ferro o comportamento do pH foi semelhante, corroborando a literatura com seu aumento. Gökkuş e Yildiz (2015), utilizaram eletrodos de ferro e alumínio para realizar o tratamento de efluente hospitalar, analisando a influência do pH no processo de remoção de fósforo. Foram testados níveis iniciais de pH em 5, 6 e 7, culminando em todos os cenários um pH final maior que 8,5. Com pH 5, os autores observaram remoção de 100% de fósforo e 52% de DQO e, ainda, citam que a eficiência da remoção não é aprimorada continuamente, pois o pH ideal é aumentado durante o decorrer do tratamento, o qual influencia na eficiência.

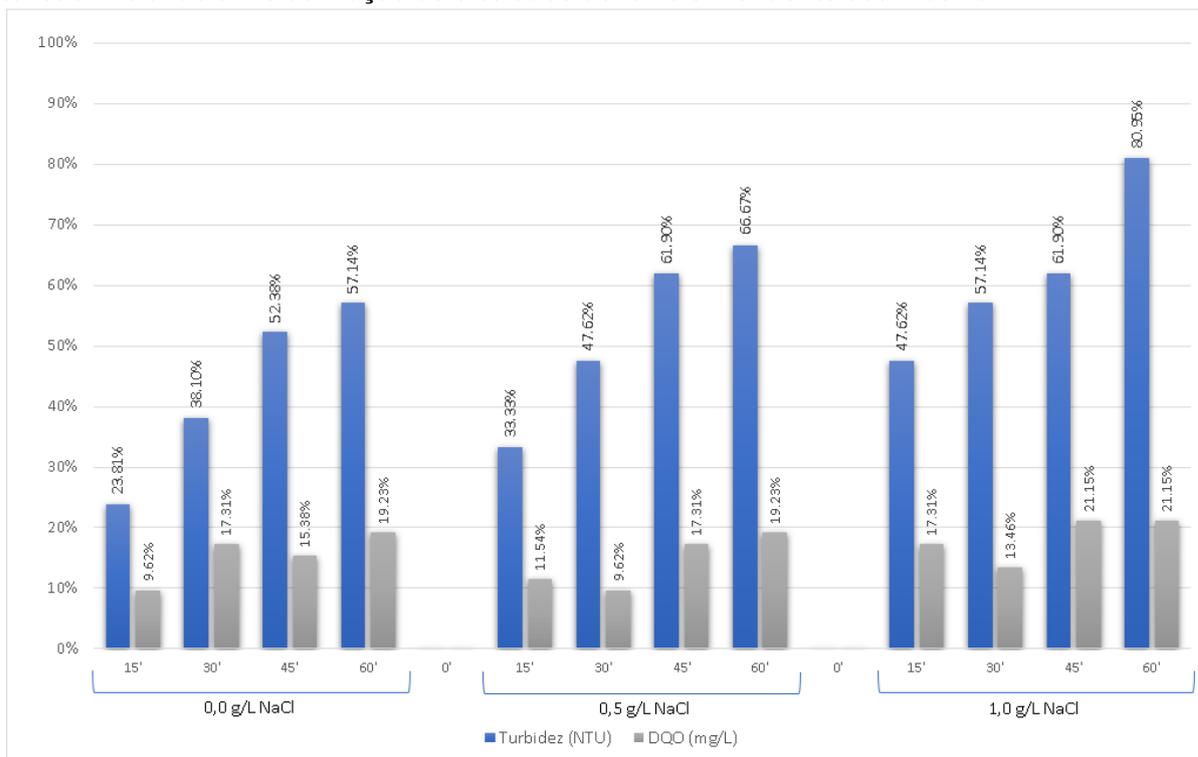
A remoção percentual de turbidez e de DQO está apresentada nas Figuras 40, 41 e 42.

Figura 40 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 6 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.



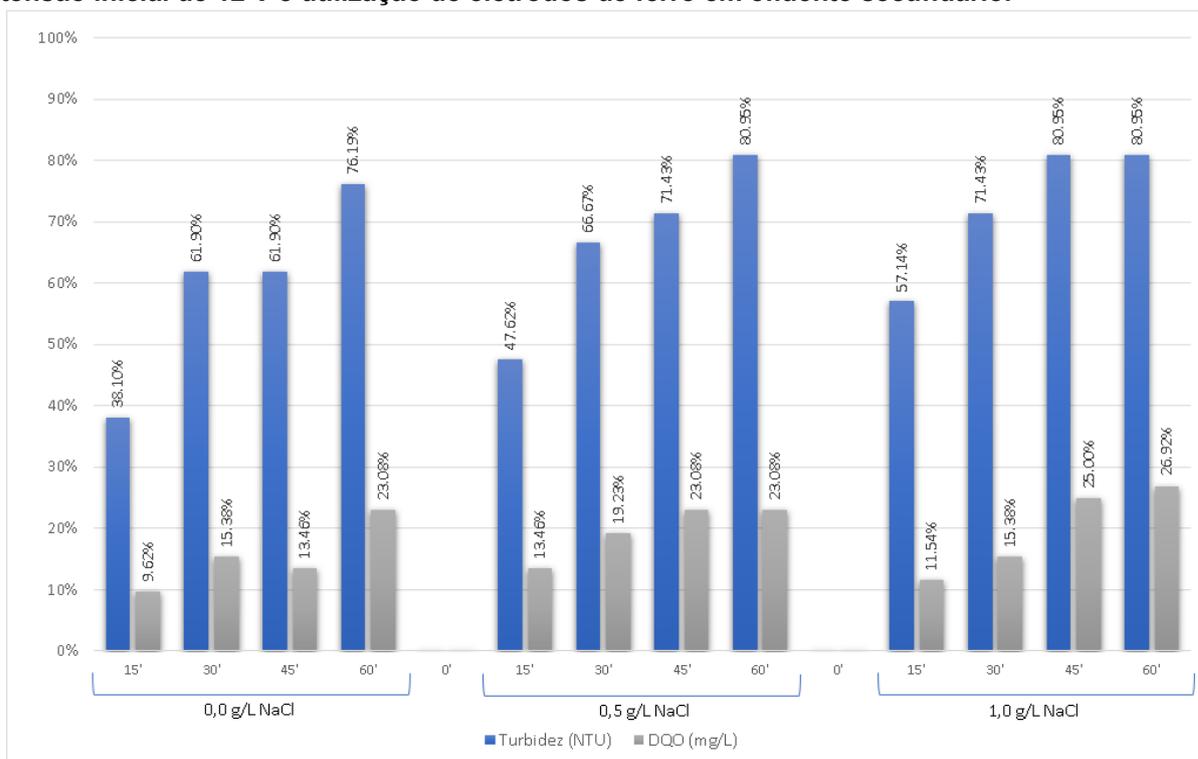
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 9 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.



Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Remoção de Turbidez e DQO em percentual no decorrer do tempo para tensão inicial de 12 V e utilização de eletrodos de ferro em efluente secundário.



Fonte: Autoria própria.

O maior percentual de remoção de fósforo foi de 96,08% após 60 minutos de tratamento com adição de 1,0 g/L de NaCl. Sem adição de eletrólitos a remoção chegou a 89,47% e com adição de 0,5 g/L atingiu 93,42%.

Ao analisar os resultados parciais com 15 minutos, foi perceptível a melhora na remoção de turbidez após a adição de eletrólitos, elevando a eficiência de remoção de 38,1% para 47,6% (0,5 mg/L NaCl) e 57,1% (1,0 mg/L de NaCl). Porém, o mesmo não ocorreu para a remoção de DQO, permanecendo praticamente inalterada após adição de eletrólitos, correspondendo a 9,6% (sem adição de NaCl), 13,5% (0,5 mg/L NaCl) e 11,5% (1,0 mg/L).

A remoção de DQO manteve-se baixa, assim como nos testes com eletrodo de alumínio, atingindo 26,92%.

O tratamento com eletrodos de ferro atingiu pouco mais de 80% de remoção de turbidez, apresentando um resultado 10% abaixo do obtido com eletrodos de alumínio, porém, ainda assim, satisfatório.

Assim como realizado nos ensaios com eletrodo de alumínio, o ferro residual foi amostrado ao fim de cada teste de eletrocoagulação com efluente secundário (Tabela 13).

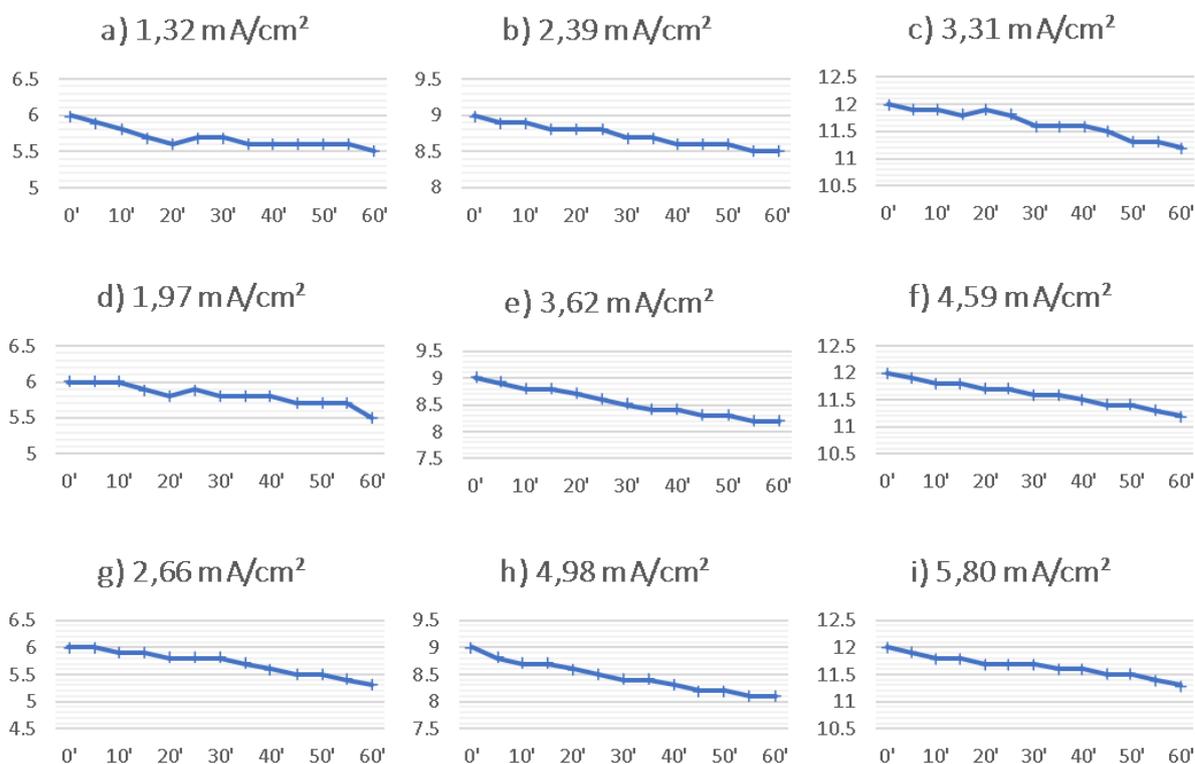
Tabela 13 – Concentração de ferro residual para efluente secundário.

Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente inicial (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Ferro residual (mg/L)
0,0	91	1,32	1,40
0,5	165	2,39	1,51
1,0	229	3,31	1,55
0,0	136	1,97	1,42
0,5	250	3,62	1,49
1,0	317	4,59	1,60
0,0	184	2,66	1,41
0,5	344	4,98	1,56
1,0	401	5,80	1,62

Fonte: Autoria própria.

Após as análises foi possível averiguar uma queda de tensão nos testes, conforme apresentado na Figura 43.

Figura 43 – Queda de tensão nos testes de efluente secundário com eletrodos de ferro, onde: a) Corrente: 91 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 6V; b) Corrente: 136 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; c) Corrente: 184 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 6V; d) Corrente: 165 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 9V; e) Corrente: 250 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; f) Corrente: 344 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 9V; g) Corrente: 229 mA, sem adição de NaCl, tensão inicial: 12V; h) Corrente: 317 mA, adição de 0,5 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V; i) Corrente: 401 mA, adição de 1,0 g/L de NaCl, tensão inicial: 12V;



Fonte: Autoria própria.

Assim como relatado nos itens 5.4.1 a 5.4.3, a queda de tensão é unanimidade em todas as carreiras de testes, sendo possível observar uma tensão menor ao final do teste.

5.4.5 Corrente, densidade de corrente e tensão

A densidade de corrente mostrou-se diferente para cada dosagem distinta de eletrólito e nos diferentes níveis de tensão aplicados

Nas Tabelas 14 e 15 é possível visualizar os níveis de tensão, corrente e densidade de corrente iniciais para os ensaios com eletrodo de alumínio e ferro, respectivamente.

Tabela 14 – Correntes e densidades de corrente iniciais para tensão e dosagens de eletrólitos aplicadas aos eletrodos de alumínio e ferro em efluente bruto.

Tensão (V)	Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
6	0,0	119	1,72
6	0,5	176	2,55
6	1,0	227	3,28
9	0,0	192	2,78
9	0,5	290	4,20
9	1,0	364	5,27
12	0,0	264	3,82
12	0,5	409	5,92
12	1,0	495	7,16

Fonte: Autoria própria.

A mesma situação ocorre para eletrodos de ferro.

Tabela 15 – Correntes e densidades de corrente iniciais para tensão e dosagens de eletrólitos aplicadas aos eletrodos de alumínio e ferro em efluente secundário.

Tensão (V)	Dosagem de NaCl (mg/L)	Corrente (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
6	0,0	91	1,32
6	0,5	136	1,97
6	1,0	184	2,66
9	0,0	165	2,39
9	0,5	250	3,62
9	1,0	344	4,98
12	0,0	229	3,31
12	0,5	317	4,59
12	1,0	401	5,80

Fonte: Autoria própria.

Após caracterização, os resultados apresentaram um efluente bruto com condutividade quase 10% maior que o efluente secundário. Esta diferença é percebida na corrente e densidade de corrente quando os dois efluentes foram submetidos à mesma tensão. Com tensão de 12 V e sem adição de eletrólitos, o efluente bruto apontou corrente de 264 mA (3,82 mA/cm²) contra 229 mA (3,31 mA/cm²) do efluente secundário.

Segundo Kuokkanen (2016), valores comumente utilizados para densidade de corrente variam de 1 mA/cm² a 15 mA/cm². Estes valores variam de acordo com a concentração e características dos poluentes a serem removidos.

Nguyen et al. (2017) utilizaram tensão de 0 V a 30 V, densidade de corrente de 0 mA/cm² a 22 mA/cm² e corrente de 0 A a 15 A para investigar a performance de

remoção de fósforo de efluente sintético. Os autores concluíram que a taxa e a eficiência de remoção de fósforo depende significativamente da condutividade, densidade de corrente, concentração inicial de fósforo e tempo de tratamento.

Elazzouzi et al. (2017), para tratar efluente doméstico, apresentaram densidade de corrente de a 5-20 mA/cm² (tensão de 12,5 V) para remoção de fósforo, com concentração inicial de 15 mg/L, atingindo remoção de 97% após 50 minutos de tratamento.

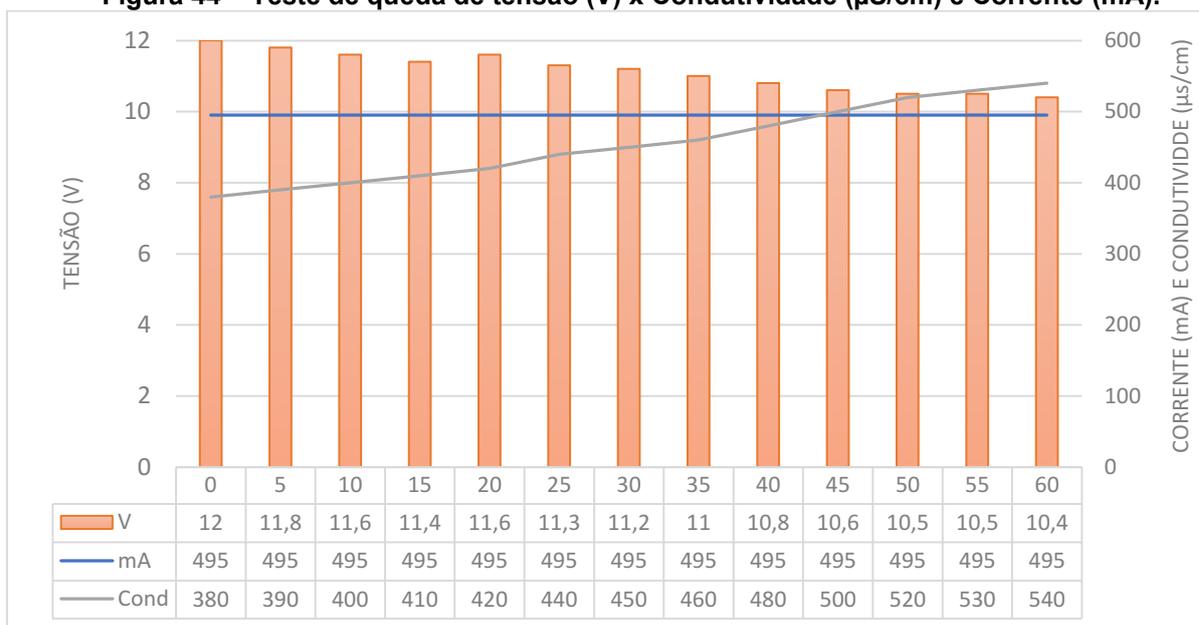
A corrente e densidade de corrente foram mantidas constantes durante o ensaio, porém, a tensão variou ao decorrer dos testes. O fato da densidade de corrente ser maior, não necessariamente indica que a remoção será maior. Valero et al. (2011) fizeram testes aplicando valores de densidade de corrente que foram de 2,8 mA/cm² a 9,0 mA/cm², obtendo aproximadamente mesmo percentual de remoção de matéria orgânica em todas as análises, apresentando remoção de 80% em 4,1 mA/cm² e 78% em 9,0 mA/cm².

A importância da densidade de corrente foi observada por Zailani e Zin (2018), que constataram que uma variação de 3,48 mA/cm² para 6,31 mA/cm² desse parâmetro aumentou a eficiência de remoção de DQO de 45,5% para 59%.

No presente estudo, os testes feitos com diferentes densidades de corrente (Tabela 9) com efluente bruto de 1,72 mA/cm² a 7,16 mA/cm² e com efluente secundário (Tabela 10) de 1,32 mA/cm² a 5,80 mA/cm² resultaram em aumento na eficiência de remoção de DQO, de 15,3% a 29,9% para efluente bruto com eletrodo de Al, de 15,3% a 27,5% para efluente bruto com eletrodo de Fe, de 13,5% a 30,8% para efluente secundário com eletrodo de alumínio e de 15,4% a 27% para efluente secundário com eletrodo de ferro.

Um teste realizado (Figura 44) mantendo-se constante a corrente no sistema em 10 mA demonstrou queda de tensão de 1,6 V ao final de 60 minutos de tratamento e no decorrer deste tempo houve aumento da condutividade do efluente.

Figura 44 – Teste de queda de tensão (V) x Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e Corrente (mA).



Fonte: Autoria própria.

Segundo Strate (2014), a medida que a condutividade aumenta, ocorre uma rápida redução da voltagem entre os eletrodos, que por consequência reduz a energia requerida pelo sistema, o que é interpretado como uma vantagem operacional. Ainda, segundo Foco e Térán (2007), utiliza-se adição de NaCl como estratégia para aumentar a condutividade e reduzir o consumo de energia.

5.4.6 Consumo energético da eletrocoagulação aplicada no efluente bruto

Levando em consideração os dados obtidos durante os ensaios de eletrocoagulação, com ambos eletrodos, foi possível calcular o consumo energético utilizando a Equação 8 e tempo de total de 60 minutos. Os dados são apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Sendo, ΔE_{cell} (V) a voltagem média entre os valores do início ao fim dos ensaios de eletrocoagulação em volume de 0,5 L.

Tabela 16 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de alumínio em efluente bruto.

ΔE_{cell} (V)	Corrente (A)	Adição de Sal (mg/L)	Consumo Energético (kWh/m ³)
5,63	0,119	0,0	1,34
5,70	0,176	0,5	2,01
5,76	0,227	1,0	2,62
8,68	0,192	0,0	3,33
8,72	0,29	0,5	5,06
8,76	0,364	1,0	6,38
11,68	0,264	0,0	6,17
11,69	0,409	0,5	9,56
12,29	0,495	1,0	12,17

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de ferro em efluente bruto.

ΔE_{cell} (V)	Corrente (A)	Adição de Sal (mg/L)	Consumo Energético (kWh/m ³)
5,57	0,119	0,0	1,33
5,66	0,176	0,5	1,99
5,67	0,227	1,0	2,57
8,69	0,192	0,0	3,34
8,66	0,29	0,5	5,02
8,79	0,364	1,0	6,40
11,71	0,264	0,0	6,18
11,66	0,409	0,5	9,54
11,75	0,495	1,0	11,63

Fonte: Autoria própria.

A viabilidade dos projetos envolvendo eletrocoagulação está muito vinculada a uma análise do consumo energético. Ao comparar os eletrodos de alumínio com eletrodos de ferro observa-se semelhante consumo entre eles.

O maior consumo energético mensurado neste estudo foi de 12,17 kWh/m³ (densidade de corrente de 7,16 mA/cm²) para as condições de dosagem 1,0 g/L de NaCl e 12 V com eletrodos de alumínio. Os valores são crescentes na proporção em que aumenta-se a dosagem de eletrólito e a corrente no sistema.

No estudo apresentado por Papadopoulos et al. (2019), para remoção de poluentes tóxicos em efluente oriundo de processo de pintura/tinturaria, a densidade de corrente aplicada chegou a 83,33 mA/cm², uma vez que a DQO ultrapassava valores de 10.000 mg/L. Esta alta densidade de corrente acarreta maior gasto de energia e elevado consumo dos eletrodos, chegando a custar até 14,85 R\$/m³. No Item 5.5.7 será melhor discutido os valores e consumos com estudos de mesmo patamar de densidade de corrente.

5.4.7 Consumo energético da eletrocoagulação aplicada à efluente secundário

O consumo energético também foi determinado para os testes realizados com o efluente secundário (Tabelas 18 e 19) considerando uso dos eletrodos de alumínio e ferro, durante um tempo de tratamento de 60 minutos, para um volume de 0.5L de efluente.

Tabela 18 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de alumínio em efluente secundário.

ΔE_{cell} (V)	Corrente (A)	Adição de Sal (mg/L)	Consumo Energético (kWh/m ³)
5,72	0,091	0	1,04
5,80	0,136	0,5	1,58
5,75	0,184	1	2,11
8,84	0,165	0	2,92
8,77	0,25	0,5	4,38
8,66	0,344	1	5,96
11,85	0,229	0	5,43
11,79	0,317	0,5	7,48
11,76	0,401	1	9,43

Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 – Consumo energético dos ensaios com eletrodos de ferro em efluente secundário.

ΔE_{cell} (V)	Corrente (A)	Adição de Sal (mg/L)	Consumo Energético (kWh/m ³)
5,68	0,091	0	1,03
5,82	0,136	0,5	1,58
5,71	0,184	1	2,10
8,72	0,165	0	2,88
8,55	0,25	0,5	4,27
8,46	0,344	1	5,82
11,65	0,229	0	5,33
11,61	0,317	0,5	7,36
11,65	0,401	1	9,35

Fonte: Autoria própria.

Os valores obtidos do consumo energético da aplicação da eletrocoagulação em efluente secundário variaram proporcionalmente ao valor de corrente aplicada ao sistema que aumentou conforme aumentou-se a condutividade pela adição de NaCl, e à variação da voltagem, que em todos os ensaios teve comportamento de queda. Ao analisar comparativamente os resultados de consumo energético para o

tratamento do efluente bruto e o secundário, observou-se uma diminuição do mesmo para ambos eletrodos, nos testes com o efluente secundário.

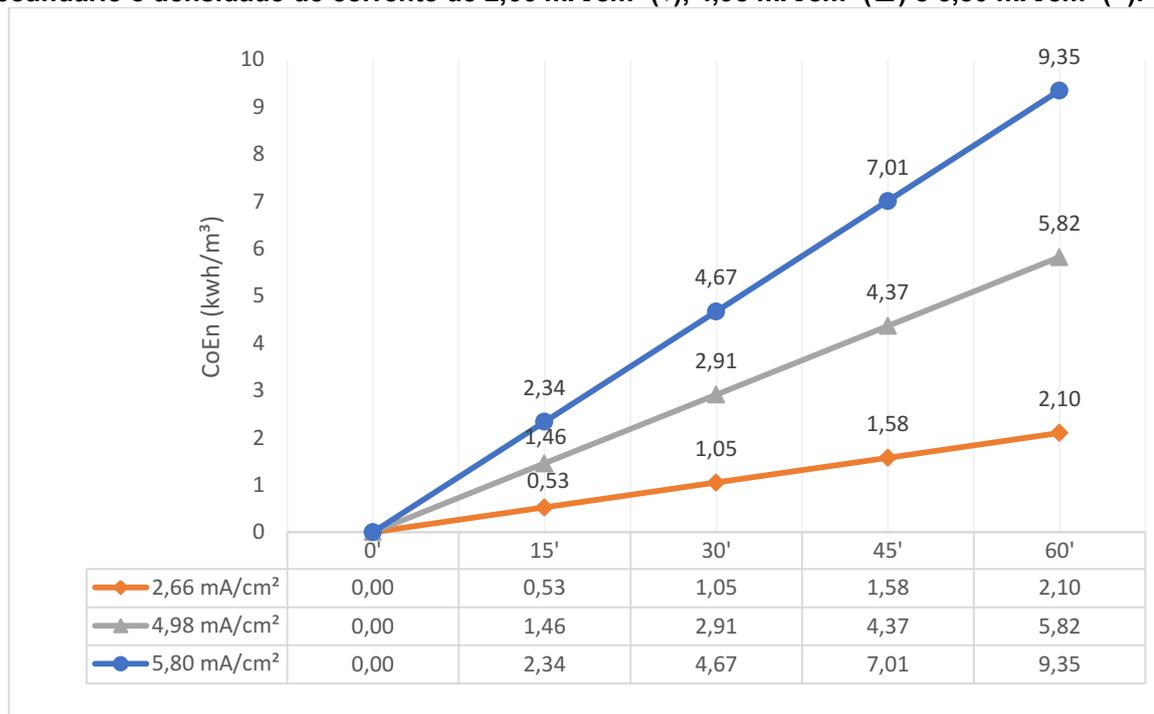
Em termos de consumo de energia, eletrodos de ferro demonstram ser economicamente mais viáveis quando comparados aos eletrodos de alumínio (MANSOOREH et al., 2013; BAYRAMOGLU et al., 2004; DEVLIN et al., 2018; TIAN et al., 2018). Esta afirmação é corroborada quanto se observa os resultados de consumo energético mostrados nas Tabelas 16 a 19.

Segundo Kuokkanen (2016), na literatura é possível encontrar consumos energéticos que variam de 0,002 a 58,0 kWh/m³, para tratamento de água e de efluentes. Naturalmente, essa variação corresponde à alta variabilidade dos níveis de poluentes em diferentes efluentes e com menores concentrações de poluentes em águas superficiais. Ainda, essa faixa de consumo citada, corresponde ao custo variável de 0,03 R\$/m³ a 40,04 R\$/m³.

Em condições otimizadas para efluente de indústria têxtil, Bener et al. (2019), utilizando eletrodos de alumínio e densidade de corrente de 25 mA/cm², quase cinco vezes maior que a melhor condição apontada neste trabalho (5,8 mA/cm²), obteve um consumo de energia equivalente a 4,16 kWh/m³ de efluente tratado.

Para comparar os custos com energia foram plotadas as retas de consumo das análises realizadas com efluente secundário e eletrodos de ferro, todos com adição de 1,0 mg/L de NaCl, conforme apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Consumo de energia para análises com eletrodo de ferro no efluente secundário e densidade de corrente de 2,66 mA/cm² (♦), 4,98 mA/cm² (▲) e 5,80 mA/cm² (●).



Fonte: Autoria própria.

As retas correspondem à 6 V (2,66 mA/cm²), 9 V (4,98 mA/cm²) e 12 V (5,80 mA/cm²). Pode-se observar que a reta com maior consumo corresponde à maior densidade de corrente, atingindo 9,35 kWh/m³ após 60 minutos de tratamento, na maior densidade de corrente.

Ao confrontar o mesmo cenário apresentado para densidade de corrente de 5,80 mA/cm² com o teste realizado com eletrodo de alumínio, é possível perceber que o alumínio consome mais energia, totalizando após 60 minutos de ensaio 9,43 kWh/m³, equivalente a quase 1% a mais de consumo, por metro cúbico de efluente tratado. O mesmo comportamento é observado nas outras densidades de corrente.

O custo operacional será discutido no Item 5.5.7, utilizando dados obtidos dos ensaios cinéticos.

5.4.8 Tempo de tratamento por eletrocoagulação

Existem pesquisas com tempos de tratamento que variam de 5 a 180 minutos (LINARES-HERNÁNDEZ et al., 2010; GENGEK et al., 2017), sendo comum um intervalo menor, de 5 a 60 minutos (KUOKKANEN, 2016).

O tempo interfere na eficiência de tratamento, assim como interfere na concentração do poluente a ser removido, no consumo de energia final e no custo operacional do tratamento, contudo, Kim et al. (2010) afirmam que a remoção de fósforo por eletrocoagulação pode ser realizada em pouco tempo. Chen et al. (2014), apresentaram remoção de fósforo com eletrodos de ferro e alumínio para tratamento de efluente sintético com período de tratamento de até 60 minutos, porém, antes da metade do tempo proposto para o tratamento já havia remoção de mais de 50% do poluente em todos os cenários testados, similarmente ao obtidos nos estudos apresentados neste trabalho.

Ainda, segundo Janpoor et al. (2011), existe um ponto em que o percentual de remoção permanece estável e não sofre alterações com o aumento do tempo de tratamento. Em seus experimentos, após 45 minutos de tratamento a melhora foi insignificante.

Shalaby et al. (2014) ao investigar a influência do tempo de tratamento sobre um efluente sintético com aplicação de eletrodos de alumínio, concluíram que, após 180 minutos de tratamento, o consumo de energia inviabilizaria o tratamento, uma vez que 60% do fósforo foi removido aos 30 minutos, 75% após 60 minutos e 90% após 180 minutos.

Uma das grandes vantagens da eletrocoagulação é a versatilidade, sendo possível realizar um tratamento com maior eficiência em menor tempo, desde que sejam ajustados outros parâmetros, como adição de eletrólitos (para elevar a condutividade, logo, a densidade de corrente), correção de pH, amplificação da corrente inicial e da tensão.

5.5 ENSAIOS CINÉTICOS

Nesta etapa da pesquisa foram realizados estudos utilizando o efluente secundário visto que a eletrocoagulação demonstrou ser eficiente na remoção do fósforo, gerando menor consumo energético. Caracterizando com isso uma etapa de polimento do efluente.

Para execução dos ensaios cinéticos foi escolhido o eletrodo de ferro, pois conforme dados apresentados acima sobre consumo energético e considerando que o mesmo causa baixo impacto no meio ambiente quando comparado ao uso do

eletrodo de alumínio, este metal é facilmente encontrado para comercialização e tem menor custo. Também foi optado pela adição de NaCl (1 g/L), visto que o mesmo reduz o tempo de tratamento, principalmente para a remoção do fósforo, é um reagente de fácil manuseio, baixo custo e não apresenta residual tóxico.

Nestes ensaios fixou-se a corrente em 401 mA e a tensão inicial de 12 V, com densidade de corrente de 5,80 mA/cm². Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios cinéticos.

Tabela 20 – Resultados obtidos nos ensaios cinéticos para eletrodos de ferro, aplicando 401 mA, 12 V e 1 g/L de NaCl.

Tempo (min)	Fósforo (mg/L)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	pH	Condutividade (µS/cm)	Ferro residual (mg/L)	Varição da Voltagem
0	7,6	21	52	7,35	380	1,32	12
3	4,9	13	55	7,41	380	1,39	11,9
5	2,7	12	48	7,46	390	1,44	11,9
7	2,3	11	44	7,58	400	1,48	11,9
12	1,8	11	45	7,62	400	1,52	11,8
15	1,5	9	42	7,59	410	1,53	11,8
20	1,3	8	43	7,65	420	1,55	11,7
30	1,2	6	43	7,72	440	1,59	11,5
35	1,1	6	42	7,86	450	1,61	11,5
40	0,8	5	40	8,05	450	1,62	11,5
45	0,5	4	41	8,12	460	1,64	11,4
60	0,3	4	37	8,17	470	1,63	11,4

Fonte: Autoria própria.

A partir da análise dos resultados constata-se a eficácia e eficiência do tratamento proposto. Observa-se que com 5 minutos de tratamento obteve-se remoção de fósforo suficiente para que o efluente esteja em conformidade com a legislação e habilitado para lançamento em corpo hídrico conforme especificado na licença ambiental especificada para esta planta industrial.

Nestas mesmas condições experimentais foram realizadas análises de outros parâmetros químicos os quais não foram o foco principal do presente trabalho, mas que são indicativos da qualidade final do efluente. Em particular, são apresentados resultados nos tempos 5 e 60 minutos de tratamento, em virtude da remoção do fósforo. Os resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Análise do efluente resultante antes e após carreiras de tratamento de eletrocoagulação em condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.

Duração da carreira (min)	0	5	60
Nitrato (mg/L)	22,5	12,1	9,4
Nitrito (mg/L)	0,8	0,18	0,13
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	4,1	2,3	1,4
Alcalinidade (mg/L)	120,0	111,8	95,6
Sulfato (mg/L)	0,36	0,27	0,22
Açúcares totais (mg/L)	140	118	89

Fonte: Autoria própria.

A presença de nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e sulfato é muito importante para a remoção de fósforo do efluente, pois estes são concorrentes diretos a ligar-se com o íon metálico liberado na solução (ABDEL-AZIZ et al., 2020).

A presença de nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e sulfato no efluente agem como agentes competidores com o fósforo para serem removidos, pois como pode-se observar, também houve decréscimo em seus teores tanto em 5, quanto aos 60 minutos de tratamento por eletrocoagulação.

A concentração de nitrogênio amoniacal já se encontrava dentro dos padrões para lançamento, sendo estipulado pelo CONAMA 430 (BRASIL, 2011) em 20 mg/L. Porém, a eficácia do tratamento proposto ainda reduziu o nitrogênio amoniacal de 4,1 mg/L para 1,4 mg/L.

A remoção pouco efetiva de açúcares é justificada pelo fato de serem solúveis e de não possuírem características de aglomeração e formação de flocos a partir de agentes coagulantes gerados durante a eletrocoagulação (SANTANA et al., 2018).

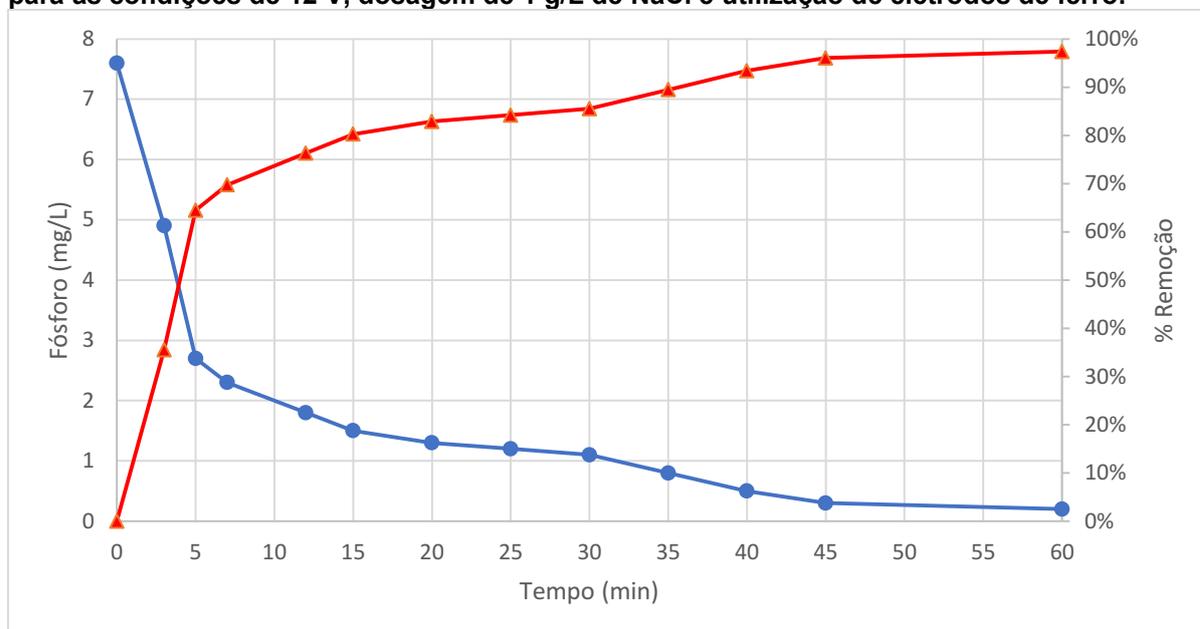
Assim como apresentado por Janpoor et al. (2011), a maior eficiência de remoção ocorre até certo tempo de tratamento, sendo que a melhora após este ponto é pouco significativa. Nas Tabelas 20 e 21 é possível observar este comportamento aos 5 minutos de tratamento.

5.5.1 Remoção de fósforo

A presença de fósforo no efluente apresentava-se como maior problema para a planta da ETE da indústria estudada. A eficiência de sua remoção é fator

primordial para análise final da viabilidade da tecnologia de eletrocoagulação. Na Figura 46 está apresentado a concentração de fósforo no efluente em tratamento.

Figura 46 – Valores de fósforo (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

A partir da observação da Figura 46, é possível constatar que com 5 minutos há a concentração 2,7 mg/L de fósforo, sendo permitido, com esta concentração, o lançamento em corpo hídrico. Aos 60 minutos de tratamento foi constatado a concentração de 0,2 mg/L, aos 30 minutos, 1,1 mg/L, demonstrando uma remoção mais lenta que nos primeiros minutos.

A eficiência de remoção de fósforo a partir do tratamento com eletrocoagulação, foi visível, e apresentou uma elevada remoção nos primeiros minutos. Apesar da concentração inicial de fósforo ser menor de 8 mg/L neste estudo, é possível encontrar na literatura remoção próximo a 100% em estudos com concentração inicial de fósforo superiores a 400 mg/L (BEHBAHANI et al., 2011).

Ao utilizar eletrocoagulação com eletrodos de ferro, Yavuz e Ögütveren, (2018) aplicaram densidade de corrente de 30 mA/cm² ao efluente de uma indústria estatal para conseguir reduzir a concentração de fósforo de 3,43 mg/L para 0,05 mg/L (eficiência de remoção de 98,4%).

Devlin et al. (2019) obtiveram altas taxas de remoção de fósforo tanto com eletrodos de alumínio como com eletrodos de ferro. O objetivo de comparar a

eficiência dos materiais de eletrodos foi importante para indicar que o eletrodo de magnésio (ainda que anteriormente esteja relatado sua baixa eficácia) também pode remover altas taxas de fósforo, chegando a ser superior aos eletrodos citados anteriormente, porém, o consumo elevado do metal de sacrifício e aumento excessivo do pH torna inviável sua utilização.

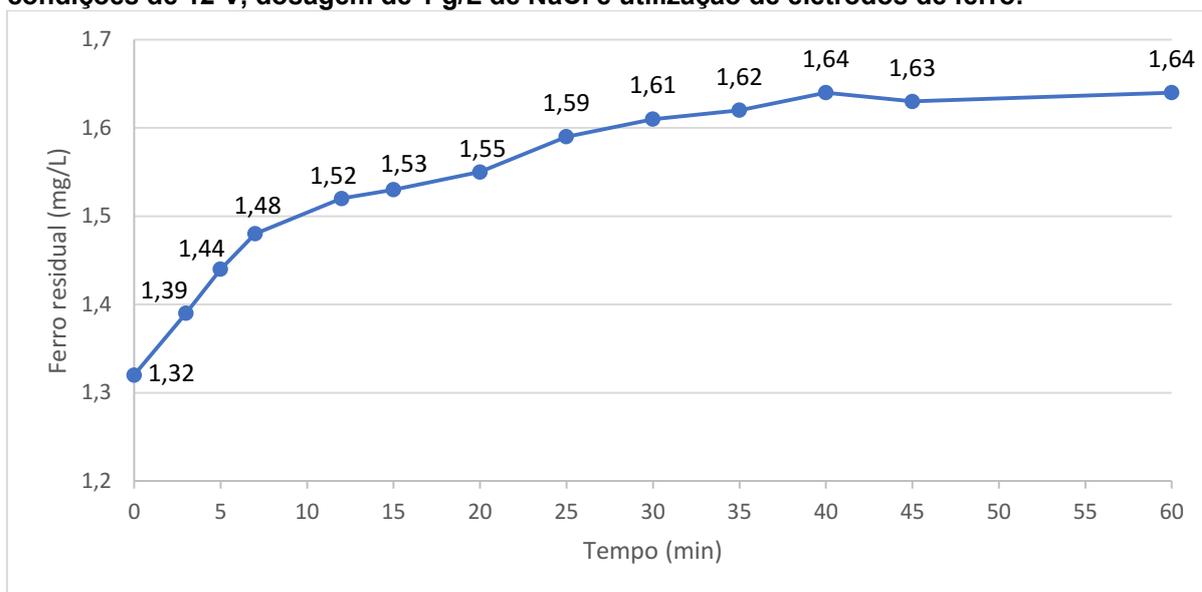
Tian et al. (2018) apresentaram melhor eficiência na remoção de fósforo com eletrodos de ferro em comparação aos eletrodos de alumínio. Ainda, foi proposto um tratamento de baixo custo, com densidade de corrente de 1 mA/cm², com consumo de apenas 0,039 kWh/m e 5 minutos de tratamento. Isso foi possível por se tratar de um efluente coletado após o clarificador secundário de uma ETE municipal.

Nguyen et al. (2017) apontaram que o tratamento por eletrocoagulação apresenta excelente desempenho na remoção de fósforo em águas residuais. Sendo possível usar sucata para os eletrodos, reduzindo assim os custos operacionais do sistema.

5.5.2 Ferro residual

A escolha pelos eletrodos de ferro foi pelo menor consumo energético, metal de menor custo e menor impacto ao meio ambiente. Sendo assim, o monitoramento do ferro residual no efluente a ser lançado é de suma importância, visto que o residual de ferro permitido pela legislação (CONAMA 430/2011) é de 15 mg/L. Como mostrado na Figura 47, independente do tempo de tratamento, a concentração de ferro residual manteve-se abaixo de 1,7 mg/L, ou seja, está atendendo o limite estipulado pela legislação.

Figura 47 – Concentração de ferro residual ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

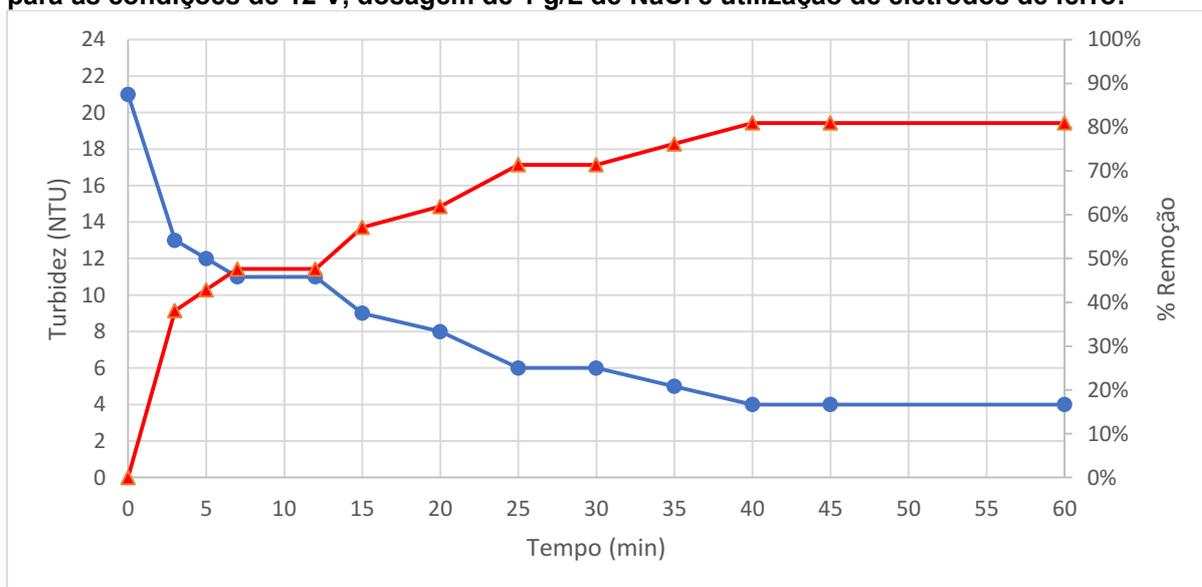
Com o aumento do tempo de tratamento o ferro residual tende a aumentar visto que há acúmulo do metal no reator, mesmo que parte dele esteja sendo removido por flotação pelo gás hidrogênio durante a eletrocoagulação.

Ressalta-se as concentrações de ferro residual mensuradas em 5 minutos, de 1,44 mg/L, e em 60 minutos, de 1,64 mg/L. A concentração de ferro residual aumentou aproximadamente 14% em um período de 55 minutos de análise, permanecendo bem distante do máximo permitido pelo CONAMA (BRASIL, 2011). Enquanto isso, a remoção de fósforo diminuiu de 2,7 mg/L para 0,2 mg/L, no mesmo período, resultando em uma redução de aproximadamente 93%. Ou seja, ainda que o resultado final da remoção de fósforo tenha aumentado significativamente o percentual de ferro residual não ascendeu-se na mesma proporção.

5.5.3 Remoção de turbidez

Na Figura 48 está apresentado o comportamento da turbidez durante o tratamento de eletrocoagulação.

Figura 48 – Valores de turbidez (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

A remoção da turbidez foi evidente nos primeiros minutos de teste, atingiu 43% de remoção nos primeiros 5 minutos e alcançou 81% de remoção após 45 minutos, valor que se manteve constante até o final do ensaio.

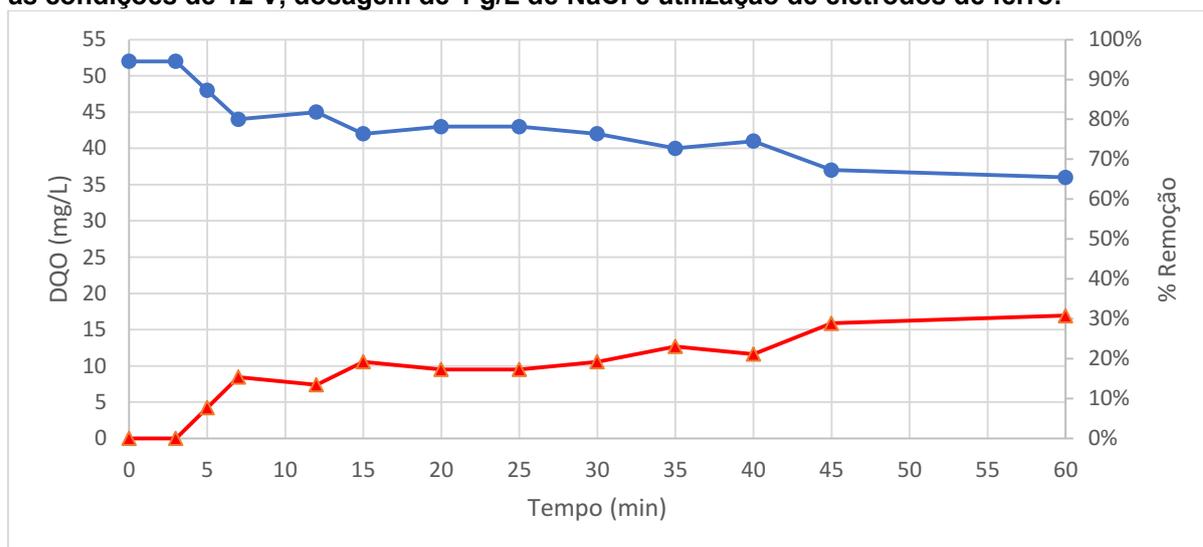
Ainda que a turbidez inicial do efluente já fosse considerada baixa no início do tratamento, com a aplicação da eletrocoagulação foi possível reduzi-la a níveis inferiores a 3.

A remoção de turbidez, quando otimizada, pode atingir valores superiores aos 81%, como apresentado neste trabalho. Asselin et al. (2008), utilizando eletrodos de ferro, alcançaram remoção de até 90% de turbidez. É comum a remoção da turbidez chegar próximo a 100% com aplicação de eletrodos de alumínio e ferro, podendo atingir mais 95% em até 15 minutos de tratamento (DIDAR e ISLAM, 2019).

5.5.4 Remoção da Demanda Química de Oxigênio

Na Figura 49 está presente a concentração e percentual de remoção de DQO ao decorrer do ensaio cinético.

Figura 49 – Valores de DQO (●) e % de remoção (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

Após 5 minutos de tratamento foi constatado a concentração de 48 mg/L, resultando em apenas 8% de remoção. Após os 60 minutos de tratamento a eficiência atingiu 31%, contudo, vale ressaltar que a DQO é atualmente removida do efluente pelos processos existentes na ETE da planta, ultrapassando 99% de eficiência.

Contrario ao observado nesta pesquisa, Inan et al (2004) encontraram uma remoção de DQO de 52%, a partir de eletrodos de alumínio e uma densidade de corrente de 20 mA/cm. Por outro lado, Tezcan et al. (2009) atingiu 98,9% de remoção em 90 minutos de tratamento de efluente de refinaria de óleo vegetal com eletrodo de alumínio e densidade de corrente de 35 mA/cm².

Gönder et al. (2017) demonstraram, ao tratar efluente de lavagem de veículos, que eletrodos de ferro podem obter eficiência superior aos eletrodos de alumínio, com eficiência de remoção de DQO de 88% após 60 min de tratamento.

Mahesh et al. (2016) apresentaram eficiência de remoção de 78,2% de DQO ao tratar efluente de processamento de trigo, com eletrodos de ferro, após 60 minutos de tratamento, com densidade de corrente de 5,5 mA/cm².

Para remover DQO de um efluente de indústria estatal, Yavuz e Ögütveren, (2018) utilizaram eletrodos de ferro com densidade de corrente de 10 mA/cm². Mesmo após 60 minutos de tratamento, a eficiência de remoção era pouco maior de 30%. A remoção aumentou para 62% ao elevar a densidade de corrente para 30

mA/cm^2 , porém, ao aumentar densidade de corrente para 50 mA/cm^2 , a eficiência foi ainda menor, ficando próximo de 25%.

Neste estudo, a DQO ao início do tratamento já era baixa (52 mg/L) por se tratar de um efluente secundário. A remoção de 31% obtida a partir da eletrocoagulação pode ser uma opção para polimento final do efluente, havendo essa necessidade, visto que reduziu ainda mais a carga orgânica a ser lançada em corpo hídrico.

Mesmo sem ser o foco desta pesquisa, é inerente ao processo de eletrocoagulação a redução do teor de matéria orgânica na amostra, pois a eletrocoagulação também é utilizada para remoção de DQO (NGUYEN et al., 2014).

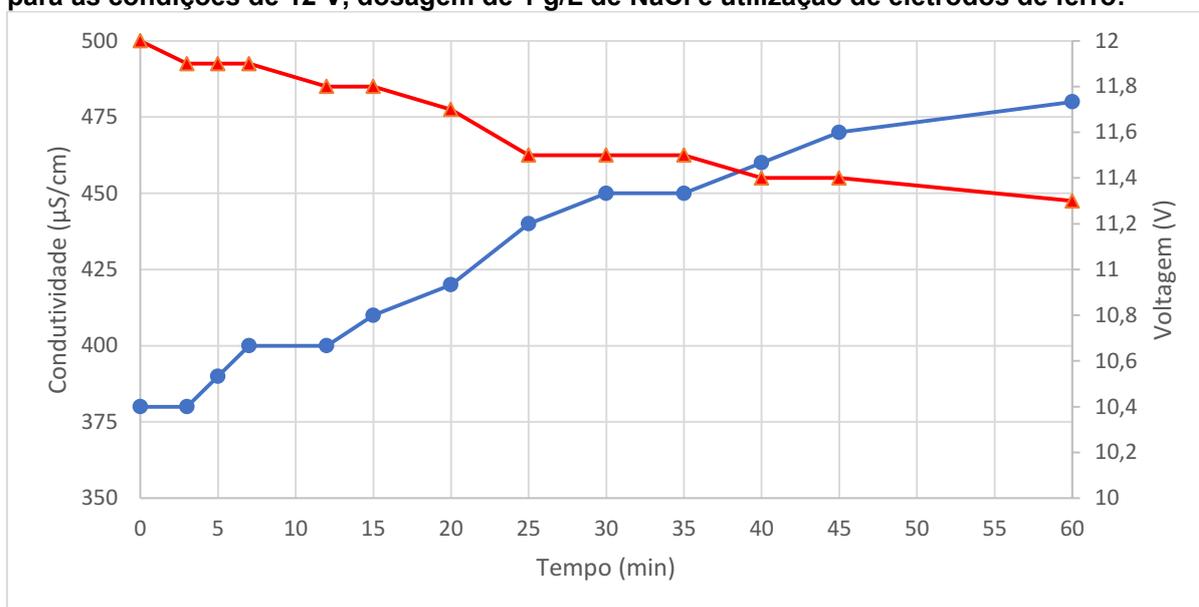
5.5.5 Condutividade elétrica e voltagem

A condutividade elétrica tem um impacto direto no consumo de energia, já que, ao aumentar a condutividade elétrica, a tensão necessária para obter uma corrente elétrica fixa diminui (devido ao declínio na resistência elétrica) e o consumo de energia é bastante reduzido. Para exemplificar, Ahangarnokolaei et al. (2018), em suas condições experimentais, testaram condutividade de $1.000 \mu\text{S/cm}$, culminando em um consumo de 5 kWh/kg de tintura. Ao aumentar 5 vezes a condutividade elétrica, para $5.000 \mu\text{S/cm}$, o consumo resultante foi de 10 kWh/kg de tintura. Como exemplo, para uma eficiência de remoção de 99%, o consumo de energia específico para condutividades elétricas de 400, 1.000, 2.000, 3.600 e $5.200 \mu\text{S/cm}$ foi de 4,9, 5, 6,25, 8 e 10 kWh/kg de tintura, respectivamente. A razão para esse declínio é que, de acordo com a Figura 50, a diminuição da tensão necessária como resultado da redução da resistência que resulta do aumento da condutividade elétrica da solução.

O aumento na resistência elétrica pode ser causado por sedimentos e corrosão dos eletrodos, que são causados pelos íons, diminuindo a eficiência do sistema e aumentando o consumo de energia. Como consequência, a condutividade elétrica muito alta não pode ser utilizada como condutividade ideal para justificar o aumento da eficiência da remoção ou a diminuição do consumo de energia (AHANGARNOKOLAEI et al., 2018).

Os valores de condutividades e voltagem estão apresentados na Figura 50.

Figura 50 – Valores de condutividade (●) e voltagem (▲) ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

Conforme o tratamento ocorre a condutividade aumenta, em 5 minutos a condutividade foi de 390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e aos 60 minutos de 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tian et al. (2018) ao tratar efluente municipal coletado após o clarificador secundário, apresentaram condutividade de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ainda que esta condutividade possa aparentar uma desvantagem, os autores apresentaram resultados favoráveis de remoção de fósforo com apenas 5 minutos de tratamento e densidade de corrente de 1 mA/cm^2 .

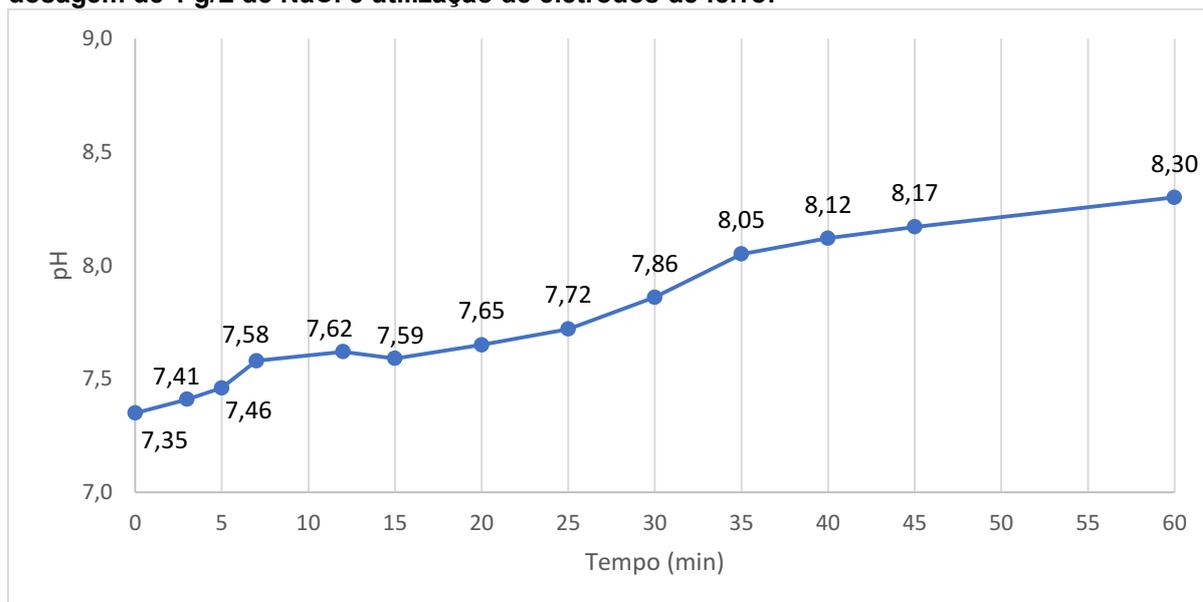
Com utilização de eletrodos de ferro para tratar efluente doméstico, Nguyen et al. (2016) partiram de uma condutividade inicial de 484 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para remover 59,8% do fósforo, porém, ao elevar a condutividade para 1487 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a remoção de fósforo atingiu 95,5%.

Assim como discutido no Item 5.4, a voltagem tende a variar enquanto a corrente e a densidade de corrente tendem a permanecer constante. A variação ocorre desde os primeiros instantes de teste, onde foi possível constatar 11,9V aos 5 minutos e 11,3V ao final dos 60 minutos.

5.5.6 pH

O comportamento do pH durante o ensaio cinético está apresentado na Figura 51.

Figura 51 – Valores de pH ao decorrer do ensaio cinético para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.



Fonte: Autoria própria.

Assim como demonstrado anteriormente, o pH do efluente tende a aumentar durante a eletrocoagulação.

O aumento do pH, esperado na eletrocoagulação, se deve à produção de íons hidroxila pelo cátodo como reportado na literatura (CRESPILO E RESENDE, 2004), produzindo também $H_2(g)$ pela hidrólise da água. Em diversas pesquisas também foi observado este aumento do pH durante a eletrocoagulação (ZHANG, 2016), principalmente quando o pH inicial está em torno de 7 (CERQUEIRA et al., 2009; ELAZZOUI et al., 2017).

Além do exposto anteriormente, quando o pH do efluente permanece na faixa entre 7 e 8, o mecanismo de floculação por varredura é favorecido, principalmente se a forma sólida do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ prevalecer no meio líquido (CHAWALOESPHOSIYA et al., 2015).

Ao visar o lançamento de efluente em corpo hídrico após esta etapa de eletrocoagulação, que seria uma etapa de polimento do efluente, o pH aos 5 minutos

(7,46) é satisfatório, visto que este valor está dentro do limite exigido pela legislação, de 5 a 9 (BRASIL, 2011).

Ao simular tratamento de eletrocoagulação com pH inicial que variou de 4 a 10, Mazundar et al. (2014) verificaram que o pH da solução aumenta acentuadamente em pH inicial 4, 5 e 6 durante o período inicial de 20 min, enquanto o mesmo diminui no mesmo período para os pH 8, 9 e 10. Outra constatação dos mesmos autores foi que após 60 minutos de tratamento o pH torna-se quase constante.

Chen et al. (2014), ao tratar efluente sintético com eletrodos de ferro para investigar o comportamento de alguns parâmetros, como pH, concluíram que um pH inicial próximo à 8 foi propício à remoção de fósforo e à diminuição do consumo de energia.

Irdemez et al (2006) conseguiram resultados de remoção elevados ao tratar efluente sintético para investigar a remoção de fósforo com eletrodos de ferro e alumínio. Os autores relataram que a taxa de remoção foi muito lenta próximo de pH 9, conseqüentemente, não alcançaram 100% de remoção pelo fato do pH ter subido.

5.5.7 Custo operacional, consumo de eletrodo e energético

Embora a eletrocoagulação tenha sido proposta pela primeira vez no início do século XX, ela acabou sendo inviabilizada devido aos altos custos dos eletrodos e de energia. Porém, na atualidade, os preços da energia, principalmente, dos metais estão mais acessíveis. Segundo VALE (2020), o preço do minério de ferro caiu 50% nos últimos 10 anos, por outro lado, o preço da energia subiu na média nacional (ANEEL, 2020).

Como o custo operacional das ETEs é sempre avaliado antes de estabelecer os tipos de tecnologias que serão implantados, procurou-se fazer este levantamento neste estudo. Na Tabela 22 são apresentados os valores de consumo energético, consumo de eletrodos e custo operacional para os referidos tempos de tratamento de 5 e 60 minutos.

Tabela 22 – Custos com energia, eletrodo e operacional para os tempos de 5 e 60 minutos de tratamento de eletrocoagulação para as condições de 12 V, dosagem de 1 g/L de NaCl e utilização de eletrodos de ferro.

Duração do tratamento (min)	5	60
C_{Energia} (kWh/m ³)	0,80	9,35
C_{Eletrodo} (kg/m ³)	0,013	0,155
Custo: consumo de energia (R\$/m ³)	0,37	4,34
Custo: consumo do eletrodo (R\$/m ³)	0,06	0,77

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 22 são mostrados as projeções de custo operacional baseado no valor da energia para indústrias da região, segundo dados da Companhia Paranaense de Energia Elétrica - COPEL (2020) e da ANEEL (2020), sendo cobrado R\$ 464,15 por MWh, totalizando R\$ 0,46415 por kWh. Estes valores podem ser reduzidos caso a indústria opte por formas alternativas de geração de energia e/ou tenham contrato diferenciado.

Abordando este cenário, o tratamento com duração de 5 minutos gerou um custo de 0,43 R\$/m³, enquanto uma duração de 60 minutos atingiu 5,11 R\$/m³. Levando em consideração a vazão da ETE estudada, o custo operacional diário seria de R\$ 2.607,85 para 5 minutos de tratamento e R\$ 30.687,14 para 60 minutos de tratamento.

Segundo Kuokkanen (2016)³, o consumo de energia pode variar tanto quanto o preço, a depender do objetivo do tratamento e do local onde está instalado o sistema de eletrocoagulação, sendo possível encontrar consumos energéticos que variam de 0,002 a 58,0 kWh/m³, que corresponde ao custo variável de 0,03 R\$/m³ a 40,04 R\$/m³.

Bener et al. (2019), utilizando eletrodos de alumínio e densidade de corrente de 25 mA/cm², quase cinco vezes maior que a melhor condição apontada neste trabalho (5,8 mA/cm²), obteve um consumo de energia equivalente a 42,26 R\$/m³ de efluente tratado.

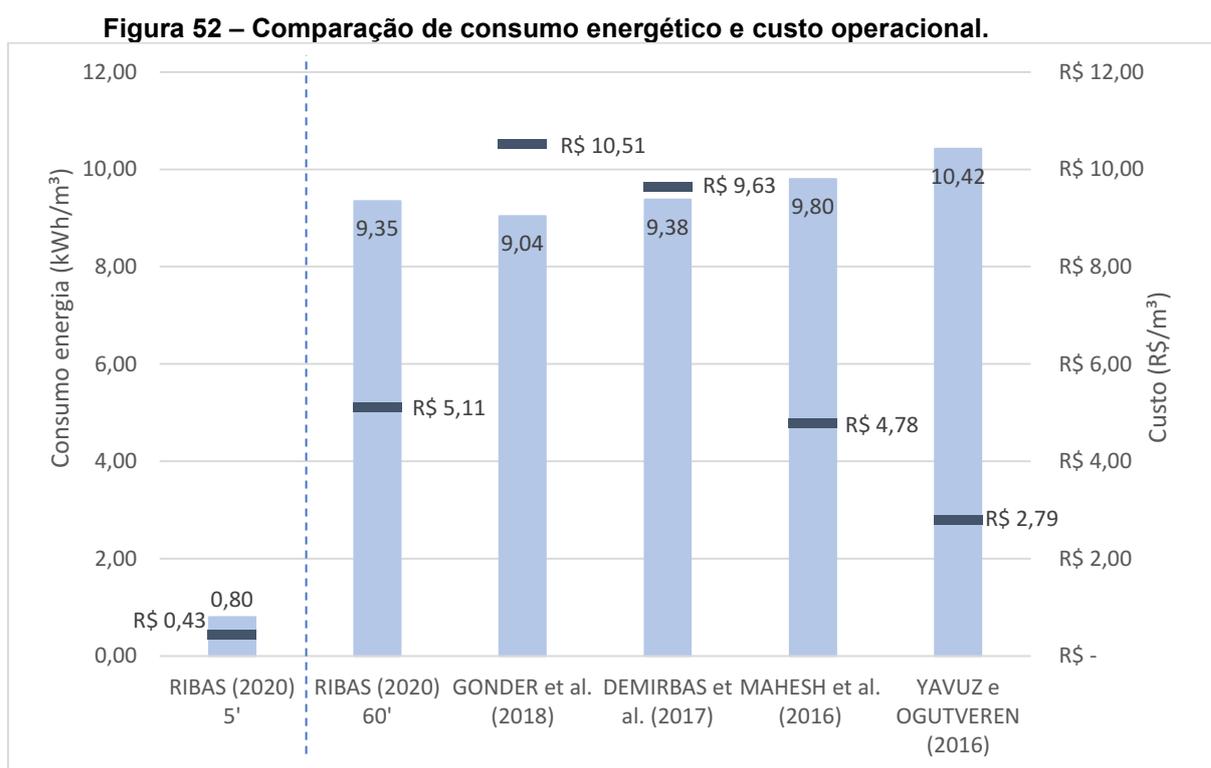
Gönder et al. (2018) ao tratar efluente de lavagem de veículos com eletrodos de ferro e densidade de corrente de 5 mA/cm², obtiveram, após 50 min de tratamento, o custo de 10,51 R\$/m³ e o consumo de 9,04 kWh/m³.

³ Para facilitar a comparação, foram convertidas todas as citações do Item 5.5.7 de moeda estrangeira para Real seguindo a cotação do dia 21 de junho de 2020.

Niazmand et al. (2019), apontou um consumo de 12,0 kWh/m³ e custo de 0,80 R\$/m³ para as condições de 60 minutos, densidade de corrente 15 mA/cm² e eletrodos de alumínio, para tratamento de efluente de indústria de processamento de azeitona. Neste caso, a densidade de corrente foi quase 3 vezes maior da utilizada neste estudo cinético (5,8 mA/cm²), e mesmo após 60 minutos seu consumo foi pouco maior que o apresentado na Tabela 22 (9,35 kWh/m³). Ainda, nessa situação o custo foi semelhante ao obtido no estudo cinético.

Koby et al. (2006b), com 40 minutos de tratamento e eletrodos de alumínio, apresentaram um consumo de 45 kWh/m³, resultando no custo de 15,93 R\$/m³.

Na Figura 52 estão compilados os dados consumo de energia e custo de pesquisas de diferentes autores, comparados a esta. As pesquisas correlacionadas apresentam tempo de tratamento de no máximo 60 minutos e densidade de corrente semelhante à utilizada neste estudo.



Fonte: Autoria própria.

Este estudo teve consumo de energia e custo semelhante às pesquisas apresentadas na Figura 52. Yavuz e Ögütveren, (2018) apresentaram um custo próximo da metade, porém, o custo com energia elétrica na Turquia, local onde foi

realizado a pesquisa, é de aproximadamente R\$ 0,27 centavos por kWh, sendo equivalente a quase metade do custo da energia utilizada neste estudo.

O fato do tempo de 5 minutos de tratamento dar uma enorme vantagem na questão custo/consumo não pode ser desprezada, além disso, já com esse tempo de tratamento o efluente estaria apto para lançamento no corpo hídrico. Nguyen et al. (2016) demonstraram que a eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro, e um tempo que variou de 2 a 5 minutos, foi possível remover fósforo à uma concentração final menor que 0,2 mg/L.

A utilização de eletrodos de ferro tem sido apresentada como uma vantagem ao tratar-se de custos. Bayramoglu et al. (2004) apresentaram um custo de 3 vezes maior para tratamento de efluente com eletrodos de alumínio em comparação à utilização de eletrodos de ferro.

Atualmente, a ETE estudada apresenta um custo operacional de aproximadamente 6,50 R\$/m³ de efluente tratado. Levando em consideração o custo estimado para o tratamento de eletrocoagulação, operando com tempo de tratamento de 5 minutos, o aumento no custo atual de operação da ETE seria de aproximadamente 6,6%, apontando a total viabilidade do sistema proposto.

Ainda, no formato apresentado, a tecnologia de eletrocoagulação estaria presente como tratamento terciário (polimento final), substituindo a atual etapa de flotação, que apresenta elevado custo operacional, reduzindo ainda mais o custo de operação.

O atual formato da ETE proporciona a instalação de eletrocoagulação como tratamento terciário, todavia, foi observado nos ensaios com efluente bruto que a aplicabilidade do tratamento de eletrocoagulação como pré-tratamento também é vantajosa do ponto de vista de eficiência de remoção de fosforo.

6 CONCLUSÃO

A tecnologia de eletrocoagulação demonstrou total eficiência no propósito de atuar como tratamento primário e também como tratamento terciário, realizando uma ótima remoção de fósforo em ambas propostas.

No que diz respeito à caracterização, o efluente bruto apresentou pH de 5,3, DQO de 8864 mgO₂/L, sólidos totais de 7600 mg/L, turbidez de 307 NTU, fosfato de 296 mg/L, fósforo ortofosfato de 75 mg/L, nitrito de 3,5 mg/L, nitrato de 1672 mg/L e nitrogênio amoniacal de 68,5 mg/L.

Quanto à caracterização do efluente secundário, o mesmo apresentou pH de 7,3, DQO de 52 mgO₂/L, sólidos totais de 1100 mg/L, turbidez de 21 NTU, fosfato de 26 mg/L, fósforo ortofosfato de 7,6 mg/L, nitrito de 0,8 mg/L, nitrato de 22,5 mg/L e nitrogênio amoniacal de 4,1 mg/L.

Com a utilização de eletrodos de alumínio, o melhor desempenho de remoção obtido foi de: 99,4% de turbidez, 99,7% de fósforo e 29,8% de DQO para efluente bruto e 95,2% de turbidez, 98,7% de fósforo e 30,8% de DQO para efluente secundário.

Com a utilização de eletrodos de ferro, o melhor desempenho de remoção obtido foi de: 91,8% de turbidez, 99,0% de fósforo e 27,5% de DQO para efluente bruto e 80,9% de turbidez, 96,0% de fósforo e 26,9% de DQO para efluente secundário.

O tempo máximo de cada batelada de eletrocoagulação foi de 60 min. No entanto, com relação ao fósforo, constatou-se que a maior parcela de remoção ocorreu nos primeiros 15 minutos de tratamento.

A densidade de corrente variou de 1,72 mA/cm² a 7,16 mA/cm² para efluente bruto de 1,32 mA/cm² a 5,80 mA/cm². A densidade de corrente aumentou sempre que foi elevado a condutividade, aumentando a eficiência e o consumo energético.

A tensão (voltagem) aplicada nas análises foram 6 V, 9 V e 12 V. O potencial maior apresentou melhor desempenho, removendo um percentual maior em menos tempo. Em contra partida, quanto maior foi o potencial, maior foi o consumo de energia. Ainda, vale ressaltar que, em alguns casos, a tensão aplicada de 9V proporcionou desempenho muito similar em termos de remoção de fósforo e turbidez, sendo uma possível estratégia para economizar energia.

A dosagem de eletrólitos foi de 0,5 mg/L ou 1,0 mg/L, quando houve. Assim como amplamente discutido no texto, fica evidente os benefícios na utilização de eletrólitos, uma vez que este acelera a remoção dos poluentes ao aumentar a condutividade. Por outro lado, quando houve dosagem de eletrólitos aumentou o consumo de energia pelo sistema.

Eletrodos de diferentes materiais apresentam resultados diferentes quanto à eficiência de remoção de fósforo, turbidez e DQO.

Eletrodos de ferro consomem menos energia no mesmo período de tempo que eletrodos de alumínio, dadas as características operacionais testadas.

Para execução dos ensaios cinéticos foram escolhidos os eletrodos de ferro, pois seu preço e impacto no meio ambiente é menor que o alumínio. Para estes ensaios foi utilizado 1 g/L de NaCl, acelerando a remoção dos poluentes. A corrente fixa foi de 401 mA e tensão inicial de 12 V.

Os resultados dos ensaios cinéticos mostraram eficácia no tratamento proposto, atuando como sistema de polimento final. Com apenas 5 minutos de tratamento obteve-se remoção de fósforo (64,5%, 2,7 mg/L) suficiente para realizar lançamento em corpo hídrico.

Avaliando o custo do sistema proposto nos ensaios cinéticos, chegou-se ao valor de 0,43 R\$/m³ para tratamento com duração de 5 minutos, totalizando o custo operacional diário de R\$ 2.607,85, equivalente a 6,6% do custo atual da ETE estudada.

Foi estabelecido que a melhor aplicabilidade para a tecnologia de eletrocoagulação na ETE estudada seria após os lodos ativados, atuando no polimento final. A escolha justifica-se pela menor custo final ao existir uma menor taxa de poluentes para remoção.

Conclui-se, dessa forma, que o sistema proposto apresenta potencial para a remoção de fósforo.

Recomenda-se desta forma que o estudo seja extrapolado a outros parâmetros importantes de atuação na eletrocoagulação, como: eletrodos de outros metais, formado dos eletrodos, pH, temperatura inicial e adição de polímeros.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S. H.; ALI, W. H. Electrocoagulation technique used to treat wastewater: A review. **American Journal of Engineering Research**, v. 7, n. 10, p. 74-88, 2018.

ABDEL-AZIZ, M. H.; EL-ASHTOUKHY, E-S. Z.; ZOROMBA, M. S.; BASSYOUNI, M. Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 82, p. 105-112, 2020.

ABDEL-FATAH, M. A.; SHERIF, H. O.; HAWASH, S. I. Investigation on wastewater treatment of maize processing effluent. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, p. 264-268, 2015.

ABIMILHO – Associação Brasileira das Indústrias de Milho. **Estatísticas do Milho no Brasil**. Disponível em: <https://www.abimilho.com.br/estatisticas/producao-mundial>. Visitado em: 29 de abril de 2020.

ACKERMANN, R. O.; AGGARWAL, S.; DIXON, J. R.; FITZGERALD, A. D.; HANRAHAN, D. C.; HUGHES, G. A.; KUNTE, A.; LOVEI, M.; LVOVSKY, K.A.; SOMANI, A. H. **Pollution prevention and abatement handbook 1998: toward cleaner production**. Washington, World Bank Group, p. 471, 1999.

AGEITEC – Agência da Embrapa de Informação e Tecnologia. **Mercado do Milho**. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/milho/arvore/CONTAG01_15_168200511157.html. Visitado em: 29 de outubro de 2018.

AHANGARNOKOLAEI, M. A.; GANJIDOUST, H.; AYATI, B. Optimization of parameters of electrocoagulation/flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 8, n. 2, p. 278–292, 2017.

ALTINBAS, M.; AYDIN, A. F.; SEVIMLI, M. F.; OZTURK, I. Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant cod and color removal. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 38, n. 10, p. 2229-2240, 2003.

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.

ANA – Agência Nacional de Águas. Disponível em: www.ana.gov.br. Visitado em: 31 de outubro de 2018.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Dados abertos – Geração**. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/dados/geracao>. Visitado em: 12 de fevereiro de 2020.

APHA (2012). Standard Methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation**, 22 ed. Washington.

ARAMBARRI, J.; ABBASSI, B.; ZYTNER, P. Enhanced removal of phosphorus from wastewater using sequential electrocoagulation and chemical coagulation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, p. 312, 2019.

ARSLAN-ALATON, I.; KABDASLI, I.; SAHIN, Y. Effect of operating parameters on the electrocoagulation of simulated acid dye bath effluent. **The Open Environmental & Biological Monitoring Journal**, v.1, p. 1-7, 2008.

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

BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M.; KOBYA, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 155-161, 2007.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 37, n. 2, p. 117–125, 2004.

BEHBAHANI, M.; MOGHADDAM, A. M. R.; ARAMI, M. A comparison between aluminum and iron electrodes on removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation process. **International Journal of Environmental Research**, v. 5, n. 2, p. 403–412, 2011.

BENER S.; BULCA, O.; PALAS, B.; TEKIN, G; ATALAY, S.; ERSOZ, G. Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, 129, 47-54, 2019.

BEKTAS, N.; AKBULUT, H.; INAN, H.; DIMOGLO, A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, 106B, 101-105, 2004.

BOUAMRA, F.; DROUCHE, N.; AHMED, D.S.; LOUNICI, H.; Treatment of water loaded with orthophosphate by electrocoagulation. **Procedia Engineering**, v.33, p.155–162, 2012.

BRAGA, B. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Editora Prentice Hall. 2ª ed., 336 p., 2005.

BRASIL, RIO GRANDE DO SUL. **Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), nº355**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. 13 de julho de 2017.

BRASIL. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº430**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 13 de maio de 2011.

BRESSANI, R. ; BREUNER, M; ORTIZ, M.A. Contenido de fibra ácido y neutro detergente y de minerales menores en maíz y su tortilla. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, n. 39, p. 382-391, 1989.

BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLEB, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

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

BROUGHTON, A.; PRATT, S.; SHILTON, A. Enhanced biological phosphorus removal for high-strength wastewater with a low rbCOD: P ratio. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1236–1241, 2008.

BUNCE, J. T.; NDAM, E.; OFITERU, I. D.; MOORE, A.; GRAHAM, D. W. A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. **Frontiers in Environmental Science**, n. 22, 2018.

BUTLER, E.; HUNG, Y.; YU-LI, R. Y.; AL AHMAD, M. S. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. **Water**, v. 3, p. 495-525, 2011.

CANCINO-MADARIAGA, B.; AGUIRRE, J. Combination treatment of corn starch wastewater by sedimentation, microfiltration and reverse osmosis. **Desalination**, v. 279, p. 285–290, 2011.

CAPES - **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior**. Disponível em: www.capes.gov.br. Visitado em: 15 de maio de 2019.

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

CERQUIGLINI, C.; CLARO, J.; GIUSTI, A.M.; KARUMATHY, G.; MANCINI, D.; MAROCCO, E.; MASCIANÁ, P.; MICHETTI, M.; MILO, M. Food Outlook June 2016. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, v. 14, 2016.

CHAWALOESPHOSIYA, N.; MONGKOLNAUWARAT, J.; PROMMAJUN, C.; WONGWAILIKHIT, K.; PAINMANAKUL, P. Treatment of cutting-oily wastewater by electrocoagulation-flotation (ECF) process: Modeling approach. **Environmental Engineering Research**, v. 20, n. 4, p. 392–396, 2015.

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

CHEN, G.; CHEN, X.; YUE, P. L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, p. 858-863, 2008.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2249-2455, 2002.

CHEN, S.; SHI, Y.; WANG, W.; LI, Z.; GAO, J.; BAO, K.; ZHANG, R. Phosphorus Removal from Continuous Phosphate-Contaminated Water by Electrocoagulation using Aluminum and Iron Plates Alternately as Electrodes. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 939–945, 2014.

CHENG, B.; GE, Z.; ZHANG, H.; ZHAO, Y.; SUN, S.; HU, C. Nutrient removal and biogas upgrading by microalgal strains cultured in anaerobic digested starch wastewater. **Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 12, p. 3028-3034, 2016.

CHORUS, I; BARTRAM, J. **Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to the their public health consequences, monitoring and management**. Ed. E&FN Spon, p. 416, Londres, 1999

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br>. Visitado em: 10 de maio de 2020.

COPEL – **Companhia Paranaense de Energia**. Disponível em: [https://www.copel.com/hpcopel/root/sitearquivos2.nsf/arquivos/tabela_tarifas/\\$FILE/Tabela%20tarifas.pdf](https://www.copel.com/hpcopel/root/sitearquivos2.nsf/arquivos/tabela_tarifas/$FILE/Tabela%20tarifas.pdf). Visitado em: 10 de fevereiro de 2020.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**. RiMa Editora. 96p. 2004.

DA SILVA, A. A. R.; DA CAMARA, C. A. P.; LOBO, I.; SCARMÍNIO, I. S.; ALVES, J. C. Otimização dos parâmetros operacionais de eletrocoagulação aplicada à recuperação de efluentes de lavagem de veículos. **Revista Engenharia Sanitária**, v. 22, n. 1, p. 179-186, 2017.

DE MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. DE F.; DE ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**. v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; THEODORE, P. S. Aplicação do planejamento experimental no método de eletrocoagulação para remoção de matéria orgânica de efluentes frigoríficos. **Engevista**, v. 14, n. 3, p. 293-301, 2012.

DE SANTANA, M. M.; ZANOELO, E. F.; BENINCÁ, C.; FREIRE, F. B. Electrochemical treatment of wastewater from a bakery industry: Experimental and modeling study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p.685-692, 2018.

DEVLIN, T. R.; KOWALSKI, M. S.; PAGADUAN, E.; ZHANG, X.; WEI, V.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, p. 862-868, 2019.

DIDAR, S. M.; ISLAM, U. I. Electrocoagulation (EC) technology for wastewater treatment and pollutants removal. **Sustainable Water Resources Management**, v. 5, p. 359-380, 2019.

DUBEY S. 2006. Study of wastes and effluents treatment in starch and allied industries. **Science Technology**, v. 3, p. 69–77, 2006.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

ELAZZOZI, M.; HABOUBIB, K.; ELYOUBIA, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants from urban wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 614-626, 2017.

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

EREMEKTAR, G.; KARAHAN-GUL, O.; BABUNA, F. G.; OVEZ, S.; UNER, H.; ORHON, D. Biological treatability of a corn wet mill. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 339– 346, 2002.

ERSAHIN, M.E.; TEZER, B.H.; OZTURK, I.; BILGE, C. Pollution profile and waste minimisation study for corn processing industry. **Journal of ITU**, v.16, p. 25-35, 2006.

ESFANDYARI, Y.; MAHDAVI, Y.; SEYEDSALEHI, M. Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation / electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 6288–6297, 2015.

ESTEVEES, F. de A. **Fundamentos da Limnologia**. Editora Interciência, 3ª Edição, p. 826, São Paulo, 2011.

EWIDA, A. Y. I. Bio-treatment of maize processing wastewater using indigenous microorganisms. **Sustainable Environment Research**, v. 30, n. 1, 2020.

FAO. Produção de cereais na América Latina e no Caribe em 2017 superou em 20% o nível de 2016. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/americas/noticias/ver/en/c/1072455/>. Visitado em: 18 de abril de 2018.

FARHADI, S.; AMINZADEH, B.; TORABIAN, A.; KHATIBIKAMAL, V.; FARD, M. A. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p. 35-42, 2012.

FAYAD, N. **Mise en aeuvre du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux uses et pour la separation et la purification de milieu biologiques**. Tese (Specialite: Genie des Procedes) – Ecole Doctorale – Sciences Pour L'Ingenieur de Clermont-Ferrand – Universite Clermont Auvergne, p. 229, 2017.

FERRAREZE, C. N. M. **Tratamento de água através do processo de eletrocoagulação associado ao uso de coagulantes orgânicos e inorgânicos**. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, p. 100, 2016.

FLATEN, T. P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, **Brain Research Bulletin**, v. 55, p. 187-196, 2001.

FOCO, M. L. R.; TÉRAN, F. J. C. Avaliação do efeito da condutividade na eletrocoagulação-flotação aplicada no tratamento físico-químico de águas residuárias. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 28, n. 2, p. 99-106, 2007.

FUKUI, Y; YUU, S. Removal of colloidal particles in electroflotation, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 31, p. 201-208, 1985.

GATSIOS, E.; HAHLADAKIS, J. N.; GIDARAKOS, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater

from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117–127, 2015.

GENGEC E. Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 184-192, 2017.

GHOSH, D.; MEDHI, C.R.; PURKAIT, M.K. Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. **Chemosphere**, v. 73, p. 1393-1400, 2008a.

GHOSH, D.; MEDHI, C.R.; SOLANKI, H.; PURKAIT, M.K. Decolorization of crystal violet solution by electrocoagulation. **J environ Protect Sci**, v. 2, p. 25-35, 2008b.

GÖKKUŞ, Ö.; YILDIZ, Y. Ş. Application of electrocoagulation for treatment of medical waste sterilization plant wastewater and optimization of the experimental conditions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, p. 1717–1725, 2015

GÖNDER, Z. B.; BALCIOĞLU, G.; VERGILI, I.; KAYA, Y. Electrochemical treatment of carwash wastewater using Fe and Al electrode: Techno-economic analysis and sludge characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 380–390, 2017.

GRAÇA, N. S.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. **Chemical Engineering Science**, v. 197, p. 379-385, 2019.

GUO J.; ZHANG, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, Y.; XIAO, X.; WANG, B.; SHU, B. Characterization of a bioflocculant from potato starch wastewater and its application in sludge dewatering. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 99, n. 13, p. 5429-5437, 2015.

HAKIZIMANA, J. N.; BOUCHAIB, G.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 211, p. 233-248, 2002.

HOWGRAVE-GRAHAM, A. R.; ISHERWOOD, H. I.; WALLIS, F.M. Evaluation of two upflow anaerobic digesters purifying industrial wastewater high in organic matter. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 225-229, 1994.

HUANG, H.; ZHANG, D.; ZHAO, Z.; ZHANG, P.; GAO, F. Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant using the electrocoagulation process and chemical precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 429-438, 2017.

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

IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N.; YILDIZ, Y. S.; BINGÜL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 218-223, 2006.

ISAAA - International Service for the Acquisition of Agri-biotech Applications. Disponível em: <http://www.isaaa.org>. Visitado em: 09 de novembro de 2018.

JACKSON, D. S.; SHANDERA, D. L. Corn wet milling: separation chemistry and technology. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 38, p. 271–300, 1995.

JANPOOR, F.; TORABIAN, A.; KHATIBIKAMAL, V. Treatment of laundry wastewater by electrocoagulation. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 86, p. 1113–1120, 2011.

JIANG J. Q.; GRAHAM, N.; ANDRE, C.; KELSALL, G. H.; BRANDON, N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4046-4078, 2002.

KABDASLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T; TUNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KARA, S.; GÜRBULAK, E.; EYVAZ, M.; YÜKSEL, E. Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5421–5429, 2013

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Dark fermentation of ground wheat starch for bio-hydrogen production by fed-batch operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 7, p. 2940-2946, 2009.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 128C, p. 949-963, 2013.

KIM, H. G.; JANG, H. N.; KIM, H. M.; LEE, D. S.; CHUNG, T. H. Effect of an electro phosphorus removal process on phosphorus removal and membrane permeability in pilot-scale MBR. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 629–633, 2010.

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

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of levafix Orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B132, p. 183-188, 2006a.

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

KUOKKANEN, V. **Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery. Techno-economic studies.** Tese (Doutorado em Tecnologia e Ciências Naturais) - University of Oulu, Faculty of Technology, p. 94, 2016.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RAMO, J.; LASSI, U.; ROININEN, J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e50–e57, 2015.

LACASA, E.; CANIZARES, P.; SAEZ, C.; FERNANDEZ, F. J.; RODRIGO, M.A. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminum electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 137-143, 2011.

LAKSHMI P.M.; SIVASHANMUGAM, P. Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 378-384, 2013.

LI, C.; MA, J.; SHEN, J.; WANG, P. Removal of phosphate from secondary effluent with Fe²⁺ enhanced by H₂O₂ at nature pH/neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 891-896, 2009.

LIBÂNIO, P.A.; CHERNICHARO, C.C.A.L.; NASCIMENTO, N.O. A dimensão da qualidade de água: avaliação da relação entre indicadores sociais, de disponibilidade hídrica, de saneamento e de saúde pública. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n.3, p. 219-228, 2005.

LIN, S. H.; SHYU, C. T.; SUN, M. C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. **Water Research**, v. 32, p. 1059-1066, 1998.

LINARES-HERNÁNDEZ I, BARRERA-DÍAZ C, BILYEU B, JUÁREZ-GARCÍAROJAS P, CAMPOS-MEDINA E. A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 175, n. 1, p. 688-694, 2010.

MAHESH, S.; GARG, K. K.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M.; PRASAD, B.; MALL, I. D. Continuous electrocoagulation treatment of pulp and paper mill wastewater: operating cost and sludge study. **RSC Advances**, v. 6, n. 20, p. 16223–16233, 2016.

MAHMOUD, M. S.; FARAH, J. Y.; FARRAG, T. E. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, p. 211-216, 2013.

MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Electrochemical treatment of biodigester effluent of maize-based starch industry: COD and color removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, p. 1872-1880, 2015.

METCALF & EDDY.; TCHOBANOGLOUS, G.; STENSEL, H. D.; TSUCHIHASHI, R.; BURTON, F. L. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. AMGH Editora. 5th Edition. 2038p. 2013.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K.; CHIBANE, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation

technique A case study. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 215–222, 2009a.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K.; VIAL, Ch.; BARKAOUIB, M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 207–214, 2009b.

MICKEY, M. Treatment of concentrate, **U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation**, Denver Federal Center May. 2009.

MISHIMA, I.; NAKAJIMA, J. Application of iron electrolysis to full-scale activated sludge process for phosphorus removal. **Journal of Water and Environmental Technology**. v. 9, n. 4, p. 359-369, 2011.

MÓDENES, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; YASSUE, P. H.; PORTO, T. M.; THEODORO, P. S. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Revista Engenharia Sanitária**. v. 22, n. 3, p. 571-578, 2017.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; KOOSHAIAN, S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, p. 249-257, 2007.

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

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 75, p. 95-108, 2015.

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

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, 2017.

NASSEF, E. Removal of phosphorous compounds by electrochemical technique. **Engineering Science and Technology**, v. 2, p. 403–407, 2012.

NASRULLAH, M.; SINGH, L.; WAHIDA, Z. A. Treatment of sewage by electrocoagulation and the effect of high current density. **Energy and Environmental Engineering Journal**, v. 1, n. 1. 2012.

NAWARKAR, C. J.; SALKAR, V. D.; Solar powered Electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. **Fuel Science**. v. 273, p. 222-226, 2019.

NGO, H. H.; GUO, W. Membrane fouling control and enhanced phosphorus removal in an aerated submerged membrane bioreactor using modified green biofloculant. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 4289-4291, 2009.

NGUYEN, D.; KIM, S.; YOON, Y. Enhanced phosphorus and COD removals for retrofit of existing sewage treatment by electrocoagulation process with cylindrical aluminum electrodes, **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 2388–2399, 2014.

NGUYEN, D.; NGO, H. H.; GUO, W.; NGUYEN, T. T.; CHANG, S. W.; JANG, A.; YOON, Y. S. Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater? **Science of The Total Environment**, v. 563-564, p. 549-556, 2016.

NGUYEN, D. D.; YOON, Y. S.; BUI, X. T. Influences of operational parameters on phosphorus removal in batch and continuous electrocoagulation process performance. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 25441–25451, 2017.

NIAZMAND, R.; JAHANI, M.; KALANTARIAN, S. Treatment of olive processing wastewater by electrocoagulation: An effectiveness and economic assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 248, p. 1-8, 2019.

OMWENE, P.I.; KOBYA, M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 34-51, 2018.

OVEZ, S.; EREMEKTAR, G.; GERMIRLI-BABUNA, F.; ORHON, D. Pollution profile of a corn wet mill. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 10, n. 12, p. 539-544, 2001.

OZYONAR, F.; KARAGOZOGLU, B. Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 20, n.1, p. 173-179, 2011.

PAPADOPOULOS, K. P.; ARGYRIOU, R.; ECONOMOU, C. N.; CHARALAMPOUS, N.; DAILIANIS, S.; TATOULIS, T. I.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VAYENAS, D. V. Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 442–448, 2019.

PARK, T.; AMPUNAN, V.; LEE, S.; CHUNG, E. Chemical behavior of different species of phosphorus in coagulation. **Chemosphere**. v. 44, p. 2264-2269. 2016.

PEREIRA FILHO, E.R. **Planejamento fatorial em química: Maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EduFSCar, 2017.

PORTO, R.L.L. (Org.). **Hidrologia Ambiental**. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo: Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v.3. 411 p., 1991.

PRAJAPATI, A.K.; CHAUDHARI, P.K.; PAL, D.; CHANDRAKAR, A.; CHOUDHARY, R. Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluent using copper electrode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 1–7, 2016.

RAN, Z.; GEFU, Z.; KUMAR, J. A.; CHAOXIANG, L.; XU, H.; LIN, L. Hydrogen and methane production in a bio-electrochemical system assisted anaerobic baffled reactor, **International Journal of Hydrogen Energy** p. 13498–13504, 2014.

ROSS, W.R. Anaerobic treatment of industrial effluent in South Africa. **Water SA**, v.15, n.4, p. 231-238, 1989.

RUSDIANASARI; JAKSEN; TAQWA, A.; WIJARNAKO, Y.; Effectiveness of electrocoagulation method in processing integrated wastewater using aluminum and stainless steel electrodes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1167, p. 1-7, 2019.

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

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.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 458–464, 2014.

SALLES, N. A.; FOURCADE, F.; GENESTE, F.; FLONER, D.; AMRANE, A. Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 617-623, 2010.

SANGAL, V. K.; MISHRA, I. M.; KUSHWAHA, J. P. Electrocoagulation of soluble oil wastewater: parametric and kinetic study. **Separation Science and Technology**, v. 48, n. 7, p.1062-1072, 2013.

SANTOS, D. T.; SARROUH, B. F.; SILVA, S. S. Moagem úmida: vantagens e potencialidades. **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba. Lorena – SP. p. 395-398, 2006.

SHALABY, A.; NASSEF, E.; MUBARK, A.; HUSSEIN, M. Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. **American Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 1, n. 5, p. 90-98, 2014.

SHUBHANEEL, N.; APURBA, D.; KUMAR, C. P. Corn starch industry wastewater pollution and treatment processes – A review. **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**, v. 12, p. 283-293, 2018.

SPERLING, M.V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4ª Ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2014.

STAHL, T.; FALK, S.; ROHRBECK, A.; GEORGII, S.; HERZOG, C.; WIEGAND, A.; HOTZ, S.; BOSCHEK, B.; ZORN, H.; BRUNN, H. Migration of aluminum from food contact materials to food - a health risk for consumers? Part I of III: exposure to aluminum, release of aluminum, tolerable weekly intake (TWI), toxicological effects of aluminum, study design, and methods. **Environmental Sciences Europe**, v. 29, p. 1-8, 2017.

STRATE, J. **Avaliação de processo de eletrocoagulação/flotação para tratamento de efluente de indústria de laticínios**. TCC (Graduação) – Curso de engenharia ambiental, Centro universitário UNIVATES, Centro de ciências exatas e tecnológicas, p. 83, 2014.

STRAZZI, S. Derivados do milho são usados em mais de 150 diferentes produtos industriais. **Revista Visão Agrícola**, ano 9, n. 13, p. 146-150, 2015.

TAKEITI, C. Y. Cereais e Grãos. Agência Embrapa de Informação e Tecnologia. **Embrapa**. 2018. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>. Visitado em: 20 de abril de 2018.

TEZCAN, U. N. U.; KOPARAL, A. S.; BAKIR, O. U. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 428–433. 2009.

TIAN, Y.; HE, W.; LIANG, D.; YANG, W.; LOGAN, B. E.; REN, N. Effective phosphate removal for advanced water treatment using low energy, migration electric–field assisted electrocoagulation. **Water Research**, v. 138, p. 129–136, 2018.

USDA - **United States Department of Agriculture**. World Agriculture Supply and Demand Estimates. Disponível em: <https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/latest.pdf>. Visitado em: 20 de abril de 2018.

VALE – **VALE S. A. MINING COMPANY**. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining>. Visitado em: 02 de fevereiro de 2020.

VALERO, D.; ORTIZ, J. M.; GARCÍA, V.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrocoagulation of wastewater from almond industry. **Chemosphere**, v. 84, p. 1290-1295, 2011.

VASUVEDAN, S.; OTURAN, M. A. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution - an overview. **Environmental Chemical Letter**, v. 12, p. 97-108, 2014.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. Electrocoagulation of potable water. **Water Research**, v. 18, n.11, p. 1355-1360, 1984.

W. S. University, Phosphorus and solids removal from anaerobic digestion effluent through electrochemical technology, United States Department of Agriculture, 2007.

XIE, W.; WANG, Q.; MA, H.; OHSUMI, Y.; OGAWA, H. I.; Study on phosphorus removal using a coagulation system. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2623-2627, 2005.

XIN, Z.; LIN, H.; HU, B. Phosphorus removal and recovery from dairy manure by electrocoagulation, Royal Society of Chemistry – **RSC Advances**, v. 6, p. 57960-57968, 2016.

YANG, K.; LI, Z.; ZHANG, H.; QIAN, J.; CHEN, G. Municipal wastewater phosphorus removal by coagulation. **Environmental Technology**, v. 31, n. 6, p. 601-609, 2010.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151–158, 2018.

YEOMAN, S.; STEPHANSON, T.; LESTER, J. N.; PERRY, R. The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. **Environmental Pollution**, v. 49, p. 183-233, 1988.

ZAILANI, L. W. M.; ZIN, N. S. M. Application of electrocoagulation in various wastewater and leachate treatment – A review. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 140, n. 012052, 2018.

ZHANG, Z., LI, H., ZHU, J., WEIPING, L., & XIN, X. Improvement strategy on enhanced biological phosphorus removal for municipal wastewater treatment plants: Full-scale operating parameters, sludge activities, and microbial features. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4646-4653, 2011.

ZHANG, X.; LIN, H.; HU, B. Phosphorus removal and recovery from dairy manure by electrocoagulation. **RSC Adv.**, v. 6, p. 57960-57968, 2016.

APÊNDICE A – Laudo de ensaios realizados no efluente tratado pela indústria

Dados do efluente tratado conforme laudo fornecido

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
DBO	<3	<3	<3	-
DQO	85,4	28,9	30,2	48,17
SDT	1190	881	983	1010,0
SS	<0,3	<0,3	<0,3	-
SST	31	16	11	19,33
Fósforo	7,07	4,25	8,47	6,60
Nitrato	24,3	49,5	25,9	33,23
Nitrito	1	0,39	0,21	0,53
Nitrogênio amoniacal	4,73	5,23	0,11	3,36
Nitrogênio total	37,6	60,5	26,5	41,53
Nitrogênio total Kjeldahl	12,3	10,4	3,76	8,82
Temperatura	33,1	32,6	32,0	32,57
pH (25°C)	7,49	7,45	7,42	7,45
OD	2,7	1,2	3	2,30
Surfactantes (como LAS)	0,88	0,43	0,31	0,54
Óleos e graxas minerais (hidrocarbonetos)	<5	<5	<5	-
Óleos e graxas vegetais e animais	<5	<5	<5	-

**Todas as unidades estão em mg/L, exceto a temperatura (°C) e SS (mL/L)*

Fonte: A autoria própria.

**ANEXO A – Trabalho apresentado na 4ª Conferência Iberoamericana em
Processos Oxidativos Avançados**