

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS

Bruno Alves Nadal

**Processos eletrolíticos e de nanofiltração para produção de água de
reúso a partir de efluentes de laticínios**

Passo Fundo
2018

Bruno Alves Nadal
(Engenheiro de Alimentos)

**Processos eletrolíticos e de nanofiltração para produção de água de
reúso a partir de efluentes de laticínios**

Dissertação de Mestrado apresentada para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos
Orientador: Dr^o Marcelo Hemkemeier
Co-orientador: Dr^o Vandré Barbosa Brião
Linha de pesquisa: Processos biotecnológicos
e não convencionais na produção de alimentos
e ingredientes.

Passo Fundo
2018

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

Processos eletrolíticos e de nanofiltração para produção de água de reúso a partir de
efluentes de laticínios

Elaborada por
Bruno Alves Nadal

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora


Marcela Henkemeier, Dr., UFF
(Orientador/Presidente)


Vandrê Barbosa Brião, (Coorientador) Dr., UFF


Aline Dettmer, Dra., UFF


Odivan Zanella, Dr., IFRS

Passo Fundo, RS, Brasil
2018

CIP – Catalogação na Publicação

N127p Nadal, Bruno Alves
Processos eletrolíticos e de nanofiltração para produção de
água de reúso a partir de efluentes de laticínios / Bruno Alves
Nadal. – 2018.
103 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Dr. Marcelo Hemkemeier.
Coorientador: Dr. Vandrê Barbosa Brião.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2018.

1. Indústria de laticínios. 2. Águas residuais - Purificação.
3. Resíduos orgânicos - Purificação. 4. Eletrólise.
I. Hemkemeier, Marcelo, orientador. II. Brião, Vandrê
Barbosa, coorientador. III. Título.

CDU: 628.179

Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB 10/2241

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo presente da vida, pela oportunidade de aperfeiçoar os conhecimentos, por sua infinita misericórdia e amor.

A todas as pessoas que participaram de alguma forma para eu chegar até aqui, principalmente minha família por todo amor, paciência e compreensão em cada momento desta trajetória, o que sou hoje é graças a vocês.

Aos meus amigos, pelo incentivo, pelas palavras de encorajamento e pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus colegas e amigos de trabalho do IFRS campus Sertão, Naiara Miotto, Tais Bernardi, Susana de Jesus e Odivan Zanella por escutarem meus desabafos, pelos diálogos profissionais, dicas de trabalho, trocas de experiências e principalmente pelos momentos de risadas e descontração.

Aos meus colegas e amigos de mestrado, pelo compartilhamento das aflições, desesperos, medos, mas principalmente pelos conselhos amigos e profissionais e a alegria de comemorarmos juntos a conclusão dessa etapa muito importante de nossas vidas. Não consigo ver companheiros mais leais, amigos, enfim irmãos de coração para compartilhar desse momento, obrigado por fazem parte disso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier, pela confiança, paciência, incentivo, ensinamentos, conselhos, puxões de orelha e principalmente exemplo de profissionalismo, competência e de ser humano, que acredito ser na minha humilde opinião, a essência para realização em qualquer área, seja ela do conhecimento profissional ou pessoal, obrigado professor por me ensinar tanto.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Vandrê Barbosa Brião, pela colaboração, ensinamentos, as críticas construtivas e por ser um exemplo de profissional íntegro e coerente, que tenho como modelo.

Aos queridos acadêmicos e bolsistas Verônica Gamba, Fernanda Cemin, Willian Merlini e Elenara Araujo pelo auxílio nas atividades diárias de laboratório, pela sua dedicação, responsabilidade e por seu companheirismo em todos os momentos.

Aos funcionários do Laboratório de Aulas Práticas e Laboratório de Operações Unitárias (UPF), João Barcelos e Clarice Alves, pela companhia diária nos laboratórios, pela amizade, pelas inúmeras risadas, momentos de descontração e palavras de motivação.

Obrigado a todos por fazerem parte dessa trajetória árdua, porém gratificante!!!!

*A educação e o conhecimento são as armas
mais poderosas que você pode usar para mudar o mundo!*

Nelson Mandela

RESUMO

A produção leiteira no Brasil foi de aproximadamente 24 bilhões de litros no ano de 2015, sendo 900 milhões de litros beneficiados no Rio Grande do Sul. Este número representa um crescimento da produção no Estado de 5,1%. O volume gerado em águas residuais de laticínios, pode variar de 0,2 a 10 litros por litro de leite processado, sendo uma fonte poluidora em potencial devido à alta carga orgânica, desta forma, dificulta a remoção de poluentes pelos processos convencionais de tratamento. Por outro lado, estes efluentes têm alto potencial de reuso, devido aos grandes volumes de água constituintes, desde que corretamente tratados. Este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade técnica da aplicação da técnica de eletrocoagulação e eletroxidação associada ao processo de separação por membrana para o tratamento de efluentes gerados em laticínios, obtendo como resultado água com potabilidade suficiente para a reutilização no processo de origem. Para isso, foi desenvolvido um efluente sintético, característico de indústria de processamento de produtos variados (queijo, iogurte, manteiga). Realizou-se um estudo referente ao comportamento das variáveis pH e densidade de corrente para o processo eletrolítico e aplicou-se a nanofiltração como forma de complementar o tratamento e produzir água de reuso. A melhor condição experimental de remoção de carga orgânica foi pH 5,0 e densidade de corrente 100 Am^{-2} . A eletrocoagulação seguida de eletroxidação apresentaram resultados referente a eficiência de remoção e custos de operação próximas de um tratamento convencional. O processo eletrolítico apresenta vantagens, pois utiliza-se um tempo menor de tratamento comparado com convencional, menor área para instalação e redução da mão de obra para operacionalização. A nanofiltração possibilitou obter um permeado com características próximas da potabilidade em vários parâmetros analíticos, com DQO de 69 mg/L, ou seja, uma remoção de poluentes de 98%, já para os demais parâmetros analíticos houve 100% na eficiência de remoção dos mesmos. Assim, os processos eletrolíticos associados a nanofiltração podem ser utilizados como um substituto aos tratamentos convencionais e produzir água que pode ser reutilizada no processo industrial, visando a sustentabilidade hídrica.

Palavras-chave: Efluente sintético. Eletrólise. Nanofiltração. Reúso.

ABSTRACT

Dairy production in Brazil was approximately 24 billion litres in the year 2015, with 900 million litres benefited in Rio Grande do Sul. This number represents a production growth in the state of 5.1%. The volume generated in wastewater from dairy products can range from 0.2 to 10 litres per litre of processed milk, being a potential polluting source due to the high organic load, thus hindering the removal of pollutants by conventional treatment processes. On the other hand, these effluents have a high potential for reuse due to large volumes of water constituents, provided they are properly treated. The objective of this work is to study the technical feasibility of applying the eletroxidação technique and associated with the process of separation of the membrane for the treatment of effluents generated in dairy products, obtaining as a result water with enough drinking to reuse in the source process. For this, a synthetic effluent was developed, characteristic of the processing industry of varied products (cheese, yogurt, butter). A study was carried out on the pH behavior and the current density variables for the electrolytic process and the nanofiltration was applied as a way to complement the treatment and the production of reusable water. The best experimental condition of the organic load removal was pH 5.0 and current density 100 am⁻². The Eletroxidação followed the results of the efficiency of removal and operating costs near conventional treatment. The electrolytic process presents advantages, since it uses a shorter treatment time compared to the conventional area, smaller for the installation and reduction of the workforce for the operation. The nanofiltration made it possible to obtain a permeation with characteristics close to the beverage in various analytical parameters, with cod of 69 mg/L, i.e., a pollutant removal of 98%, for the other analytical parameters, there was 100% in the efficiency of removing them. Thus, electrolytic processes associated with nanofiltration can be used as substitutes for conventional treatments and produce water that can be reused in the industrial process, aiming at hydro sustainability.

Key words: synthetic effluent. Electrolysis. Nanofiltration. Reuse.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	EFLUENTES DE LATICÍNIOS	20
2.2	2.2 PROCESSOS ELETROLÍTICOS	21
2.2.1	2.2.1 Condutores eletrolíticos	22
2.2.1.1	2.2.1.1 <i>Disposição dos eletrodos</i>	23
2.2.2	2.2.3 Processo de eletrocoagulação.....	25
2.2.2.1	2.2.3.1 <i>Fenômeno de Eletroflotação e Eletrosedimentação</i>	26
2.2.4	Processo de eletroxidação	27
2.2.3	2.2.5 Variáveis de controle dos processos eletrolíticos	28
2.2.3.1	2.2.5.1 <i>Densidade de Corrente</i>	28
2.2.3.2	2.2.5.2 <i>pH</i>	28
2.2.3.3	2.2.5.3 <i>Temperatura</i>	29
2.2.3.4	2.2.5.4 <i>Eletrodos</i>	29
2.2.3.5	2.2.5.5 <i>Tempo de eletrólise</i>	31
2.2.4	2.2.6 Vantagens e limitações dos processos eletrolíticos.....	31
2.2.5	2.2.5 Aplicações dos processos eletrolíticos	32
2.2.6	32
2.3	2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS – PSM.....	33
2.3.1	2.3.1 Mecanismo e morfologia – PSM	33
2.3.2	2.3.2 Porosidade das membranas	35
2.3.3	2.3.3 Tipos de membranas	37
2.3.4	2.3.4 Aplicação dos processos de separação por membranas – PSM	38
2.3.5	2.3.5 Principais pontos positivos e negativos do PSM	40
2.4	2.4 REÚSO.....	41
2.4.1	2.4.1 Padrões de qualidade da água de reúso	43
2.4.2	47
2.4.3	2.4.2 Pesquisas de reúso de águas residuais fora do Brasil.....	47
3	MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	51

3.1.1	Etapa 1: Desenvolvimento do efluente sintético e determinação das características físico-químicas	53
3.1.2	Etapa 2: Determinação da melhor condição e aplicação da eletrocoagulação	54
3.1.3	Etapa 3: Tratamento Eletrolítico de Eletroxidação (EO).....	56
3.1.4	Etapa 4: Processo de Separação por Membrana (PSM) – Nanofiltração	56
3.1.5	Determinação do consumo de energia elétrica	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE SINTÉTICO E ELETROCOAGULAÇÃO	59
4.2	PROCESSO ELETROLÍTICO – ELETROXIDAÇÃO (EO) E NANOFILTRAÇÃO	66
4.3	CUSTOS DO PROCESSO.....	74
5	CONCLUSÃO.....	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO	85
5.1	PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO (EC) SEGUIDO DA ELETROXIDAÇÃO (EO) E NANOFILTRAÇÃO	93
	APÊNDICE B – RELATÓRIO DE ENSAIOS.....	107

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano, industrial e agrícola tem sido um dos principais fatores limitantes à disponibilidade hídrica. Os segmentos industriais necessitam de grandes volumes de água para seus processos e por consequência a geração de consideráveis volumes de efluentes líquidos. Estes, quando não tratados adequadamente, possuirão um alto potencial de contaminação da água e do solo. A legislação ambiental, está cada vez mais rigorosa com as especificações e exigências na emissão de águas residuais tratadas em corpos receptores.

A indústria de laticínio, é um dos segmentos industriais, que utiliza volumes consideráveis de água potável em seu processo produtivo. Alguns dados levantados pelo Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFSM, descrevem que para o processamento de um litro de leite, utiliza-se até 3 vezes desse volume de água potável e por consequência, há geração de efluentes com alta carga de contaminação. Segundo Silva (2011) e Cichello (2013), a carga de contaminação para um laticínio de processamento de produtos variados, pode chegar em torno de 5000 mg/L de DQO. Nesse contexto, torna – se inevitável a adoção de estratégias que visem racionalizar a utilização dos recursos hídricos e reduzir impactos negativos relacionados à geração de efluentes pelas indústrias de laticínios.

Uma estratégia conveniente para redução de impactos ambientais e a minimização na utilização de recursos hídricos é o reuso. Realizar um tratamento eficaz das águas geradas na indústria de laticínios, ao ponto que se conseguisse chegar a água com características de potabilidade, é uma alternativa emergente para realidade industrial. Hoje, a utilização dos tratamentos convencionais, físico-químicos e biológicos, aplicados pela indústria, não geram água com características potável, apenas cumprem com os padrões de emissão de efluentes que a legislação determina.

Desta forma, a utilização dos processos eletrolíticos tais como eletrocoagulação (apresenta um alto poder coagulante, devido a geração de hidróxidos de alumínio ou ferro proveniente dos eletrodos ligados a uma fonte de energia elétrica) e eletroxidação (oxida as moléculas de vários materiais orgânicos que se decompõem em produtos, tais como dióxido de carbono, água, amônia e outros), e como etapa complementar ao processo eletrolítico, o processo de separação por membranas – nanofiltração (consiste na filtração/separação de micropartículas poluidoras, tais como lactose e sais minerais naturalmente encontrada em águas residuais de laticínios), pode-se chegar as características exigidas para água de reuso.

Através da sinergia desses processos, há potencial de um permeado (efluente tratado) com características suficientes para reuso industrial e possivelmente para a reutilização no

próprio processo produtivo. Esse tipo de tratamento não convencional, dispensa a utilização de produtos químicos, proporcionando redução de custos para indústria e necessita de espaços físicos menores. Os processos associativos, são uma alternativa sustentável e aplicável que poderão suprir as necessidades industriais, gerando água com potabilidade suficiente para reutilizar na indústria de laticínios.

O ramo agroindustrial possui potencial para reúso de efluente e isto é uma necessidade das indústrias brasileiras, no entanto esta prática ainda é restrita as indústrias de grande porte. Assim, através deste estudo, pretende-se mudar este fato e tornar o processo associativo acessível a todas as realidades industriais.

O objetivo geral do projeto é melhorar a sustentabilidade hídrica da indústria de laticínios, através do reúso de efluente tratado pela sinergia dos processos eletrolíticos e a separação por membranas. Os objetivos específicos são:

- a) Estudar a influência das variáveis pH e densidade de corrente, no processo de eletrocoagulação e eletroxidação na remoção dos poluentes;
- b) Determinar os níveis de eficiência da remoção dos poluentes do processo associativo;
- c) Determinar as características físico-químicas e microbiológicas do permeado obtido e a sua aplicabilidade para o reúso;
- d) Determinar os custos de operação e de energia da eletrocoagulação e PSM.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EFLUENTES DE LATICÍNIOS

A indústria de laticínios é considerada uma das principais geradoras de efluentes, devido ao grande volume de água necessário para produção de produtos lácteos. Segundo Willers *et al*, (2014), estima-se que, para cada litro de leite processado, utiliza-se até três vezes deste volume em água. A produção anual de leite no Brasil é superior a 35 bilhões de litros, o que corresponde à geração de mais de 70 bilhões de litros de efluentes por ano, isso porque a água é utilizada em todos processos, incluindo a limpeza de pisos, equipamentos, sanitização, aquecimento, refrigeração entre outros (RIBEIRO, 2014).

As águas residuais apresentam elevados demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), devido à grande quantidade de lipídios, proteínas e carboidratos como a lactose, que proporciona ao efluente bruto uma rápida alteração do pH devido à fermentação láctica, dificultando a execução do sistema de tratamento. Assim, confere ao sistema uma alta carga orgânica, gerando uma DQO superior a 7.000 mg O₂/L, sendo que para emissão ao corpo receptor, a legislação vigente exige que a DQO seja inferior a 10 mg O₂/ L. Desta forma, quando o efluente é lançado em corpos hídricos sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido e colocam em risco todo o ecossistema do meio (BAZRAFESHAN, 2013; WILLERS *et al*, 2014).

Segundo Giordano, (2011), os tratamentos convencionais de efluentes realizado pela indústria de laticínios, compreende processos físico-químico e biológico. As técnicas físico-químicas são capazes de remover a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal e reduzir ou eliminar a presença de microrganismos. Já as biológicas removem a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, através da transformação desta em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos) ou gases. Esses processos apresentam como principais desvantagens os custos de investimentos e operação (energia requerida, produtos químicos, mão-de-obra, manutenção, controle analítico e geração de resíduos), área disponível para a implantação das estações de tratamento, proximidade de residências, direção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e controle operacional. Os tratamentos de efluentes convencionais tem como objetivo atender aos padrões de lançamento, não apresentando soluções sustentáveis, como o reuso e a reduzindo assim os custos com abastecimento de água (ADHOUM *et al.*, 2004; CHEN, 2012).

Desta forma, durante as duas últimas décadas observa-se um crescente interesse nos estudos e aplicações das técnicas eletroquímicas, tais como, eletrocoagulação, eletroflotação e eletro-oxidação, como um tratamento alternativo para águas residuais contaminadas com os mais diferentes poluentes orgânicos. Utilizando processos adequados para tais fins, poderá obter água com características de reúso industrial ou até mesmo com potabilidade.

2.2 PROCESSOS ELETROLÍTICOS

Desta forma, a eletrólise é uma técnica que vem sendo aplicada como uma alternativa promissora no tratamento de diversos tipos de efluentes, uma vez que, a mesma tem apresentado resultados promissores e eficientes de remoção de altas cargas orgânicas em águas residuais, superior a 80% de redução de DQO e 100% de turbidez, comparando com tratamentos convencionais 65% de redução de DOQ E 97% de turbidez. O processo de eletrofloculação proporciona um ambiente físico/químico que permite a desestabilização do poluente pela oxidação eletrolítica e sua coagulação, adsorção, precipitação e flotação subsequentes, evitando a introdução de outro agente coagulante (CENI, 2015).

Os primeiros estudos referentes aos processos de separação eletrolítica, foram relatados por Leeds em 1888 na Inglaterra, onde aplicou a técnica no tratamento de esgotos da água do mar, usando uma tensão de 10 volts. Este processo foi aperfeiçoado em 1903 por Weintraub, Gealer, Golovoy e Dzieciuch, com intuito de remover o óleo do efluente de uma metalúrgica (KOREN e SYVERSEN, 1995). A patente dos processos eletrolíticos ocorreu em 1903, através da aplicação da técnica na separação de óleo e água, no tratamento de águas de condensado de máquinas a vapor. Os eletrodos utilizados no processo eram chapas de aço, como ânodo. O ferro era oxidado durante o processo, o que exigia a troca do eletrodo periodicamente. A célula eletrolítica operava com um potencial de 150 volts e alta corrente (KOREN e SYVERSEN, 1995; DELAIRE, 2016). A patente dos processos eletrolíticos foi requerida nos Estados Unidos em 1909, através da utilização eletrodos de ferro e alumínio.

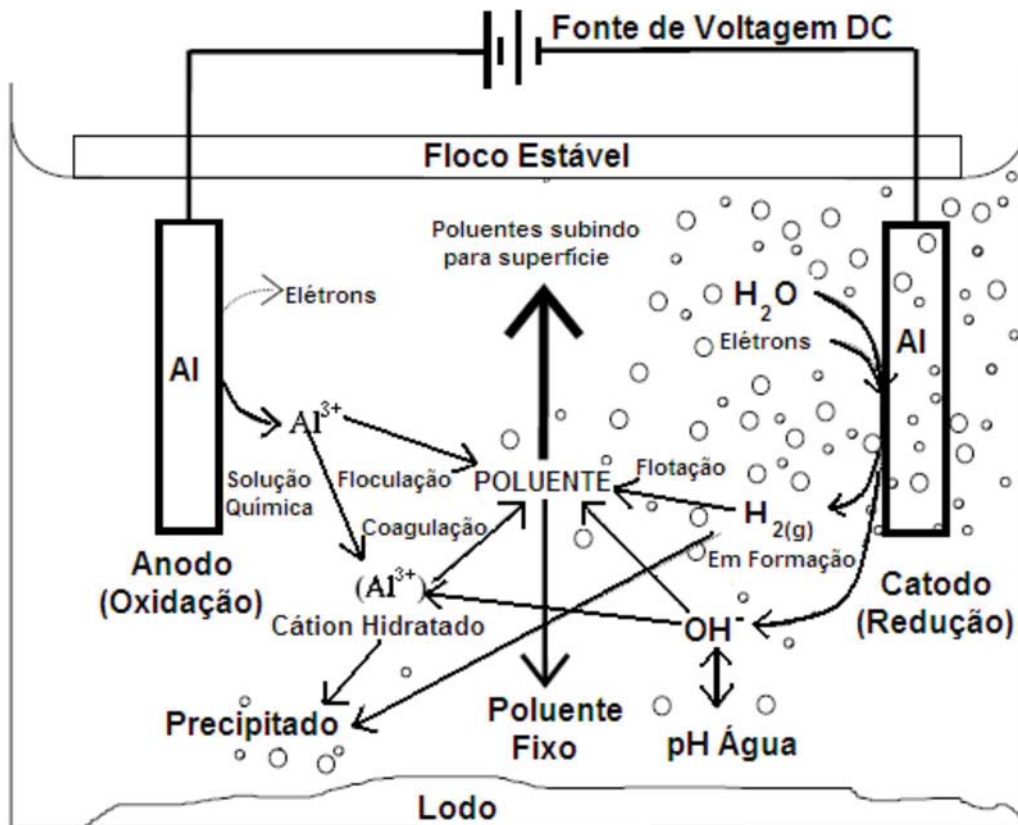
No Brasil, o engenheiro brasileiro Saturnino de Brito apresentou um processo eletrolítico no IV Congresso Médico Latino-Americano, realizado no Rio de Janeiro, como opção para tratamento de esgotos utilizando-se do mesmo material composto nos eletrodos patenteado, (HEMKEMEIER, 2001). E em 1984, (CETESB) - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Controle de Poluição de Águas, Campinas - SP, implantou uma planta piloto com capacidade para tratar 2 L/s e foi dimensionada com base na

experiência de Santa Mônica, nos Estados Unidos em 1911, onde utilizou processo eletrolítico para tratar esgotos, porém, o processo foi abandonado em 1930 com justificativa de altos custos e eficiência operacional duvidosa.

2.2.1 Condutores eletrolíticos

Através dos condutores eletrolíticos ocorre a transferência de massa, associada à passagem de corrente elétrica. As substâncias utilizadas no processo podem ser puras ou em forma de soluções. A corrente de energia é transportada pelos íons que percorrem a solução em direção aos eletrodos, resultando em uma variação de concentração ao longo da solução. Nestes condutores, a corrente está associada à movimentação de cargas, tanto negativas quanto positivas, em sentidos opostos. Conforme demonstrado na Figura 1, o eletrodo que cede elétrons, onde ocorre a oxidação, dá-se o nome de anodo (positivo) ou eletrodo de sacrifício e o eletrodo que recebe elétrons, onde ocorre a redução, é chamado de catodo (negativo). O sistema é alimentado através de uma fonte que emite uma corrente elétrica contínua (WIMMER, 2007; DELAIRE, 2016).

Figura 1 – Interações que ocorrem no processo de electrocoagulação.



Fonte: (HOLT *et al.*, 2001)

Segundo Ticianelli (2005), os fenômenos eletrolíticos são constituídos basicamente por duas leis. A primeira diz que a quantidade de produto primário formado num eletrodo pela eletrólise é diretamente proporcional à densidade de corrente que passa pela solução. A segunda lei, relata que as quantidades de diferentes produtos primários formados num eletrodo pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais às suas massas moleculares relativas, ou massas atômicas relativas, divididas pela variação de seu número de oxidação durante o processo eletrolítico (VALENTE, 2015).

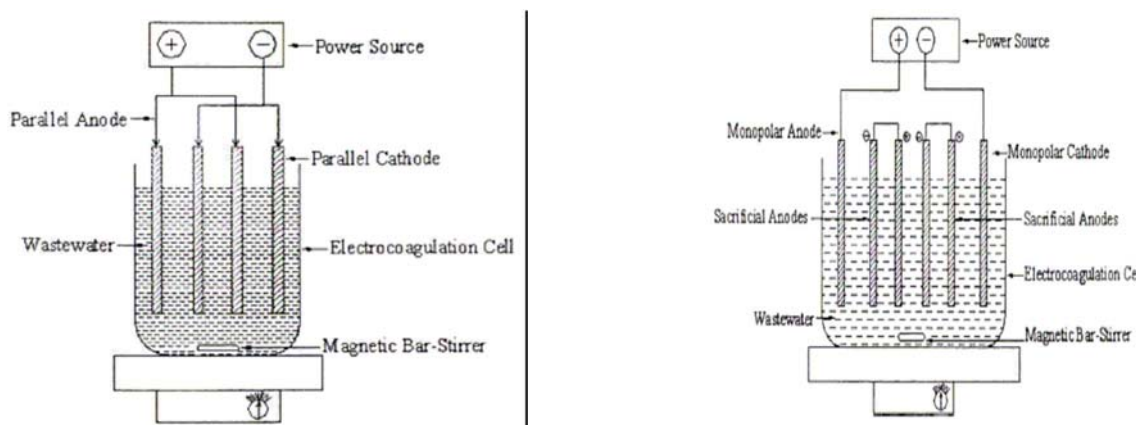
O processo de eletrocoagulação – EC, são compostos de placas ou hastes de metal, sendo que o material utilizado para a atividade eletrolítica é de alumínio ou ferro e produzidos do mesmo material. Podem ser utilizados outros tipos de metais para fabricação dos eletrodos, tais como aço inoxidável e platina, porém deve-se ter atenção pois poderão apresentar rápida perda de atividade devido à obstrução da superfície (carbono vítreo), liberação de íons tóxicos como o dióxido de chumbo - (PbO_2), ou apresentar vida útil limitada como dióxido de estanho - (SnO_2) (PANIZZA *et al*, 2001; WIMMER, 2007).

2.2.1.1 Disposição dos eletrodos

O arranjo dos eletrodos poderá ser organizado de duas formas, monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. O arranjo em série, existe uma diferença de potencial e uma resistência mais elevada, por estarem conectados na mesma sequência, isso porque a corrente de energia percorre na mesma intensidade por todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente de energia é dividida entre todos os eletrodos das células individuais, conforme figuras 2 e 3, respectivamente:

Figura 2 – Monopolar em paralelo

Figura 3 – Monopolar em série



Fonte: (WIMMER, 2007).

Em um arranjo monopolar, cada par de eletrodos de sacrifício é conectado internamente um ao outro e não há interconexão com os eletrodos externos. Este tipo arranjo de eletrodo é similar a uma única pilha com muitos eletrodos e interconexões, pois apresentam-se em uma única serie eletricamente. A instalação experimental requer também uma caixa de resistência para regular o fluxo de corrente e um multímetro para ler os valores da corrente. O anodo de sacrifício reduz o potencial de dissolução do mesmo e minimiza a redução ou a deposição redutiva de metais elementares no catodo (MOLLAH, 2004).

A disposição dos eletrodos em forma bipolares e em paralelo, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos paralelos sem conexão elétrica, já os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte elétrica com nenhuma interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Neste arranjo há uma maior facilidade de manutenção durante o uso. Isso porque, quando a corrente de energia passa através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora são transformados em lados carregados, que apresentam carga oposta à carga do lado paralelo. Desta forma, os eletrodos de sacrifício, neste caso, são conhecidos como os eletrodos bipolares. (HOLT *et al.*, 2002).

O mecanismo chave para o desenvolvimento e aplicação do processo eletrolítico consiste em uma remoção particular para cada tipo de poluente. Assim, existem condições experimentais com variáveis específicas envolvidas neste tipo de processo, aplicadas de forma diferente para cada tipo de contaminante. Desta forma, torna os processos eletrolíticos autônomo, portátil, com a habilidade de remover uma larga escala de poluentes, em condições experimentais diferenciadas (VALENTE, 2015).

2.2.2 Processo de eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação é um dos métodos eletrolíticos, utilizado para tratamento de águas residuais contaminadas. Sua aplicação varia desde a remoção de material coloidal até o tratamento de efluentes de abatedouros, refinarias de óleo vegetal, indústria de laticínios, águas contendo nitrato, metais pesados, pesticidas e compostos fenólicos. A eletrocoagulação atua também na remoção de ácido húmico, que são definidas como substâncias gerados pela degradação química e biológica de resíduos orgânicos, atividade sintética da biota do solo e na água (GIORDANO, 2011; BRIÃO, 2015).

Nos processos eletrolíticos de tratamento de águas residuais, ocorrem diversas reações físicas e químicas no momento do consumo dos eletrodos e na liberação dos íons. Neste fenômeno envolve três etapas: a primeira está relacionada a com formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício, na segunda etapa ocorre a desestabilização das partículas contaminantes em suspensão e quebra de emulsões e na terceira há agregação das fases desestabilizadas para formar flocos, assim o processo de passagem de corrente elétrica por uma solução de compostos eletrolíticos, gera alterações químicas e fenômenos de migração de elétrons assim conhecido como eletrólise (BAZRAFESHAN et al., 2013; MORAES, 2017). Os íons metálicos gerados para formação do agente coagulante são gerados de acordo com as etapas propostas por Kobya et al. (2010) e Liu et al. (2010), ou seja, dissolução do ânodo; formação do íon OH⁻ e de H₂ no cátodo; reações eletrolíticas na superfície do eletrodo; adsorção do coagulante pelos poluentes coloidais e a remoção por sedimentação ou flotação.

Nestas reações de Fe/Al, há geração de íons através da dissolução do ânodo, que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico dos metais, havendo então o desenvolvimento dos agentes coagulantes. Os ânodos dissolvidos, ou seja, eletrodos de sacrifício são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança. A coagulação ocorre quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético, ou seja, o movimento de partículas dispersas no soluto sob a influência do campo elétrico. Os contaminantes presentes na corrente na água são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais, que estão sendo gerados pela erosão do eletrodo.

Os íons de Al_(aq)³⁺ gerados são dissolvidos a partir do ânodo e através de reações espontâneas formam hidróxidos ou poli hidróxidos. A partir da hidrolise do alumínio, por exemplo, a liberação dos íons de Al³⁺ em larga escala de pH, podem gerar Al(H₂O)₆³⁺,

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$, além de diversas formas monoméricas e poliméricas, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, sendo que esses hidróxidos gerados são agentes coagulantes.

As Equações 1, 2 e 3, demonstram as reações que ocorrem nos eletrodos de alumínio:



Segundo Holt (2002), no catodo ocorre uma reação catódica associada a uma reação anódica gerando gases de hidrogênio, possibilitando a flotação de material coagulado, que será influenciada pelo pH. As condições da solução em meios neutro ou alcalino está demonstrado pela Equação 4, enquanto em condições de pH ácidas, está representado pela equação Equação 5.



2.2.2.1 2.2.3.1 Fenômeno de Eletroflotação e Eletrosedimentação

No processo de eletrocoagulação, há geração de íons metálicos no ânodo e gás hidrogênio é liberado no catodo, poderá ocorrer a liberação de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio gerados pelas eletrólise da água, que proporcionam o araste dos poluentes para superfície do reator eletrolítico, denominado fenômeno de eletrofloculação. Poderá ocorrer no processo eletrolítico, a formação de depósito de material coagulado ao fundo do reator, esse fenômeno é denominado eletrosedimentação. Ambos fenômenos, dependem de variáveis e condições experimentais específicas (WIMMER, 2007; DELAIRE, 2016).

O diferencial entre o processo de sedimentação e flotação está na densidade de corrente empregada no reator, que influenciará na remoção do poluente. Em uma corrente elétrica de baixa intensidade, produzirá uma densidade baixa de bolhas, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo, favorecendo assim o processo de sedimentação sobre a flotação. No momento que a corrente é aumentada, a densidade de bolhas aumenta resultando

um fluxo ascendente maior, favorecendo remoção de poluentes mais provável por flotação (HOLT *et al.*, 2002).

Esses fenômenos apresentam vantagens, por apresentar facilidades de controle das variáveis envolvidas na atividade eletrolítica, tais como a distribuição do tamanho de bolha, o volume de gás inserido por volume de líquido, a taxa de gás inserido no efluente e o seu grau de dispersão, sendo que estas variáveis são controladas pela densidade de corrente aplicada, tamanho e forma dos eletrodos, com isso há melhor controle da separação de materiais flotados. Valente (2015), mostrou um estudo comparativo entre eletrocoagulação (EC) e coagulação química (CQ), onde comprovou que a CQ necessita de 20 vezes mais massa de reagente para tratar um mesmo volume de águas residuais, para conseguir o mesmo grau de eficiência da eletrocoagulação.

2.2.4 Processo de eletroxidação

O processo de eletroxidação é outro processo eletrolítico conhecido também por oxidação eletroquímica ou oxidação anódica. A oxidação eletroquímica é uma das técnicas eletrolíticas aplicadas para tratamento e desinfecção de águas e efluentes, que consiste na utilização de eletrodos não-dissociáveis. Segundo Will (1999), na oxidação eletrolítica as moléculas dos materiais orgânicos se decompõem em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. O processo decompõe os compostos orgânicos e inorgânicos resultando na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos e oxidáveis biologicamente. A oxidação dos poluentes poderá ocorrer de forma direto ou indireto.

No processo de oxidação anódico direto, os poluentes são primeiramente adsorvidos na superfície do anodo e então destruídos pela reação de transferência de elétron anódica (Rajkumar e Palanivelu, 2004). Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos sólidos fornecem superfícies ativas para a adsorção da espécie poluente (MOLLAH, 2004). No processo de oxidação indireto, oxidantes fortes tais como hipoclorito/cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente, desta forma, a eletroxidação apresenta grande potencial na desinfecção da água por produzir radicais hidroxilas no ânodo e oxidação indireta por cloro/hipoclorito gerado durante o tratamento. Os poluentes são então destruídos em solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados *in situ* e utilizados imediatamente.

Os ânodos que poderão ser utilizados para tratamento e desinfecção de água e efluentes são constituídos por grafite, platina (Pt), dióxido de rutênio (RuO_2), ligas à base de titânio (Ti), óxido de chumbo (PbO_2) entre outros (FORMENTINI, 2012; LUU; KIM; YOON, 2015; KUMAR; SINGH; SRIVASTAVA, 2015).

2.2.3 Variáveis de controle dos processos eletrolíticos

Estudos referentes a eficiência da eletrocoagulação, mostram que o processo depende do controle de algumas variáveis, especificamente a densidade de corrente e as propriedades físicas do líquido, pois afetarão o comportamento das bolhas quanto ao seu tamanho e a sua distribuição (MANSOUR et al, 2007).

2.2.3.1 Densidade de Corrente

Segundo Moreira et al. (2017), a densidade de corrente irá determinar a quantidade de metal que será oxidada no ânodo. É um parâmetro a ser controlado pois, elevada corrente pode significar perda de potência e parte dela se dissipará como energia térmica pela solução. A força da corrente elétrica em condutores é medida em amperes e depende do condutor, ou seja, na força do campo eletrostático e na seção perpendicular à direção do fluxo da corrente (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

A corrente elétrica da eletrocoagulação distribuída pelo sistema, definirá a quantidade de íons liberados de seus eletrodos. Assim, as demais variáveis como a temperatura, pH e vazão, deverão ser controladas também para eficiência do processo como todo (BENAZZI, 2013).

2.2.3.2 pH

Segundo Chen (2012), os processos eletrolíticos dependem do pH da solução, pois o mesmo afetará a eficiência de corrente elétrica e a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Em meios ácidos e alcalinos a eficiência de corrente do eletrodo de alumínio é maior, comparando com meios neutros, porém o desempenho do tratamento depende do tipo de poluente, sendo que as melhores remoções próximas ao pH 7. O consumo de energia é mais elevado em soluções com pH neutro, isso devido à variação da condutividade, porém quando se tem uma

condutividade elevada, o efeito do pH não é significativo. O pH do meio tende a aumentar durante o processo, devido à evolução de hidrogênio no catodo (VALENTE, 2015).

2.2.3.3 Temperatura

Segundo Moreira et al. (2017), a temperatura influenciara nas taxas das reações eletroquímicas, isso porque há uma maior mobilidade e colisão dos íons com os polímeros hidroxila, que tendem a aumentar os radicais hidroxila na solução, proporcionando maior transferência de massa dos diferentes constituintes poluidores, ocorrendo a intensificação da reação eletrolítica desses radicais com os poluentes (SONG *et al.*, 2007).

Segundo Shen *et al.* (2006), a temperatura apresenta efeito positivo no processo, em relação à condutividade do efluente, permitindo assim, uma redução no consumo de energia, ou seja, a elevação da temperatura proporciona um aumento da energia cinética média dos íons e uma diminuição da viscosidade do solvente, permitindo aos íons mover-se com maior velocidade, melhorando a condutividade elétrica do meio e, conseqüentemente, diminuindo o consumo de energia. Porém, temperaturas acima de 27 °C comprometem a eficiência da remoção, devido à formação de flocos indesejados, elevando a solubilidade dos precipitados (GERALDINO, 2014).

2.2.3.4 Eletrodos

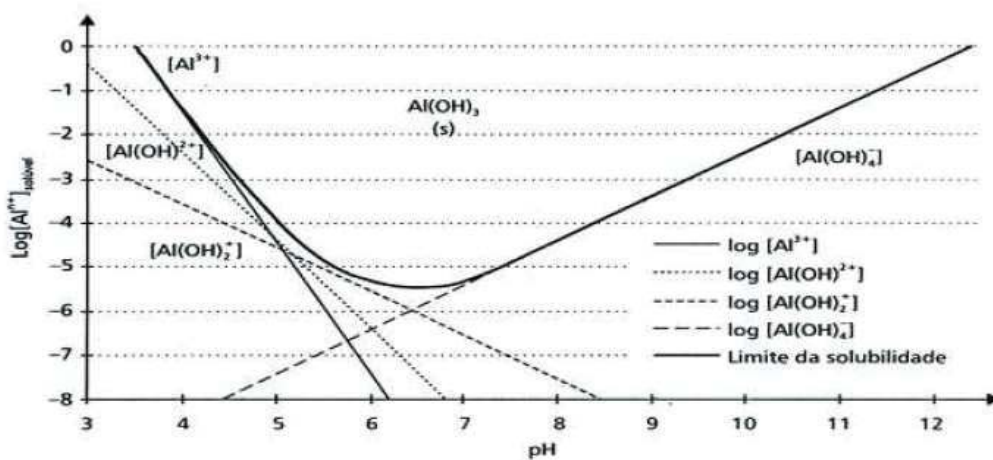
O material do eletrodo é uma variável que apresenta efeito significativo no tratamento do efluente. Os mais utilizados por apresentarem baixo custo e estarem facilmente disponíveis são os de Ferro e alumínio, segundo Kumar *et al.* (2004). Porém, há uma desvantagem no tratamento de efluente, devido a um residual de cor verde ou amarelada, referente do eletrodo composto de ferro. Isso, ocorre devido a formação dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. No caso da utilização de eletrodo de alumínio, o efluente final apresenta cor clara e estável, não apresentando coloração residual (FERREIRA, 2006).

De acordo com as características do efluente, o distanciamento entre os eletrodos será uma variável a ser controlada no processo eletrolítico, pois influenciará na eficiência do tratamento e na otimização dos custos de operação da unidade, isso porque a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Quando a condutividade do efluente for elevada, recomenda-se utilizar um maior espaçamento entre os eletrodos, em situações de valor

moderado, usa-se um menor distanciamento, isso reduzirá consumo de energia sem alterar o grau de separação. Quando a distância entre eletrodos aumenta, a eficiência de remoção aumenta, pois, o movimento dos íons produzidos é mais lento, oportunizando a produção e agregando os flocos, favorecendo maior adsorção de moléculas (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

A figura 4, demonstra a solubilidade do hidróxido de alumínio de espécies monoméricas.

Figura 4: Hidrólise do Al em função do pH.



Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

Quando utilizado eletrodo de alumínio, os íons Al^{3+} em escala variadas de pH ocorrem reações espontâneas que formam hidróxidos e/ou poli-hidróxidos correspondentes, como por exemplo, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$. Os produtos da hidrólise podem gerar diversas formas monoméricas e poliméricas, como por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, que possuem capacidade de coagular partículas dispersas (MOLLAH, 2004).

Através da oxidação dos eletrodos, ocorre o tratamento dos contaminantes presentes na águas, por reações de precipitação ou ligação físico-química dos materiais coloidais, ou seja, estes agentes coagulantes são geradas “*in situ*”, substituindo a adição produtos químicos como no processo de coagulação convencional. Desta forma, os poluentes, poderão ser removidos por eletroflotação ou sedimentação e filtração (MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011).

2.2.3.5 Tempo de eletrólise

Segundo Wimmer (2007), o tempo de eletrólise favorece o aumento da concentração de íons e os flocos de hidróxidos, ou seja, proporciona maior eficiência na remoção de cor. Também se identificou efeitos significativos relacionados ao tempo de operação da remoção de DQO e turbidez (ADIN, 2011).

2.2.4 Vantagens e limitações dos processos eletrolíticos

Os processos eletroquímicos/eletrolíticos utilizados para tratamentos de águas residuais, apresentam uma série de benefícios relevantes para proteção e preservação do meio ambiente, no que se refere aos tratamentos de efluentes. Segundo Santos *et al.* (2006), cita como vantagens: economia de energia, desde que funcionem na temperatura ambiente; melhor desempenho, porque a geometria da pilha pode ser projetada, para maximizar o rendimento do produto; facilidade de controle, desde que a cinética dos processos seja determinada pelo potencial de trabalho e/ou densidade de corrente, que pode prontamente ser ajustada conforme necessário.

Já Mollah *et al.* (2001), relata que os benefícios eletrolíticos estão relacionados aos equipamento, por apresentarem operacionalização e automação simples; tempo de retenção mais curto; velocidades de sedimentação elevadas; água residual gerada é incolor e inodora; produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos (STD) em comparação aos tratamentos químicos; o processo é capaz de remover partículas coloidais menores, isso porque o campo elétrico aplicado atua através de um ajuste com movimento mais rápido, facilitando desse modo a coagulação; bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem carrear o poluente ao topo da solução onde pode ser mais facilmente concentrado, coletado e removido; a técnica de EC pode ser convenientemente usada nas áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, desde que um painel solar unido à unidade seja suficiente para realizar o processo (DELAIRE, 2016).

Em relação as limitações do processo eletrolítico, Avsar, Kurt e Gonullu (2007) destacam as condições dos eletrodos de sacrifício, pois os mesmos são dissolvidos na água residual devido a oxidação, e assim necessitam serem substituídos regularmente; o uso da eletricidade pode elevada em muitos lugares; pode ocorrer o processo de passivação, ou seja, há formação de uma película impermeável de óxido no catodo conduzindo à uma perda de

eficiência da unidade de EC; é requerida condutividade elevada da suspensão de água residual; o hidróxido gelatinoso pode tender a solubilizar em alguns casos.

2.2.5 Aplicações dos processos eletrolíticos

Hoje, os processos eletrolíticos estão sendo utilizados em vários segmentos industriais, isso demonstra a diversidade das aplicações e a eficiência deste tipo de processo. Para cada tipo de atividade ou aplicação, demanda estudos das condições de ambiente, variáveis e o objetivo desejado com o processo eletrolítico, que varia deste o tratamento de águas residuais, passivação de peças industriais, remoção de corantes entre outras aplicações. O Quadro 1, traz algumas diversificações de aplicações e condições de variáveis envolvendo esses processos.

Quadro 1 – Aplicações dos Processos eletrolíticos

Aplicação	Principais Condições	Referência Bibliográfica
Indústria de Tintas	pH _{inicial} : 6,95 DC: 35 A/m ² Tempo: 15 min	Akyol (2012)
Efluente hospitalar	DC: 100 – 500 A/m ² C _{NaCl} : 250 – 1250 mg/L	Arsand et al. (2013)
Efluente Avícola	pH _{inicial} : 3,0 DC: 1,0 A/cm ²	Bayar et al.(2011)
Biodiesel	pH _{inicial} : 6,06 Tensão: 18,2 V Tempo: 23,5 min	Chavalparit et al. (2009)
Curtumes	DC: 0,1 A Tensão: 0 – 30 V Tempo: 60 min	Feng et al.(2007)
Indústria Galvânica	pH _{inicial} : 5,0 DC: 1,5 A Tempo: 180 min	Heidmann et al. (2010)
Indústria de Papel	pH _{inicial} : 5,0 – 7,0 DC: 70 A/cm ²	Katal et al.(2011)
Produção de	DC: 12,6 A/cm ²	Kruthika et al.

gelatina	Tempo: 24h	(2013)
Indústria Têxtil	DC: 6,0 – 8,0 A/cm ²	Merzouk et al. (2011)
Massas e Biscoitos	pH _{inicial} : 4,0 DC: 18,2 A/m ²	Morales et al. (2007)
Lavanderias	pH _{inicial} : 5,1 Tensão: 5,0 V	Wang et al. (2009)

Fonte: Autor (2016)

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS – PSM

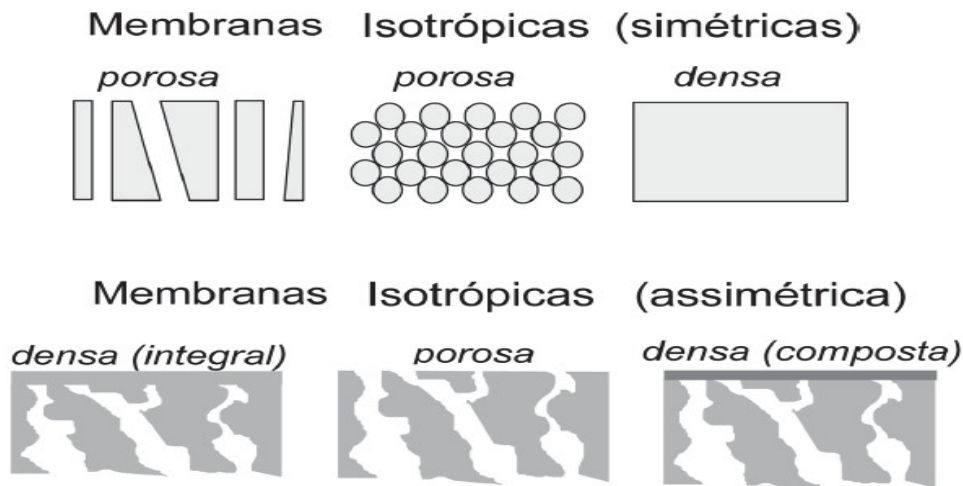
As descobertas mais significativas envolvendo o processo de separação por membranas, iniciou na década de 1950, nos Estados Unidos, através de estudos em projetos de pesquisa com intuito de dessalinizar água. Com base nestes estudos, descobriu-se que as membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para nas condições de osmose inversa (OI), podiam apresentar maior retenção salina, e por fim aperfeiçoou-se a técnica para preparo da membrana, conhecida hoje inversão de fase por imersão-precipitação, onde permite-se aumentar o fluxo de permeado de água, mantendo a retenção de sais. Desta forma, obteve-se mais pesquisas referentes ao assunto, onde consegue-se maior seletividade e a redução da resistência ao transporte de permeado e obtendo processos mais competitivos do que os de separação tradicional (BAKER, 2004).

2.3.1 Mecanismo e morfologia – PSM

O principal mecanismo do processo de separação é a sua morfologia singular, onde os poros são gradualmente maiores em sua seção transversal. Na região superior, possui poros menores (<0,05 µm) em torno de 2% da espessura global, chamada de pele, sendo a principal responsável pela seletividade. Abaixo da região da pele da membrana, chamada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores, cuja função é fornecer resistência mecânica a pele, assim esta morfologia é conhecida como anisotrópicas ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Utiliza-se também a técnica de inversão de fase, que consiste no procedimento de um filme homogêneo ultrafino (< 1µm) e depositado sobre uma membrana microporosa. Assim, permite o uso comercial de processos com membranas para a separação de misturas

gasosas e misturas líquidas (HABERT et al. 2006). A Figura 5 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Figura 5 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas



Fonte: HABERT et al., (2006)

Segundo Antunes (2014), este tipo de processo vem sendo estudado utilizado pela indústria alimentícia em meados dos anos 1960 e 1970, principalmente em laticínios. Porém, somente nos anos 90, o sistema por separação por membranas foi viabilizado com a utilização do processo de microfiltração industrial, através do emprego das membranas cerâmicas e o desenvolvimento do conceito PTU (Pressão Transmembrana Uniforme). Este sistema consiste em uma recirculação de parte do permeado pressurizado, assim mantém-se a pressão uniforme em toda a extensão da membrana e garante um fluxo de permeado constante, reduzindo a perda de carga ao longo da membrana e incrustações. Porém a utilização do sistema adicional de bomba proporciona altos custos operacionais, desta forma, desenvolveu-se novos sistemas alternativos ao uso do sistema PTU, onde gera menores consumo de energia e economia no investimento, excluindo o emprego da bomba de recircular do permeado. Este sistema alternativo é denominado Membralox GP®, que se baseia na variação contínua da porosidade do suporte da membrana, ou seja, há uma variação contínua da espessura da camada da membrana (SKRZYPEK; BURGER, 2010).

Através dos processos de separação por membranas, veem se descobrindo formas sustentáveis de eliminar compostos como: remoção de material orgânica natural, pesticidas,

micropoluentes orgânicos, metálicos e nitratos dentro das diversas áreas industriais, obtendo-se produtos puros e isentos de contaminação química, física e até mesmo microbiológica. Na década de 1960, quando se desenvolveu as membranas de acetato de celulose para a osmose reversa, descobriu-se o potencial do processo separação e purificação no tratamento de águas residuais e dessalinização, desde então, esses processos têm sido propostos no campo da ultrafiltração e microfiltração. Atualmente, muitas companhias de abastecimento de água da Holanda, Inglaterra, Estados Unidos, Austrália, Nações Árabes e Japão, estão construindo várias instalações de filtração por membranas para a produção de água potável (MAUBOIS, 2002).

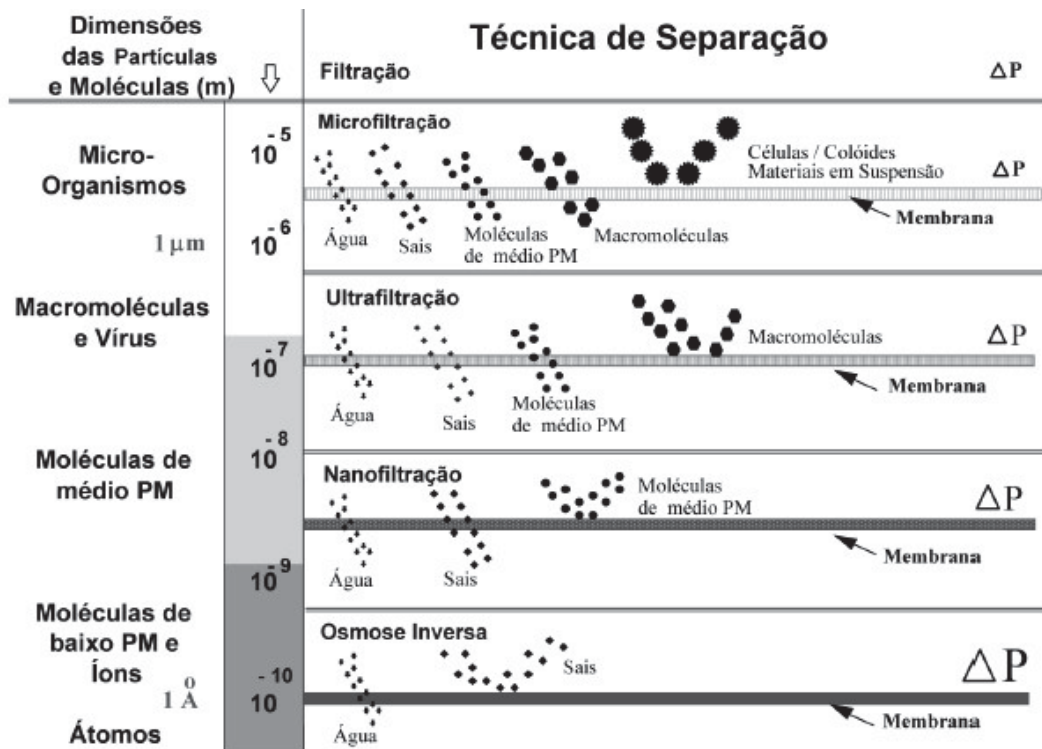
Os processos de separação por membranas (PSM) pode ser podem ser definidos como uma extensão da filtração convencional, onde separa constituintes presentes em solução na forma molecular ou atômica, utilizando-se de gradientes de pressão como força motriz. As membranas são definidas como um filtro absoluto que elimina compostos maiores do que seu peso molecular de corte. Esse tipo de processos está sendo utilizado, para obter água com qualidade suficiente ao reuso industrial, com diversas finalidades, irrigação e até mesmo como água potável para consumo humano, isso depende dos compostos a serem eliminados da água bruta. O processo de separação por membranas, que utilizam variação de pressão, está dividido em quatro categorias, de acordo com seus pontos de cortes, que são: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR) (BRIÃO, 2012).

Os processos de microfiltração e ultrafiltração requerem uma pressão de serviço menor que 5 bars e são empregados na separação sólido/líquido e eliminação de partículas. A UF retém partículas minerais, orgânicas e partículas biológicas, equivalente a algas, bactérias e vírus. Porém, utilizando o carvão ativado em pó, (CAP), no processo de UF, ocorre o fenômeno de adsorção eliminando também, moléculas orgânicas dissolvidas. Os processos de separação envolvendo a Nanofiltração e a Osmose Reversa, podem reter partículas do tamanho de um íon. A NF é usualmente empregada para abrandamentos e para desmineralizar água salobra ou pouco salina, já aplicando o processo de OR, pode-se obter a dessalinização da água do mar ou águas salobras (RIBEIRO, 1998).

2.3.2 Porosidade das membranas

A figura 6, mostra a dimensão de retenção das partículas referente a classificação do tipo de membrana.

Figura 6 – Retenção dos tipos de membrana



Fonte: HABERT et al., (2006)

2.3.3 Tipos de membranas

Segundo Crittenden et al. (2012), para o tratamento de água, as membranas poderiam ser classificadas em apenas duas categorias denominadas: filtração e osmose inversa. A primeira categoria inclui as membranas utilizadas para a separação de partículas suspensas na água, como a microfiltração e a ultrafiltração. A segunda categoria inclui as membranas utilizadas para a separação de íons dissolvidos e compostos com massas molares reduzidas, como as membranas de nanofiltração e osmose inversa, (DAVIS, 2010).

O processo de ultrafiltração, consiste numa força aplicada com uma solução sobre membrana, que retém compostos ou solutos de alto peso molecular, denominados como retido e assim com a passagem do solvente permite obter permeado. Essas aplicações estão na produção de água potável, no processamento de sucos e laticínios, e no tratamento de efluentes. Os estudos relacionados ao reuso de efluentes de laticínios, utilizam deste processo para adequar o permeado como água de processo. Porém, preocupa-se com a corrente do retido que contém os sólidos do leite, como não há muitos estudos relacionados ao destino deste tipo rejeito, uma das alternativas seria destina-los como nutrientes para ração animal ou até mesmo utilizar destes sólidos lácteos, alto valor biológico, em processos de insumo de outros derivados como doce de leite, bebida láctea ou composto lácteo (PEPPIN e ELLIOT, 2001).

Brião (2012), comenta que a separação de nutrientes como as proteínas e gorduras utilizando do processo de ultrafiltração, deve ser empregada sob condições de operação que permitam obter a máxima retenção destes compostos, obtendo a completa separação do permeado com menor carga orgânica. A pressão de operação tem efeito direto no fluxo permeado e a velocidade tangencial minimiza a polarização de concentração na corrente do retido, refletindo assim, num fluxo de permeado com maior eficiência de separação.

Segundo Rubin (2012), os processos de separação envolvendo a microfiltração tem o propósito de remover os sólidos em suspensão, bactérias e parte de contaminantes virais da água da solução a ser tratada, além disso, este tipo de processo também atua na redução da turbidez do material filtrado ou, seja, permeado. Este grau de remoção proporcionado por este tipo de membrana, está relacionada ao tamanho do composto e o poro da mesma. Através de um tamanho específico de poro e processos contínuos, ajudam a obter como resultado final um permeado com qualidade constante (Turbidez <1, SDI <1, etc.), assim o tamanho da partícula a ser retida é por volta de 0,1 a 10 micra. O principal diferencial entre a

microfiltração e outros processos que utilizam membranas, como a nanofiltração e osmose reversa, é que a microfiltração e ultrafiltração são filtrações que realizam uma separação física dos elementos suspensos na água.

A nanofiltração, ocorre a separação de íons dissolvidos e compostos específicos com tamanhos moleculares reduzidos. É considerada uma tecnologia mais recente de filtração por membranas, esse processo se diferencia com os demais, pois permite apenas a passagem de sais aquosos, como cloreto de sódio, fosfato de cálcio. Essa técnica retém os sais bivalentes com $0,001\mu\text{m}$ molecular, a separação ocorre através da membrana com a aplicação de um gradiente de pressão de trabalho, que varia entre 5 a 25 BAR (CRITTENDEN et al., 2012).

Essa tecnologia é empregada para purificação de águas, processo de abrandamento de água, descoloração e eliminação de micropoluentes, utilizada para separar componentes específicos desejáveis ou indesejáveis do processo, tais como os agentes de coloração, copostos solúveis, como a lactose. Na indústria alimentícia, essa técnica é empregada para extração de produtos vegetais em soluções alcoólicas e aquosas; desmineralização do soro de leite; redução significativa de DQO (Demanda Química de Oxigênio) no permeado; clarificação de suco de frutas, entre outras aplicações. Assim como a osmose reversa operam uma separação dos sólidos dissolvidos não física, por tamanho da partícula e baseada na carga elétrica dos componentes dissolvidos (HABERT et al., 2006).

2.3.4 Aplicação dos processos de separação por membranas – PSM

A variedade das aplicações dos processos de separação por membranas, têm sido estudados ao longo dos últimos 30 anos, facilitando assim a resolução de diversos problemas de separação (BAKER, 2004).

Este tipo de processo, vem sendo utilizado nos mais diferentes setores de atividade industrial. Na indústria química por exemplo, emprega-se processo de separação na quebra do azeotrope benzeno/hexano, recuperação de H_2 (gás hidrogênio), fracionamento CO_2/CH_4 (dióxido de carbono e metano), fracionamento do ar: gás inerte e de corrente rica em O_2 , entre outras aplicações, já na área médica utiliza-se desta tecnologia no procedimento de hemodiálise como rim artificial, oxigenadores como pulmão artificial, esterilização de soluções injetáveis, etc, sem falar da indústria alimentícia e no tratamento de águas, que incluem os processos de concentração de leite, soro de queijo, sucos de fruta, na clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas, dessalinização de águas, eliminação de traços de orgânicos, tratamento de esgoto urbano, desmineralização de águas para caldeiras, água

ultrapura para indústria eletrônica, separação água/óleo, recuperação de íons metálicos, recuperação de proteínas, entre infinitas aplicações (HABERT et al., 2006).

Desta forma, com toda essa gama de aplicabilidade e a morfologia das membranas, fica evidente que há dificuldades no procedimento de higienização e sanitização deste processo. O procedimento de higienização dos processos de separação por membranas, consistem na remoção da camada de gel compactada na superfície da membrana, ou seja, incrustações no decorrer do processo, proporcionando uma redução da capacidade do sistema ou fluxo, denominada Fouling. A forma mais eficiente desta limpeza é a circular uma solução adequada pelos módulos de membrana por 1 ou 2 horas. Para as membranas de ultrafiltração por exemplo, a limpeza regular é fundamental para o seu melhor desempenho, essa higienização poderá variar de 1 dia ou uma vez a cada 30 dias. Através da intensa atividade de processo, o tempo de vida útil das membranas é curto atingindo em média de 2 a 3 anos de operação, assim faz-se necessário um rigoroso CIP (clean in place), que consiste numa limpeza em circuito fechado no módulo da membrana, através de pré-enxágue, limpeza química e tratamento antimicrobiano. Porém, se analisarmos o trabalho e a eficiência que o processo de separação por membranas realiza, pode-se considerar um tempo razoável, comparando com processos convencionais de separação (BAKER, 2004).

A Figura 7 mostra as principais características comerciais, a força motriz e exemplos típicos de aplicação dos processos de separação por membranas.

Figura 7 – Características dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que Permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 μ m).	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	Concentração soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.	Desidratação de álcoois; eliminação de VOC da água.

Fonte: HABERT et al., (2006)

2.3.5 Principais pontos positivos e negativos do PSM

Segundo Rubin (2012) e Brião (2015), levantam alguns pontos relevantes e positivos no que diz respeito aos processos por separação por membranas, PSM, onde estão relacionados a:

- Simplicidade no ponto de vista operacional;
- Operação em forma contínua ou intermitente;
- Seletividade na separação;

- Separação de Compostos Termolábeis (operação em temperaturas ambiente);
- Garante qualidade constante de permeado;
- Reduz o consumo de produtos químicos por não ser necessário realizar a sedimentação de sólidos;
- Equipamentos são modulares e ampliáveis.

Já em relação as questões ainda em desenvolvimento relacionados aos processos de separação por membranas, os mesmos autores comentam que os pontos a serem desenvolvidos neste tipo de processo envolvem:

- Necessidade de troca periódica dos módulos, apesar que com as novas tecnologias desenvolvidas no processo, esse problema vem sendo reduzido.
- Necessidade de limpezas periódicas das membranas;
- Em relação a microfiltração, o processo apresenta limitações de aplicações referentes a:
 - Águas com óleos e graxas.
 - Águas com alto conteúdo orgânico (águas municipais).
 - Águas carregadas com orgânicos (por exemplo, ácido cítrico).
 - Águas com cadeias poliméricas longas (fouling de membranas).
 - Águas com temperaturas elevadas ($> 50 - 55$ °C).
- Custo elevados na instalação;

2.4 REÚSO

Metcalf e Eddy (2003) definem água de reuso, como sendo o aproveitamento da água residuária recuperada, através da remoção ou não de parte dos resíduos por ela carregada em uso anterior e assim reaproveita-la novamente em aplicações menos exigentes que o primeiro uso, reduzindo o ciclo da natureza em favor do balanço energético. Mierzwa (2002) simplifica o reuso de água, com fins de irrigação e uso industrial a partir do tratamento de efluentes tratados, considerando haver ou não o descarte das águas nos corpos hídricos, antes do próximo uso. Desta forma, determina a classificação de reuso de duas formas:

- a) *Reúso direto de efluentes*: onde define que o efluente originado por um determinado processo é diretamente utilizado em um processo subsequente, pois suas características são compatíveis com os padrões de qualidade de água requerida.

b) *Reúso de efluentes tratados*: é considerado o tipo de aplicação mais discutida e consiste na utilização de efluentes já submetidos a um processo de tratamento avançado.

Já a Organização Mundial de Saúde distingue três tipos de reúso (WHO,1989):

- Reúso indireto: quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente de forma diluída, o que pode ser intencional quando decorrente de descargas planejadas a montante de um rio ou com recargas planejadas em aquíferos subterrâneos;
- Reúso direto, que é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos, obtenção água potável, etc.;
- Reúso interno, que é a reutilização de água nas instalações industriais, para economizar água e controlar a poluição.

Mancuso e Santos (2003) classificam ainda o reúso de água em potável e não potável. O reúso potável direto ocorre quando o esgoto é submetido a um tratamento avançado e reutilizado diretamente no sistema e, o indireto ocorre quando o esgoto, após tratamento, é disposto nas em águas superficiais ou subterrâneas para diluição, purificação natural e posterior captação, tratamento e finalmente utilizado como água potável. O reúso não potável é dividido de acordo com sua finalidade: para usos agrícolas, industriais, domésticos, recreacionais, manutenção de vazões, na aquicultura e na recarga de aquíferos subterrâneos.

Os padrões ambientais ou os padrões microbiológicos para o lançamento de efluentes nos corpos d'água do Brasil, ou às águas brutas destinadas a diversos usos, são definidos pela Resolução CONAMA 430/2011. Já a NBR 13.969/97 da ABNT, comenta sobre o planejamento do sistema de reúso, onde determina sua aplicação segura e racional visando reduzir o custo de implantação e de operação. Deste modo, devem ser definidos:

- a) Os usos previstos para esgoto tratado;
- b) Volume de esgoto a ser reutilizado;
- c) Grau de tratamento necessário;
- d) Sistema de reserva e de distribuição; e
- e) Manual de operação e treinamento dos responsáveis.

Hespanhol (2003), determina que água de reúso para fins industriais, podem serem viabilizados em áreas de concentração, tais como:

- a. Em torres de resfriamento como água de reposição;
- b. Caldeiras e geradores de vapor;
- c. Construção civil, incluindo preparação e cura de concreto e compactação de solos.
- d. Irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagens de pisos e alguns tipos de peças, principalmente na indústria mecânica;
- e. Processos industriais.

Assim, sistemas de reúso quando planejados, implementados e operados adequadamente, resultam em melhorias ambientais e das condições de saúde, visando a minimização da descarga de efluentes nos corpos hídricos, contribuindo para preservação dos recursos subterrâneos, principalmente nas áreas em que há grandes índices de utilização de aquíferos, preservando o solo, com o acúmulo de húmus e aumento da resistência a erosão.

2.4.1 Padrões de qualidade da água de reúso

Ainda não há uma legislação específica que trate do reúso de águas residuais tratadas, para fins de utilização durante o processamento industrial de alimentos. As aplicações descrevem apenas para uso externa da indústria, tais como pisos, calçadas, jardins ou uso nas bacias sanitárias e em processos que envolvam sistemas de aquecimento ou resfriamento, tais como torres de resfriamento ou caldeiras respectivamente. Há muitos estudos e pesquisas voltadas para a recuperação de efluentes para fins de reúso, nos diversos setores industriais e até mesmo a recuperação do esgoto urbano, porém, essa água gerada ainda apresenta características fora dos padrões para consumo ou processo industrial de alimentos, determinados pela legislação (CUNHA, 2012).

Segundo Silva (*et al*, 2003), o conceito de reúso de água já é conhecido há alguns anos, porém, há pouco tempo a possibilidade de utilizar água de qualidade inferior era mal interpretada por muitos profissionais e pela população de forma geral, que não aceitavam esta prática. Só recentemente é que a filosofia do reaproveitamento de água conquistou adeptos e iniciou sua consolidação no Brasil, com o surgimento das preocupações sobre a gestão e conservação dos recursos hídricos. Desta forma, as tecnologias inovadoras são necessárias para aproveitar plenamente os recursos hídricos limitados e protegê-los da poluição, isso poderá ser concretizado através do emprego associativo dos sistemas eletrolíticos e processo de separação por membranas, onde consegue-se reter partículas de tamanho inferior a microrganismos por exemplo, pode-se mudar essa questão. Por isso, pesquisas focadas neste

questo poderão comprovar os reais efeitos de recuperação das águas residuais geradas por laticínios, para fins de produção e consumo humano e porque não complementar a legislação vigente.

Assim, a Lei nº 9.433/ 97 – Art. 2º - Política Nacional de Recursos Hídricos, diz que este tipo de recurso deve sempre proporcionar os múltiplos usos da água, sendo que em épocas de escassez os usos prioritários estão relacionados ao abastecimento para consumo humano e dessedentação de animais. Traz ações de a gestão sistemática dos recursos hídricos, sem dissociação dos aspectos de quantidade e qualidade; a adequação da gestão de recursos hídricos às diversidades físicas, bióticas, demográficas, econômicas, sociais e culturais das diversas regiões do País (BRASIL, 1997). O Ministério da Saúde, através da portaria 518/2004, define como água potável – água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde e sistema de abastecimento de água para consumo humano. O Decreto Federal nº 5440/2005, traz informações relacionados aos padrões de qualidade da água potável e estão descrito no Quadro 3.

Quadro 3 – Padrões de qualidade as água

Parâmetro	Significado sanitário	Padrão de qualidade	Exigência
Turbidez	Ocorre devido as partículas em suspensão deixando a água com aparência de turva.	5 UT	VMP da Portaria 2914/11 – MS.
Cor	Ocorre devido as partículas dissolvidas na água.	15 UT	VMP da Portaria 2914/11 – MS.
Cloro livre residual	Produto químico utilizado para eliminar bactérias.	0,2 a 5,0 mg/L	VMP da Portaria 2914/11 – MS.
Coliformes Totais	Indicador utilizado para contaminação por bactérias provenientes da natureza.	Ausência	VMP da Portaria 2914/11 – MS.
	Indicador utilizado para	Ausência	VMP da Portaria

Escherichia coli	medir contaminação por bactérias de origem animal (fezes).		2914/11 – MS.
------------------	--	--	---------------

Legenda: VMP – valor máximo permitido; UT – unidade de medida; MS – Ministério da saúde.

Fonte: (BRASIL, 2005).

A experiência do reúso de água no Brasil ainda é recente quando comparada a outros países, sendo difícil o estabelecimento de padrões devido às diferenças regionais. A legislação deve ser baseada em questões éticas, sociais, econômicas e ambientais. A mesma deve abranger a realidade brasileira em relação à gestão dos recursos hídricos, a prioridade dos usos da água, qual água pode ser reutilizada. Segundo Cunha, (2012), uma forma de propor uma regulamentação de âmbito nacional, seria a geração de um banco de dados nacional com estudos de riscos associados aos diferentes reúsos de água e condições específicas de cada região.

Os Quadros 4 e 5, trazem informações referente as legislações específicas, nacionais e internacionais, para água de reúso, parâmetros, classes e sugestões de reutilização.

Quadro 4 – Classificação e Parâmetros do Efluente Conforme o Tipo de Reuso segundo a NBR 13.969/97.

Classes	Parâmetros	Comentários
Classe 1 Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis pelo operador incluindo chafarizes.	turbidez - < 5 UNT; Coliformes Fecais < 200 NMP/100ml; Sólidos Dissolvidos Totais < 200 mg/L pH entre 6,0 e 8,0; Cloro Residual entre 0,5 mg/L e 1,5 mg/L	Necessários tratamentos aeróbios (filtro aeróbio submerso ou LAB) seguidos por filtração convencional (areia e carvão ativado) e, finalmente, cloração. A filtração convencional pode ser substituída por membrana filtrante.
Classe 2 – Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes:	Turbidez - < 5 UNT; Coliformes Fecais – inferior a 500 NMP/100ml; Cloro Residual superior a 0,5 mg/L	Nesse nível é satisfatório um tratamento biológico aeróbio (filtro aeróbio submerso ou LAB) seguido de filtração de areia e desinfecção. Pode-se também substituir a filtração por membranas filtrantes;
Classe 3 – Reuso nas descargas das bacias sanitárias	Turbidez - < 10 UNT; Coliforme Fecais – inferior a 500 NMP/100ml;	Normalmente, as águas de enxágue das máquinas de lavar roupas satisfazem a este padrão, sendo necessária apenas cloração. Para casos gerais, um

		tratamento aeróbio seguido de filtração e desinfecção satisfaz a este padrão.
Classe 4 – Reuso em pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial	Coliforme Fecais – inferior a 5.000 NMP/100ml; Oxigênio Dissolvido acima de 2,0 mg/L	As aplicações devem ser interrompidas pelo menos 10 dias antes da colheita.

Fonte: (BRASIL, 1997)

O Quadro 5, demonstra os parâmetros de reuso sugeridos pela Agência Ambiental Americana (EPA, 2012).

Quadro 5 – Padrões sugeridos para reuso urbano não potável da EPA.

Tipo de Reúso Urbano	Tratamento Requerido	Parâmetros de Qualidade	Comentários
<p>Não Restrito</p> <p>Utilização de água de reúso em aplicações não potáveis em ambientes urbanos, onde o acesso público não é restrito.</p>	<p>Secundário Filtração Desinfecção</p>	<p>pH: 6,9 – 9,0 DBO \leq 10 mg/L Turb. \leq 2 NTU Coliformes Fecais não detectáveis em 100 mL Cloro residual \geq 1 mg/L</p>	<p>Locais de acesso controlado e medidas operacionais podem reduzir significativamente o potencial de contato do público com água recuperada, um menor nível de tratamento, por exemplo, o tratamento secundário e desinfecção para alcançar Coliformes fecais $<$ 14 / 100 ml pode ser apropriado.</p> <p>Adição de coagulantes químicos (coagulante e ou polímero) antes da filtração pode ser necessária para satisfazer a qualidade da água recomendada.</p> <p>A água recuperada não deve conter níveis mensuráveis de patógenos.</p> <p>Água recuperada deve ser clara e inodora.</p> <p>Cloro residual superior e/ou tempo de contato mais longo pode ser necessário para assegurar que os vírus e parasitas são inativados ou destruídos.</p>

			Cloro residual > 0,5 mg / L no sistema de distribuição é recomendado para reduzir odores, limo e crescimento bacteriano.
Restrito A utilização de água de reúso em aplicações não potáveis em ambientes urbanos, onde o acesso do público é controlado ou limitado por barreiras físicas ou institucionais, tais como cercas, sinalização ou restrição de acesso temporal.	Secundário Desinfecção	pH: 6,0 – 9,0 DBO ≤ 30 mg/L Coliformes Fecais ≤ 200 /100 mL Cloro residual ≥ 1 mg/L	Se irrigação por aspersão, SST inferior a 30 mg/L pode ser necessário para evitar o entupimento dos pulverizadores. Para uso em atividades de construção, incluindo a compactação do solo, controle de poeira, fazer concreto, o contato do trabalhador com água recuperada deve ser minimizado e um maior nível de desinfecção (por exemplo, coli fecais <14 / 100 ml) deve ser feito.

Fonte: (EPA, 2012)

2.4.2 Pesquisas de reúso de águas residuais fora do Brasil

A comunidade europeia, dispõem de uma política de incentivo ao tratamento das águas residuais, através da implementação da Diretiva relacionada ao tratamento de águas residuais urbanas (91/271 / CEE). Esta diretiva tem mostrado melhorias na coleta e tratamento entre os Estados-Membros, tais como a Áustria, Alemanha e a Holanda, que são os países pioneiros na aplicação da mesma. Esses países estão conseguindo atender as normas mínimas

da União Europeia para tratamento de águas residuais e está sendo investido no programa um valor de 14,3 bilhões de euros.

Na Alemanha, por exemplo, desenvolveu-se uma unidade de escala piloto referente a gestão de ciclo fechado eco eficiente, denominação europeia, para o tratamento de efluentes da indústria de metal e plástico (STM), através do processo de eletrocoagulação. Isso porque as águas residuais geradas deste processamento apresentam altas cargas orgânicas, como óleos e graxas e metais tóxicos tais como: níquel, cobre e zinco. Anualmente, na Europa, as operações de acabamento de metal e de revestimento, produzem mais de 300.000 toneladas de resíduos perigosos e consomem mais de 100 milhões de metros cúbicos de água tratada para a limpeza de superfícies e soluções galvânicas, favorecendo assim a um aumento significativo no tratamento de água, matéria prima, principalmente metais, descarga de efluentes e energia. Desta forma, o objetivo do estudo é a utilização da tecnologia de eletrocoagulação, para fins de remoção de metais, purificação de água residual e geração de energia. Além disso, a energia gerada através da liberação dos íons de hidrogênio, produzido durante os processos de eletrocoagulação, servindo como alimento para as células de combustível, para gerar eletricidade e suprir a necessidade da demanda de energia de todo o processo, para isso construiu-se uma célula de coleta do gás gerado no processo. Já no pré e pós-tratamento das águas residuais será removido a carga orgânica de óleos e gorduras. Os metais tóxicos serão extraídos através do processo de separação de fluxo de águas residuais através da técnica de eletro-precipitação ou também por um novo processo de separação eletrolítica utilizando novos elétrodos. Assim a União Europeia, pretende criar uma alternativa ecologicamente amigável como processos padrão, reduzindo o consumo de água de bacias hídricas, aumentar a eficiência energética dos processos, a fim de preservar os recursos naturais, evitando o uso de produtos químicos perigosos para proteger o meio ambiente e desenvolver processos eficientes de recuperação de materiais, metais, tornando-se referência no processo de metais e plásticos através da concentração em tratamento de águas residuais ecológica (CORDIS, 2016).

Outra inovação tecnologia que está em uso na Holanda, é o projeto DEMEAU (demonstração de tecnologias promissoras para tratar poluentes emergentes na água e águas residuais), dentre as várias tecnologias empregadas para o tratamento de águas residuais, está a utilização da filtração por membrana cerâmica híbrido, combinando membranas cerâmicas com processos de coagulação, pré-camadas de carvão ativado em pó ou troca iônica no pré – tratamento de processos de oxidação avançada, com ozônio. Esta tecnologia oferece maior vantagens sobre membranas poliméricas, devido a maior estabilidade mecânica e química,

desempenho e uma vida mais longa, resultando em menor consumo de energia, menos desperdício e uma operação de membrana mais sustentável, obtendo assim melhores resultados referente a qualidade da água, comparadas com membranas poliméricas. Esta tecnologia vem sendo testada em países com altas cargas de contaminantes na água potável, como Andijk (Países Baixos), obtendo resultados promissores, pois consegue reter nanopartículas (CORDIS, 2016).

3 MATERIAL E MÉTODOS

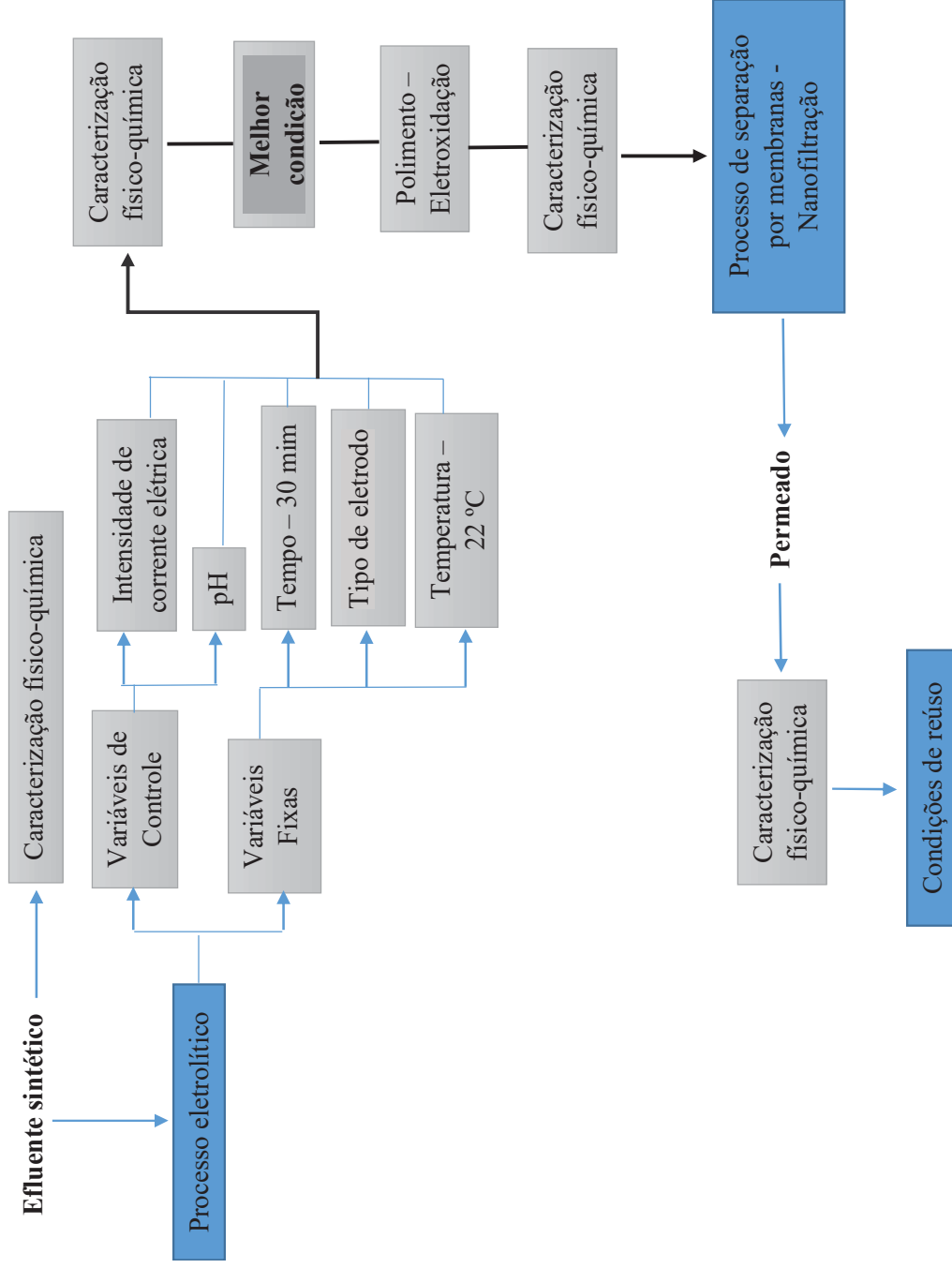
3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa foi realizada nos laboratórios do Curso de Engenharia de Alimentos e Curso de Engenharia Ambiental, da Universidade de Passo Fundo. Para o desenvolvimento desta pesquisa, referente ao tratamento avançado de efluente bruto de laticínio para fins de reuso, seguiu-se as seguintes etapas:

- Etapa 1: Desenvolvimento do efluente sintético e determinação das características físico-químicas;
- Etapa 2: Determinação da melhor condição experimental, aplicando a eletrocoagulação;
- Etapa 3: Tratamento Eletrolítico de Eletroxidação (EO);
- Etapa 4: Processo de Separação por Membrana (PSM) – Nanofiltração.

A Figura 8 – Fluxograma de desenvolvimento da pesquisa, apresenta todas as etapas e processos envolvidos neste estudo.

Figura 8- Fluxograma de desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autor (2017)

3.1.1 Etapa 1: Desenvolvimento do efluente sintético e determinação das características físico-químicas

Optou-se pela utilização do efluente sintético para a redução dos efeitos das variações das características físico-químicas e microbiológicas que o efluente real apresenta. Desta forma, o efluente sintético, foi desenvolvido a partir da formulação sugerida por Santos, (2016), Ludwig (2015) e complementada conforme as necessidades inerentes a pesquisa, diagnosticadas no decorrer da caracterização físico-químicas do mesmo. A formulação apresenta-se descrita na Tabela 1 – Formulação do efluente sintético.

Tabela 1 – Formulação Efluente Sintético

Ingredientes	Quantidades	Percentual (%)
Água	1 L	-
Leite em pó integral	2,0 g	0,2
Crema de leite integral	1,0 g	0,1

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

A partir da determinação das quantidades e percentual de ingredientes, obteve-se um efluente sintético com características próximas ao efluente bruto real típico de um laticínio de produtos variados (queijos, iogurte, embalagem de leite), conforme determinado por Cichello, (2013). A comparação e aproximação das características do efluente sintético com o real procedeu-se através da caracterização físico-químicas relacionadas as análises de DQO – Demanda Química de Oxigênio, turbidez, cor, sólidos suspensos totais, nitrogênio, óleos e graxas e fósforo total, utilizando a referência padrão do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2012). Os parâmetros de qualidade do efluente tratado foram comparados com os parâmetros estabelecidos pela NBR 13969/97 e na referência de águas classe e FIESP (2005), também com os padrões sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA, todos os experimentos foram realizados em triplicata.

O Quadro 6 refere-se às metodologias utilizadas para as análises.

Quadro 6 – Metodologia utilizada para as análises.

Parâmetro	Método
DQO	Método titulométrico e colorimétrico
SST	Gravimetria – 2540 D
Turbidez	Espectrofotometria – 2130
Cor	Espectrofotometria – 2120 C (Padrões de cores Hazen)
pH	Eletrométrico – 4500-H+ B
Temperatura	Termometria – 2550
Nitrogênio Total – Kjeldahl	4500 – N Nitrogen - Standard Methods for the examination of water and wastewater.
Óleos e graxas	5520 Oil and grease - Standard Methods for the examination of water and wastewater

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

3.1.2 Etapa 2: Determinação da melhor condição e aplicação da eletrocoagulação

As variáveis de controle estudadas no processo eletrolítico foram pH e densidade de corrente. As variáveis tempo de eletrólise, temperatura e tipos de eletrodos, foram fixadas em 30 min, 22°C e aço carbono (cátodo) /alumínio (ânodo), respectivamente (BRIÃO, 2015; CENI, 2017).

O processo eletrolítico é constituído de uma fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044), um reator eletrolítico e um conjunto de eletrodos ligados a esta fonte. O reator envolvido no processo eletrolítico é composto por um béquer de vidro com capacidade de 2 litros. Na região central do béquer foi inserido os eletrodos (cátodo de área de $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ de composição de aço carbono e ânodo de alumínio (Al(s)) com área de $5,20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante de 10 mm). A alimentação de energia para os eletrodos é proveniente da fonte de corrente contínua com controle da intensidade de corrente desejada, determinada através da densidade de corrente (100 A.m^{-2}) dividida pela área do eletrodo. Desta forma, obteve-se uma intensidade de corrente de 0,6 A.

Após o término do tempo do processo de eletrocoagulação (30 minutos), faz-se a coleta de amostra. As alíquotas obtidas foram caracterizadas físico-quimicamente para cálculo da eficiência de remoção de DQO e definiu-se qual melhor condição para prosseguir com a pesquisa. A Figura 8 apresenta aparato experimental utilizado no tratamento eletrolítico.

Figura 8 – Sistema eletrolítico em batelada.



Fonte: Autor (2017).

A análise estatística, será através da análise de variância (ANOVA) e os gráficos de interações, foram realizados através do Programa Statistica 7.0 (*StatSoft USA*). A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis independentes e os parâmetros analisados neste planejamento.

Tabela 2 – Variáveis independentes estudadas nos ensaios de eletrocoagulação: densidade de corrente e pH

Variáveis do processo	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	+1
pH	X_1	5,0	7,0	9,0
Densidade de Corrente (A/m^2)	X_2	80	90	100
Temperatura	Constante 22°C			
Material de eletrodo – EC	Aço Carbono (cátodo) e Alumínio (ânodo)			
Material de eletrodo – EO	Aço Carbono (cátodo) e óxido de rutênio (ânodo)			
Tempo	Constante 30 mim			

EC – Eletrocoagulação, EO – Eletroxidação

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

3.1.3 Etapa 3: Tratamento Eletrolítico de Eletroxidação (EO)

Após etapa de eletrocoagulação e coleta do material eletrocoagulado, prosseguiu-se com o processo de eletroxidação, com objetivo de polimento da amostra, antes de iniciar a etapa final do processo de separação por membranas através da nanofiltração. Na eletroxidação, realizou-se o mesmo cálculo da eletrocoagulação, para encontrar a amperagem, área do eletrodo multiplicada pela densidade de corrente desejada (100 A/m^2), onde obteve uma corrente de 0,55 A. O material utilizado como eletrodo ânodo no processo de eletroxidação foi de óxido de rutênio (liga de Ti/RuO₂(s)) com área de $4,47 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. O eletrodo cátodo é de aço carbono com área de $6,40 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, o espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). O tempo de processo foi de 30 minutos, a uma temperatura de $\pm 22^\circ\text{C}$, o pH do efluente sintético foi ajustado com ácido sulfúrico.

3.1.4 Etapa 4: Processo de Separação por Membrana (PSM) – Nanofiltração

O processo de nanofiltração utilizou uma pressão de 5 bar, segundo Brião (2015), um volume de amostra de 25 L e o tempo de processo foi de 25 minutos. Após, iniciou-se a retrolavagem, que consiste em um procedimento onde uma porção de permeado é bombeada no sentido oposta ao da permeação, ou pode ser utilizado ar ao invés do permeado. Esse procedimento, consiste em empurrar as partículas aderidas aos poros da membrana, de volta ao líquido, favorecendo a remoção parcial da torta gerada na superfície da membrana. Assim ajudará na estabilidade do fluxo de permeado, otimização do processo de separação por membranas e atuando na eficiência da limpeza do sistema, que foi realizada conforme metodologia determinada pelo fabricante.

Após obtido o permeado, realizou-se a caracterização físico-química do mesmo: turbidez, cor, DQO, sólidos suspensos totais, óleos e graxas, sólidos suspensos totais e nitrogênio total, conforme metodologia proposta pela APHA (2005). Os parâmetros de qualidade do efluente tratado foram comparados com os parâmetros estabelecidos pela NBR 13969/97 e na referência de águas classe e FIESP (2005), também com os padrões sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA.

3.1.5 Determinação do consumo de energia elétrica

Com base nas especificações da distribuidora de energia elétrica da região norte do Rio Grande do Sul – RGE, o valor do kW/h foi de R\$ 0,51/m³ (valor do kWh + impostos) para classe industrial convencional, seguindo a Resolução ANEEL n° 1.565 de 9 de julho de 2013. O cálculo de consumo de energia elétrica em W.h/m³, foi realizado a partir dos valores de intensidade de corrente elétrica (100 A/m² ou corrente de 0,6 A) e a média da tensão utilizada pela fonte de alimentação de energia elétrica (19,2V – EC e 11,6V – EO).

O consumo de energia elétrica em um sistema de eletrocoagulação pode ser expresso com a seguinte Equação 1, segundo Koby et al. (2006):

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V}$$

Sendo:

C energia = consumo de energia, em (W.h/m³).

U = tensão elétrica aplicada no sistema, em (V).

i = corrente elétrica aplicada, em (A).

t = tempo de aplicação da corrente, em (h).

V = volume de efluente tratado, em (m³).

Já para o cálculo de custo de operação do sistema, segundo Donini et al. (1994) e Koby et al. (2006), utilizou-se a Equação 2:

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

Sendo:

C operação = Custo de operação, R\$/m³ efluente

a = Custo de energia, R\$/kWh

C energia = Consumo de energia, kW.h/m³ efluente

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

C eletrodo = consumo do eletrodo, kg/m³ efluente

Consumo de energia da nanofiltração, foi determinado pela seguinte fórmula:

$$\epsilon = \frac{Q \cdot \Delta P}{n}$$

Sendo:

ϵ = consumo de energia (W)

Q = vazão (m³/s);

ΔP = pressão, (Pa);

n = eficiência da bomba

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões obtidos nesta pesquisa, estão descritos conforme a ordem das etapas mencionadas na metodologia.

4.1 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE SINTÉTICO E ELETROCOAGULAÇÃO

O efluente utilizado para pesquisa, foi desenvolvido sinteticamente e chegou-se a parâmetros físico-químicos próximos de um efluente bruto real, com características de efluentes de laticínios que processa produtos variados (queijos, iogurte, embalagem de leite). Conforme descrito por Cichello, (2013) e Silva (2011), o efluente bruto gerado por este tipo de laticínio apresenta parâmetros físico-químicos de DQO que variam de 2000-4000 mg/L, sólidos suspensos totais de 1000 a 3000 mg/L e gordura de 20 a 500 mg/L.

A formulação desenvolvida para o efluente sintético, incluiu-se creme de leite com intuito de elevar a concentração de óleos e graxas característico de um efluente real de laticínio, conforme Ludwig (2015) e Santos (2016). A definição da melhor condição experimental, foi obtida através do processo de eletrocoagulação. A Tabela 3 demonstra os resultados obtidos referentes a caracterização físico-química do efluente sintético e os resultados para as variáveis independentes em estudo, conforme o delineamento experimental (pH e densidade de corrente).

Tabela 3 – Eficiência na remoção de poluentes conforme condição experimental, através da eletrocoagulação

Parâmetros																
Condição Experimental		DQO		COR		Turbidez		Fósforo		NKT		SST		O e G		
EXP	DC (Am ⁻²)	pH _{inicial}	(mg/L)	(Hazen)	(NTU)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	
Bruto	-	7,2	3584,0±2,0	-	1677,0±2,0	-	0,53±0,2	-	93,0±1	-	4,0±1,2	-	700,0±1,0	-	-	
1	80	5,0	1103,4±2,0	69,1	396,7±2,1	74,8	355,0±1,7	78,7	0,34±0,06	37,0	18,5±0,79	80,2	1,17±0,0014	70,7	333,0±2,0	52,8
2	80	9,0	1276,0±3,0	64,3	71,6±0,5	95,4	71,0±0,6	95,7	0,51±0,02	5,4	29,7±0,7	68,2	1,12±,0005	72,0	430,0±2,1	38,6
3	100	5,0	878,1±1,5	75,5	46,0±1,5	97,1	43,0±1,5	97,4	0,16±0,008	70,8	7,8±0,0	91,6	0,92±0,002	77,0	230,0±0,2	67,6
4	100	9,0	1333,0±5,0	62,7	58,0±0,0	96,3	57,0±0,5	96,6	0,39±0,01	27,4	28,6±3	69,5	1,085±0,001	45,6	250,0±0,5	64,3
5	90	7,0	1078,0±2,3	69,9	241,0±2,1	84,7	289,0±2,0	82,6	0,38±0,02	28,3	12,8±2	86,2	0,97±0,05	75,7	350,0±1,0	50,0
6	90	7,0	1077,0±2,0	70,0	240,0±1,8	84,8	290,0±3,0	82,7	0,40±0,02	28,2	13,0±2	86,0	0,96±0,04	76,0	360,0±1,2	48,6
7	90	7,0	1071,0±2,1	69,9	242,0±2,0	84,6	289,0±2,0	86,7	0,38±0,02	28,1	12,6±2	86,4	0,95±0,03	76,2	340,0±1,1	51,4

Legenda: Bruto – Caracterização físico-química do Efluente Sintético antes do tratamento, Exp – Experimento, Dc – Densidade de corrente elétrica, NKT – Nitrogênio Total por kjeldhal, SST – análise Sólidos Suspensos Totais e O e G – análise Óleos e Graxas. (%) percentual de remoção. Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão.

Fonte: (Autor, 2017).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que em algumas condições experimentais, tendo como variável densidade de corrente mais elevada (100 A/m^2), representadas pelos experimentos 3 e 4 respectivamente, os resultados foram semelhantes na eficiência da remoção de poluentes, tais como cor (97,1% e 96,3%), turbidez (97,4% e 96,6%) e óleos e graxas (67,6% e 64,3%). Analisando a variável pH, para os mesmos experimentos, não observou-se interferência referente a eficiência de remoção, isso porque, utilizando densidade de corrente maior há um favorecimento na formação dos coagulantes no meio, através da liberação dos íons de Al^{3+} (HOLT et al., 2005). Ao fim do processo de eletrocoagulação e eletroxidação, observou-se uma elevação do pH e da condutividade da amostra, $\text{pH}_{\text{final}}=7,5$ e condutividade final $300,3 \mu\text{S/cm}$ ($\text{condutividade}_{\text{inicial}}=198 \mu\text{S/cm}$). Segundo Wimmer (2007) e Shafaei; Rezaie Nikazar (2011), esse comportamento é esperado, pois o pH é responsável pela solubilidade dos hidróxidos metálicos, ocorre também à formação do gás hidrogênio e os íons hidroxila (OH^-), formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente e por consequência eleva-se a condutividade do meio. Desta forma, optou-se em dar continuidade ao estudo utilizando a condição experimental 3, que apresentou a melhor eficiência na remoção de poluentes, pH em meio ácido (5,0) e densidade de corrente alta (100 A/m^2), em todos os parâmetros analíticos.

Segundo Taufer, *et al.* (2017), quanto maior a densidade de corrente e a condutividade do meio, maior será a eficiência de remoção de fósforo, situações encontradas neste estudo. Isso ocorre devido a ação da EC, ou seja, ocorre a separação de partículas de sólidos suspensos, emulsões e coloides, usando os gases gerados pela eletrólise do próprio efluente, através da liberação dos íons de alumínio, agentes coagulantes que desestabilizam as partículas coloidais a partir do núcleo de hidróxidos metálicos, reação que ocorre no eletrodo de sacrifício – ânodo. Já no cátodo, ocorre a redução da água a gás hidrogênio que irá arrastar as partículas sólidas para a superfície, facilitando a remoção.

Segundo Holt *et al.*, (2002) e Moreira *et al.*, (2017), dentro de um processo de eletrolítico, poderão ocorrer os fenômenos de eletrosedimentação ou eletroflotação, e estão relacionados com a densidade de corrente. Tal fenômeno foi observado no decorrer de todos os experimentos, porém com maior intensidade nos experimentos 3 e 4. A eletroflotação consiste em um mecanismo que flota os poluentes para a superfície do reator, através da formação de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas pela eletrólise da água. Como já foi dito, o diferencial entre os fenômenos está na densidade de corrente empregada, que influenciara na remoção do poluente. Uma corrente elétrica de baixa intensidade, no caso deste estudo 80 A/m^2 , produzirá uma densidade baixa de bolhas de hidrogênio, conduzindo às

baixas condições ascendentes de fluxo, favorecendo assim o processo de sedimentação sobre a flotação. No momento, quando se eleva a corrente, acima de 80 A/m^2 , a densidade de bolhas aumenta resultando um fluxo ascendente maior, favorecendo remoção de poluentes por flotação, neste caso desejável e esperado do processo, devido a variável densidade de corrente elevada (100 A/m^2).

Benazzi (2013), descreve em seu experimento de eletrocoagulação de efluente de laticínios, que pHs muito elevados, em torno de 9 a 10, a tendência da formação de espécies solúveis de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$, esses tipos agentes (hidróxidos) não são responsáveis pela floculação, explicando a baixa eficiência de remoção de poluentes. Tal fenômeno poderá ser observado nos experimentos deste estudo, onde utilizou-se pH 9,0 e ocorreu menor percentual de remoção de poluentes, principalmente para os parâmetros de DQO e Sólidos Suspensos Totais. Já em meios com pH ácidos, segundo o mesmo autor, ocorre a formação do floco pela formação do agente coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, o qual apresenta uma elevada eficiência de remoção de poluentes pela coagulação, observado no experimento 3 deste estudo. Assim, pode-se dizer que tanto o pH quanto a condutividade interferem na eficiência do processo, sendo que a densidade de corrente e variável determinante para o processo de eletrocoagulação. Assim, o pH atua na formação do floco, através da geração dos hidróxidos, a condutividade facilita a transferência de elétrons no meio, quando mantida em torno de $300 \mu\text{Scm}^{-1}$, e a densidade de corrente responsável pela quantidade de agentes coagulantes. Desta forma, deverá haver um controle de ambas variáveis para eficiência do processo eletrolítico.

A Tabela 3 confirma que as melhores eficiências de remoção dos poluentes foram identificadas nos experimentos onde ocorreu a intensificação do processo de eletroflotação sobre a eletrosedimentação do material coagulado, sendo esse fenômeno observado visualmente no experimento. Essa situação também foi descrita por Valente et.al. (2015), ao analisar amostras da eletrocoagulação de efluentes de laticínios, encontrando resultados satisfatórios de remoção de DQO (57%) e turbidez (97%), sob condições de pH 5,0 e densidade de corrente $61,6 \text{ A/m}^2$, fixando o tempo do processo eletrolítico em 30 minutos.

Lopes (2013) e Ludwig (2015), aplicaram diferentes intensidades de corrente no processo de eletrocoagulação de águas residuais de laticínios e em tempos variados, identificando que quanto maior o tempo do processo eletrolítico (acima de 30 mim) e a aplicação de altas densidade de corrente, acima de 120 A/m^2 , não há uma eficiência de remoção de poluentes significativa ou superior aos resultados obtidos com densidade de corrente de 100 A/m^2 , além de elevar os custos do tratamento em função do maior consumo

de eletrodos e energia. Assim, definiu-se que o experimento 3 apresentou melhor eficiência na remoção de poluentes, sob a condição de pH ácido (5,0) e densidade de corrente de 100 A/m², sendo esta condição utilizada nas etapas subsequentes da pesquisa.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a eficiência de remoção de DQO, SST, turbidez, cor, óleos e graxas, fósforo e nitrogênio total estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise de Variância (ANOVA)

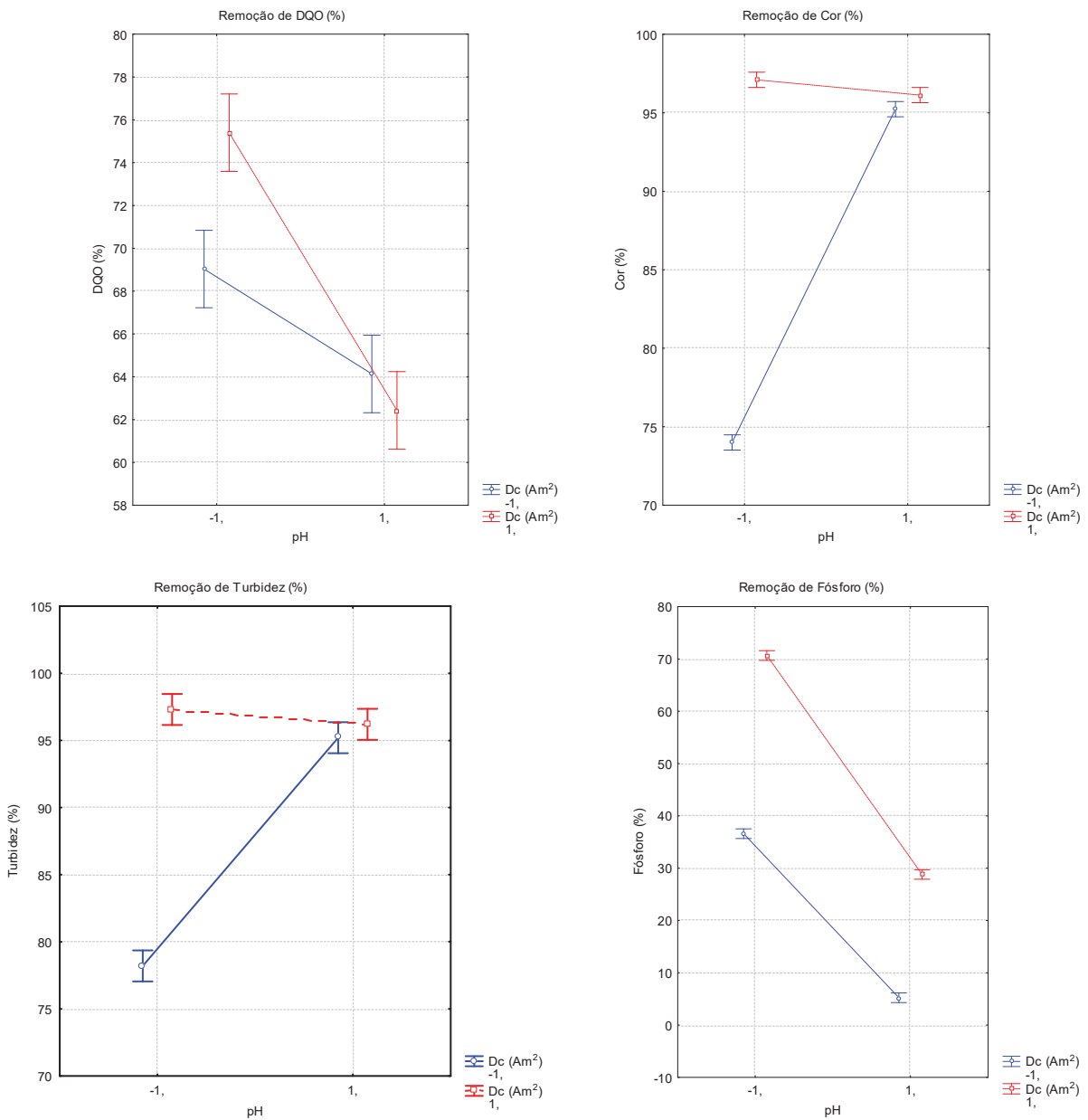
Parâmetros	Fator	SQ	GL	MQ	F	P
DQO	DC (A/m ²)	16,33	1	16,33	7,40	0,0145
	pH	239,41	1	239,41	108,46	0,0000
	Interação	48,80	1	48,80	22,11	0,0002
Cor	DC (A/m ²)	432,00	1	432,00	2750,013	0,0000
	pH	308,05	1	308,05	1961,08	0,0000
	Interação	369,63	1	369,63	2353,08	0,0000
Turbidez	DC (A/m ²)	303,01	1	303,01	339,92	0,0000
	pH	189,60	1	189,60	212,71	0,0000
	Interação	245,70	1	245,70	275,64	0,0000
Fósforo	DC (A/m ²)	2491,20	1	2491,20	4441,96	0,0000
	pH	4022,34	1	4022,34	7172,07	0,0000
	Interação	82,68	1	82,68	147,43	0,0000
Nitrogênio total	DC (A/m ²)	39,60	1	39,60	5,40	0,0330
	pH	752,08	1	752,08	102,61	0,0000
	Interação	96,33	1	96,33	13,14	0,0020
Sólidos Suspensos	DC (A/m ²)	301,00	1	301,00	587,63	0,0000
	pH	673,50	1	673,50	1314,86	0,0000
Totais	Interação	782,46	1	782,46	1527,59	0,0000

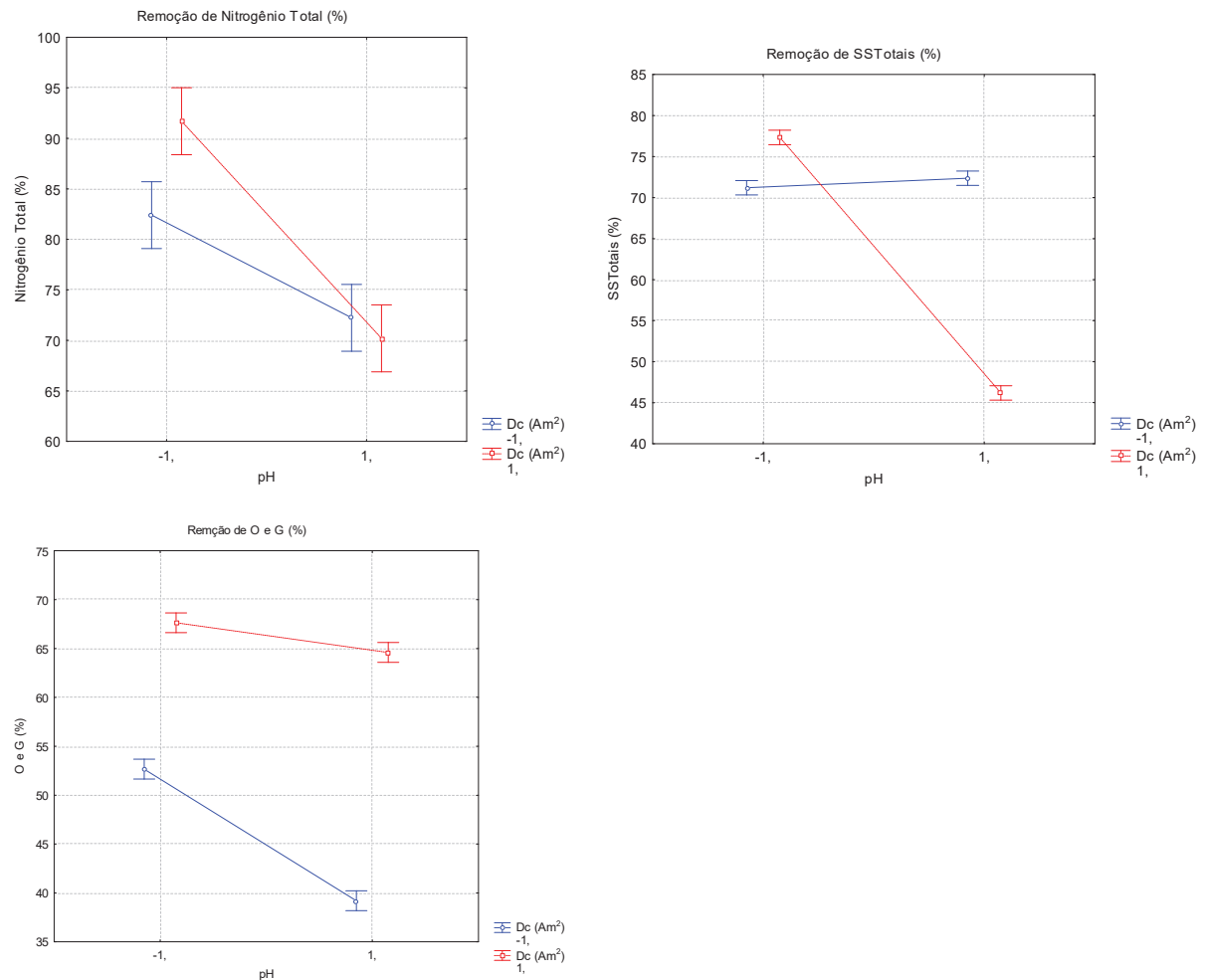
	DC (A/m ²)	1222,10	1	1222,10	1785,17	0,0000
Óleos e graxas	pH	204,18	1	204,18	298,26	0,0000
	Interação	81,64	1	81,64	119,25	0,0000

Fonte: (Autor, 2018)

A Figura 9 apresenta as interações entre as variáveis estudadas (DC e pH), referente ao percentual de remoção de DQO, SST, cor, turbidez, fósforo, nitrogênio total e óleos e graxas.

Figura 9 – Interações das variáveis DC e pH





Fonte: Autor (2018)

A análise de variância (ANOVA), representada na Tabela 4, demonstrou que houve interação significativa entre as variáveis para todos os parâmetros analisados. Já a análise da interação entre as variáveis em estudo, visualizado pela Figura 9, demonstra um efeito de deslocamento do nível positivo para a variável densidade de corrente e efeito negativo para variável pH, ou seja, densidade de corrente alta (100 A/m^2) e pH menor (5,0), levaram a maiores eficiências de remoção dos poluentes. Desta forma, há confirmação dos resultados referente ao percentual de remoção descritos na Tabela 4.

Durante a acidificação do meio (pH 5,0) antes de iniciar a eletrocoagulação, ocorreu a desnaturação da proteína majoritária, a caseína. Isso porque o ponto isoelétrico (cargas elétricas das moléculas de caseína se equivale), ocorre em pH 4,6 promovendo a desnaturação e precipitação do conteúdo proteico, que foi removido no processo de eletrocoagulação. Porém, sabe-se que após a desnaturação proteica em meio ácido do leite, ocorre a liberação do soro, uma matéria prima contendo sais minerais e proteínas globulares isoladas, β -

lactoglobulinas e α -lactoalbuminas. Essas proteínas são desnaturadas com temperaturas acima de 60°C, ou seja, permaneceram presentes no meio, mesmo após o processo eletrolítico, elevando assim a DOQ do meio. Para as análises de cor e turbidez, observa-se que a variável pH, não influenciou a remoção de poluentes, já a variável densidade de corrente foi responsável pela eficiência de remoção. Segundo Chen, (2004); Hu et al. (2005) e Taufer, *et al.* (2017), quanto maior a densidade de corrente menor será a influência do pH, isso porque há maior geração de agentes coagulantes, proporcionando à desestabilização das partículas suspensas e partículas coloidais pelos íons Al^{3+} e em seguida removidas por flotação, através do gás hidrogênio ($H_2(g)$). O fenômeno de eletroflotação tem o papel de auxiliar as partículas floculadas a flutuarem no tratamento de água.

4.2 PROCESSO ELETROLÍTICO – ELETROXIDAÇÃO (EO) E NANOFILTRAÇÃO

Após a determinação da melhor condição experimental, prosseguiu-se com processo de eletroxidação, com intuito de polir e complementar a remoção de poluentes não removidos no processo de eletrocoagulação e por fim, o processo de separação por membranas (PSM). A nanofiltração foi utilizada com o objetivo de reter sais minerais e partículas de baixo peso molecular, ou seja, partículas solúveis facilmente encontradas em águas residuais de laticínios, devido a característica da matéria prima processada, por exemplo a lactose. A Tabela 5, apresenta os resultados obtidos no estudo, com a média da concentração final de poluentes após o processo e a média da eficiência de remoção, aplicado aos três processos empregados: eletrocoagulação – EC, eletroxidação – EO e nanofiltração, respectivamente.

Tabela 5 – Eficiência de remoção pós tratamento eletrolítico e PSM

Análise	Tratamento	Média Exp.	<u>Eficiência (% remoção)</u>
			Média
Cor (Hazen)	EC	45,7±1,2	97,1±0,1
	EO	30,7±0,5	98,1±0,1
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
Turbidez (NTU)	EC	66,7±2,4	96±0,2
	EO	21±0,8	98,7±0,1
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
O e G (mg/L)	EC	0,23±0,2	67,6±1,3
	EO	0,21±0,1	71,1±0,7
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
DQO (mg/L)	EC	878,1±2,0	75,5±0,3
	EO	669,5±2,1	81,3±0,1
	Nano	44,2±0,7	98,8±0,2
Nitrogênio Total (mg/L)	EC	10,4±0,4	88,7±0,3
	EO	7,8±0,4	91,5±0,3
	Nano	0,4±0,6	95,7±6,2
SST (mg/L)	EC	1,083±0,3	73,9±1,8
	EO	0,52±0,1	87,1±0,4
	Nano	0,0±0,0	99,9±0,2

EC – Eletrocoagulação, EO – Eletroxidação, Nano – nanofiltração, O e G – óleo e graxas, SST – sólidos suspensos totais, DQO – demanda química de oxigênio. Média exp – resultados expressos como média das triplicatas, conforme concentração ± desvio padrão.

Fonte: Autor, (2017).

Após a realização do processo de eletrocoagulação, observou-se que a amostra apresentava certa turbidez, ou seja, havia a presença de partículas suspensas na água, com tamanhos variados, suspensões grosseiras e partículas coloidais (não sedimentáveis). As amostras utilizadas no processo eletrolítico foram armazenadas sob refrigeração (2 a 3 dias), para após prosseguir com a caracterização físico-química, observou-se odor característico de “leite azedo”. Isso pode ser explicado pelo fato de que havia presença de moléculas ou compostos voláteis na amostra, gerados por algum tipo de fermentação, ou seja, fermentação da lactose, ou até mesmo pela degradação das proteínas globulares isoladas, não removidas com a EC. O odor não foi identificado nas amostras que passaram pelo processo de

eletroxidação (EO). Desta forma, realizou-se análise no efluente sintético bruto, EC e EO, para definir a concentração deste carboidrato, resultados descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantificação de lactose no efluente sintético e no tratado

Processo	Concentração de lactose (mg/L)	Remoção (%)
Bruto	500	-
EC	300	40
EO	100	80
NANO	0,0	100

Legenda: Bruto – efluente sintético, EO – eletrocoagulação e EO – eletroxidação
Fonte: Autor (2018).

O fato de não identificar odor característico de leite fermentado, após alguns dias de refrigeração da amostra, na eletroxidação (EO), pode ser explicado que o processo removeu em maior quantidade a lactose, obtendo uma eficiência de remoção de 80%, comparando com a eletrocoagulação (EC) onde apresentou uma remoção de 40%, conforme descrito na Tabela 5. Assim, não ocorreu a fermentação deste tipo de carboidrato nas amostras de EO, e por consequência, não houve a formação dos compostos voláteis geradores de odor indesejado. A amostra apresentou certo grau de turbidez, porém com menos intensidade comparando com a eletrocoagulação, como pode ser observado através da Figura 8. Isso significa que houve remoção quase que total das partículas coloidais.

Figura 8 – Processos eletrolíticos



Fonte: Autor (2017).

Segundo Benazzi (2013) e Tchamango *et al.* (2010) os compostos orgânicos dissolvidos, apresentam maiores dificuldades na remoção por processos que empregam a coagulação como forma de separação. No caso do efluente bruto de laticínios, a baixa

remoção de DQO pode estar vinculada a presença de lactose, um carboidrato com elevada solubilidade em água e também as proteínas globulares isoladas. Chen, (2004) e Hu et al., (2005) dizem que a DQO – Demanda química de oxigênio, turbidez e cor estão associadas à concentração de material suspenso e coloidal. Esse material, foi removido consideravelmente durante o processo de eletrocoagulação (EC), pois ocorreu a desestabilização das partículas suspensas e partículas coloidais, através da liberação dos íons Al^{3+} e em seguida removidas por flotação, através das bolhas do gás hidrogênio. Isso confirma que o fenômeno de eletroflotação tem o papel de auxiliar as partículas floculadas a flatarem no tratamento de água residuais, tal situação também foi observado por Carpes (2017), quando estudou o comportamento do processo de remoção de poluentes por eletroflotação em água de processamento de maçãs.

Os resultados obtidos no processo de eletrocoagulação foram eficientes na remoção de poluentes, para as variáveis em estudo pH (5,0) e densidade de corrente ($100A/m^2$) e no processo de eletroxidação, os resultados foram semelhantes a eletrocoagulação. Desta forma, não se justifica a utilização da eletroxidação como etapa complementar da eletrocoagulação para tratamento de águas residuais com intuito de remoção de carga orgânica, porém, segundo Carpes (2017) e Morais (2017), a eletroxidação poderá ser utilizada como etapa preliminar ao processo de separação por membrana, ou seja, esse processo minimiza os impactos da incrustação dos poros da membrana de nanofiltração, prolongando o tempo de filtração.

O processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, foi a última etapa do processo associativo e a partir desta, consegue-se determinar o grau de potabilidade do permeado obtido e definir o destino industrial para reúso. A amostra apresentou características físicas visuais de limpidez e sem odor, conforme visualizado na Figura 9 – Processo de Separação por membranas – nanofiltração.

Figura 9 – PSM (Nanofiltração)



Fonte: Autor (2018)

Realizando uma análise da Figura 9, referente ao comportamento das interações entre as variáveis para os parâmetros DQO e Nitrogênio total, observa-se que o comportamento foi semelhante. A Tabela 5 – Eficiência de remoção pós tratamento eletrolítico e PSM, confirma tais informações relacionadas as interações entre as variáveis estudadas, onde traz percentuais de remoção utilizando a nanofiltração de 95,7% do nitrogênio total e a DQO de 98,8%. Desta forma, pode-se afirmar que pode haver relação da DQO com material proteico. Segundo Chen *et. al.*, (2000); Tchamango *et.al.*, (2010); Benazzi, (2013) à presença de compostos orgânicos dissolvidos, apresentam dificuldades de remoção por processos que empregam a coagulação como forma de separação, tais como a lactose, característica de efluentes de laticínios.

A Tabela 7 – Relatório de Ensaio (151/2018 A – Permeado da nanofiltração), apresenta os resultados complementares de potabilidade do permeado. Os resultados analíticos dos ensaios realizados estão de acordo com o VMP (valor máximo permitido) estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde.

Tabela 7 – Relatório de Ensaio (151/2018 A– Permeado da nanofiltração)

Análise	Resultado	VMP
pH	7,5	6,0 – 9,5
Condutividade	66 µS/cm	-
Turbidez	<1,0	0,5* uT
		Unidade (mg/L)
Cloreto	9,9	250
Dureza	8,6	500
Sódio	16	200
Potássio	19	500
Ferro	0,01	0,3
Alumínio	ND	0,2
Manganês	ND	0,1
Cobre	ND	2,0
Zinco	0,005	5,0
Cloro residual livre	ND	0,5-2,0
Cádmio	ND	0,005
Chumbo	ND	0,01
Nitritos	<0,06	1,0
Matéria Orgânica	1,51	2,0
Alcalinidade Total	<8,7	250
DBO	23,6	-
DQO	69,2	-
Nitrogênio amoniacal	0,9	-
Fósforo	0,1	-
Sólidos Suspensos Totais	6	-
Sólidos Dissolvidos	75	-
Odor	Ausência	-

Análises microbiológicas

Bactérias heterotróficas	4,5 x10 ²	500 UFC/mL
Coliformes totais	Presença	Ausência em 100 mL
Escherichia coli	Ausência	Ausência em 100 mL

Legenda: ND – não detectado; VMP – valor máximo permitido, conforme Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde; 0,5uT – referente a filtração rápida

Fonte: Autor (2018).

Com base na Anexo XX da Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde e na Portaria 2914/11 – MS Anexo I, para ser considerada água potável, a mesma deverá estar em conformidade com padrões microbiológicos, dispostos em seus anexos. Desta forma, conforme resultados microbiológicos descritos na Tabela 8 – Relatório de Ensaio, observa-se inconformidade em relação a análise de Coliformes totais, ou seja, segundo legislação vigente esta análise para ser considerada dentro da conformidade, o resultado deveria ser negativo, ausente em 100 mL, isso pode ser ter ocorrido por uma contaminação externa, já que não foi detectado contaminação por Coliformes fecais. Desta forma, a presença de Coliformes totais detectada no relatório de ensaio, poderá ser explicada por uma possível contaminação do recipiente de coleta de amostra ou na tubulação de saída do permeado, porém não caracterizando falha do processo de filtração e/ou eletrolítico. Isso porque, processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, retém material com moléculas de massa molar média 200 Da (Dalton), aplicado para purificação de enzimas, por exemplo. Através do diâmetro dos poros deste tipo de membrana, impossibilita a passagem de células bacterianas, que apresentam dimensões superiores a essa porosidade. E também, o próprio tratamento eletrooxidativo, atua como agente antimicrobiano,

Segundo estudo realizado por Boudjema e colaboradores (2014), que investigou a viabilidade do tratamento eletrolítico, com eletrodos de alumínio, para descontaminação de água superficial com alta carga orgânica e microrganismos (bactérias e fungos). O estudo apresentou remoção significativa da carga microbiológica, onde removeu 99,0% dos coliformes fecais e *Escherichia coli*. No que se refere à remoção de fungos, obtiveram 100% de eficiência na remoção, na condição 10 minutos de EC e corrente de 3,0 A, ou seja, o próprio processo de eletrocoagulação apresenta eficácia na destruição de microrganismos, pois compromete a estabilidade da membrana citoplasmática da célula microbiana.

O Relatório de Ensaio (151/2018 A– Permeado da nanofiltração), descrito na Tabela 8, apresenta a análise microbiológica de bactérias heterotróficas. Esse tipo de microrganismo utiliza-se carbono orgânico como fonte de nutrientes, e assim, fornece informações sobre a qualidade bacteriológica da água de uma forma ampla. Desta forma, tanto bactérias de origem

fecal, componentes da flora natural da água ou resultantes da formação de biofilmes no sistema de distribuição, são parâmetros de qualidade de potabilidade de águas. Neste estudo, por se tratar de um processo de filtração rápido, 30 minutos de nanofiltração, o valor máximo permitido segundo legislação é de 0,5 uT, sendo que o resultado encontrado foi de menor que 0,5 uT, ou seja, apresenta-se dentro do limite máximo determinado pela legislação vigente e a contagem encontrada foi de $4,5 \cdot 10^2$ UFC/mL, sendo que o limite máximo determinado pela legislação vigente seria de 500 UFC/mL, ou seja, está dentro dos padrões de potabilidade exigidos pela Portaria de Consolidação N° 05 de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde.

Os limites de DQO e DBO para a Classe I (alimentação de caldeiras), conforme manual de conservação e reúso de água para a indústria (FIESP, 2005) e a norma ABNT 13.969/97, deverão ser menores que 5,0 mg/L e 10 mg/L respectivamente. Os resultados obtidos para estes parâmetros estão acima do limite máximo recomendado para esta classe, sendo estes 69 mg/L (DQO) e 23 mg/L (DBO). Os resultados dos demais ensaios analíticos, apresentaram-se dentro dos padrões de potabilidade determinados pelas legislações vigentes, conforme demonstrados na Tabela 8.

A Tabela 8 apresenta os padrões de qualidade recomendado para água de resfriamento e geração de vapor, segundo recomendações da Federação das Indústrias do Estado de São Paulo – FIESP e os resultados de algumas análises realizadas para este estudo.

Tabela 8 – Padrão de qualidade para água dos sistemas resfriamento e geração de vapor

Parâmetro (mg/L)	Resultados determinados pela FIESP				Análise deste Estudo
	Gerador de vapor				
	Água resfriada	Caldeira de baixa pressão (<10 bar)	Caldeira de média pressão (10 a 50 bar)	Caldeira de alta pressão (>50 bar)	Resultados do estudo
Cloretos	500	-	-	-	9,9
Sólido dissolvidos totais	500	700	500	200	75
Dureza	650	350	1,0	0,07	8,6
Alcalinidade	350	350	100	40	66
					($\mu\text{S/cm}$)
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0	7,5
DQO	75	5,0	5,0	1,0	69,2
Sólidos suspensos totais	100	10	5,0	0,5	6,0
Turbidez	50	-	-	-	<1,0
DBO	25	-	-	-	23,6
Compostos orgânicos	1,0	1,0	1,0	0,5	1,51
Nitrogênio amoniacal	1,0	0,1	0,1	0,1	0,9
Fósforo	4,0	-	-	-	0,1
Sílica	50	30	10	0,7	-
Alumínio	0,1	5,0	0,1	0,01	ND
Cálcio	50	-	0,4	0,01	-
Magnésio	0,5	-	0,25	0,01	ND
Bicarbonato	24	170	120	48	-
Sulfato	200	-	-	-	-
Cobre	-	0,5	0,05	0,05	ND
Zinco	-	-	0,01	0,01	0,005
Substâncias extraídas em tetracloreto de carbono	-	1,0	1,0	0,5	-
Sulfeto de hidrogênio	-	-	-	-	-
Oxigênio dissolvido	-	2,5	0,007	0,0007	-

Legenda: Resultados expressos em mg/L, exceto para pH e Turbidez-que são expressos em unidades e uT, respectivamente, ND (não detectado).

Fonte: Adaptado pelo Autor, (2018).

Desta forma, esta água poderá ser classificada, conforme legislação vigente, como Classe de reúso IV, podendo ser utilizada na indústria para alimentação de torres de resfriamento, uma vez que a concentração limite de DQO é de 75 mg/L.

4.3 CUSTOS DO PROCESSO

Para este estudo realizou-se um levantamento do consumo de energia elétrica para os processos eletrolíticos – eletrocoagulação (EC) e eletroxidação (EO), os quais estão descritos na Tabela 9.

Neste estudo foi realizado apenas um levantamento de consumo e custo de energia elétrica, não foi realizado medição de consumo de eletrodos. Os resultados referentes ao consumo de energia, estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Consumo de energia elétrica nos processos eletrolíticos

Processo	Corrente (A)	Tensão (V)	C_{energia} kWh/m³	Custo R\$/m³
E. C.	0,6	19,2	2,8	1,43
E. O	0,5	11,6	1,4	0,73
NF	-	-	1,2	0,61
Total	-	-	5,4	2,77

Legenda: EC – eletrocoagulação, EO – eletroxidação; NF – nanofiltração; C_{energia} – consumo de energia; Custo final de energia elétrica.

Fonte: Autor, (2018).

O custo final de energia elétrica do sistema associativo eletrolítico (EC+EO+NF), foi de R\$/m³ 2,77 e consumo de energia elétrica de 5,4 kWh/m³, podem ser considerados relativamente baixos, quando comparado com Ceni (2017) e Lopes (2014), que obtiveram valores de R\$ 7,01/m³ e R\$ 1,33 respectivamente, utilizando o processo de eletrocoagulação para tratamento de águas residuais de laticínios. Já Geraldino (2014), estudou a eletrofloculação em modo batelada para o tratamento de efluente de laticínios, obtendo custos de energia elétrica de R\$ 1,60/m³. O custo de energia elétrica deste estudo, apresenta-se semelhante aos valores encontrado pelos autores. Se levarmos em conta o custo apenas do sistema de EC, o custo total reduz para R\$ 1,43/m³. Desta forma, viabilizaria ainda mais a aplicação deste sistema, uma vez que a EO demonstrou uma prática de polimento do sistema EC apenas, não apresentando variações significativas na eficiência de remoção, seguido da aplicação do permeado da nanofiltração para reúso industrial.

Sabe-se que, elevando a densidade de corrente eleva-se os custos de operação, porém, não se obtém a mesma eficiência na remoção de poluentes. Tal situação pode ser observada por Ceni (2017), que utilizou uma intensidade corrente de 2 A e tempo de operação de 30min, obtendo eficiência na remoção inferior a este estudo. Por exemplo, Ceni (2017)

obteve um percentual de remoção de 60% de DQO; 90% de cor e turbidez utilizando a eletrocoagulação, sendo que neste estudo com o mesmo processo eletrolítico obteve-se resultados superiores, tais como, 70% para DQO; 98% para cor e turbidez, utilizando uma intensidade de corrente de 0,6 A e tempo de tratamento de 30min.

Comparando com o custo de um tratamento convencional, estipulado por Siagle (2013), que obteve-se um custo de R\$0,7/m³ com tratamento associativo proposto por este estudo com custo final de R\$ 2,77/m³, o tratamento convencional apresenta valores menores, levando em conta apenas a utilização de produtos químicos. Entretanto, o sistema é mais lento (necessitando de dias para um tratamento eficiente), mais operadores, sendo que o tratamento associativo consegue efeitos de remoção semelhante e até superiores em menos tempo, além de espaços físicos menores, investimentos inferiores e menor mão de obra para operação do sistema, devido a facilidade de operação.

Desta forma, o processo associativo mostrou-se eficiente no quesito remoção de poluentes, justificando-se os custos pela ação eficaz e aplicabilidade industrial, demonstrando-se como um tratamento cujo objetivo é a sustentabilidade hídrica. Assim, compensaria a utilização deste tipo de processo, vindo como substituto aos tratamentos convencionais de efluentes.

5 CONCLUSÃO

Através da análise das variáveis em estudo, densidade de corrente e pH e tendo como resposta à eficiência na remoção de DQO, cor, turbidez, sólidos solúveis totais, nitrogênio total e fósforo, conclui-se que a melhor condição experimental para este estudo é a densidade de corrente de 100 A/m² e o pH 5,0.

O processo de eletrocoagulação se mostrou eficiente no quesito remoção de poluentes, obtendo eficiência de remoção semelhante ao tratamento convencional de laticínios. O processo removeu significativamente os compostos orgânicos flocculáveis, ou seja, o tratamento eletrolítico apresentou uma eficiência de remoção 75,5%. A remoção dos poluentes foi complementada mediante o emprego de sistemas de eletroxidação, onde elevou-se o percentual de remoção para 81,3% referente aos parâmetros da demanda química de oxigênio – DQO.

O tratamento por eletroxidação, no quesito eficiência de remoção de poluentes, em algumas análises não apresentou grandes variações comparando com a eletrocoagulação, apresentando percentuais de eficiência próximos, tais como, cor (97% e 98%), turbidez (96% e 98%) e óleos e graxas (67% e 71%), respectivamente. Porém, houve remoção superior nas demais análises, sendo assim, é um tratamento complementar e eficiente.

A aplicação do processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, se mostrou eficiente e útil para o polimento dos tratamentos eletrolíticos. Obtendo resultados próximos aos parâmetros de potabilidade de água, com percentual de 98,8% de remoção para DQO. Os processos associativos, poderão ser utilizados como substituto aos tratamentos convencionais, sem elevar os custos de operação, relacionado ao consumo de energia elétrica e com qualidade para reúso industrial.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Aplicar as condições experimentais em efluente real;
- Avaliar o material retido na membrana e realizar análise de MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura e DSC - Calorímetro Diferencial de Varredura.
- Associar a reação de fenton a eletrocoagulação para oxidação de compostos orgânicos;
- Estudar a remoção dos compostos nitrogenados (NH₄⁺) por EC e EO;
Associar o processo de adsorção e eletroxidação para efluente de laticínios.

REFERÊNCIAS

- ADIN, A., BEN-SASSON M., LIN Y.M. Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary- ffluent. *Separation and Purification Technology* 82 (2011) 63–70. Jerusalem, Rehovot 76100, Israel, August 2011.
- ADHOUM N., MONSER L., BELLAKHAL N., BELGAID E.J., Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater*, v. 112, 2004.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. 21. ed. New York. McGraw Hill, 2005.
- ANTUNES, Veridiana de Carvalho. Uso de microfiltração para melhoria da qualidade e extensão da vida de prateleira de leite pasteurizado. *Braz. J. Food Technol.* Campinas, v. 17, n. 1, p. 75-86, jan./mar. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13.969/97: Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final de efluentes líquidos – Projeto, construção e operação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- AVSAR, Y., KURT, U e GONULLU, T. **Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater**. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 340-345. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 24 ago. 2016.
- BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, 2 ed., John Wiley& Sons, 2004.
- BAZRAFSHAN, E.; MOEIN, H.; MOSTAFAPOUR, F. K.; NAKHAIE, S. Application of Electrocoagulation Process for Dairy Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry**, vol. 2013, 8p, 2013.
- BIXIO, D.; THOEYE, C.; KONING J. de; JOKSIMOVIC, D.; SVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T.; “Wasterwater reuse in Europe”. *Desalination*, 187, pp. 89–101, 2006.
- BOUDJEMA, N.; DROUCHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 1564-570, 2014.
- BRASIL. **Lei Federal nº9433/97, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília, DF, 1997.
- BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH. **Resolução nº 48, de 21 de março de 2005**. Estabelece critérios gerais para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos. Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária E Abastecimento - Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº. 62, de 26 de Agosto de 2003. Oficializar os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. Brasília – DF, 2003. Disponível em: < http://www.a3q.com.br/dmdocuments/Instru_Normativa_62.pdf > . Acesso em: 05 de março de 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF, 2011b. Disponível em: <http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/portaria-ms-2914.pdf> . Acesso em: 07 de outubro de 2015.

BRASIL. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Ministério da Saúde. Portaria de consolidação Nº 5, de 03 de outubro de 2017. Brasília – DF. Disponível em: < http://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe_eletronico/2017/iels.out.17/Iels194/U_PRC-MS-GM-5_280917.pdf > . Acesso em: 07 de janeiro de 2018.

BRIÃO, Edesnei Barbosa. **Eletrocoagulação seguida de ultrafiltração para pós-tratamento de esgoto para reuso urbano não potável**. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo -RS, 2015.

BRIÃO, Vandrê Barbosa. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. Braz. J. Food Technol. Campinas, v. 15, n. 4, p. 352-362, out./dez. 2012.

BENAZZI, L. B. **Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios**. 2013. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2013.

CARPES, M.V. **Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçãs**. 2017. 136p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Paso Fundo, Brasil.

CENI, G. **Estudo da eletrocoagulação aplicada associativamente com peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes líquidos de laticínios**. 2017. 84f. Tese. Programa de pós-graduação em engenharia de alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – RS, Erechim, 2017.

CENI, G et al. Eletrofloculação, empregando eletrodos de ferro, para o tratamento de efluentes líquidos de laticínios. **Congresso brasileiro de engenharia química e iniciação científica**. Campinas – SP, julho 2015.

CHEN, X.; DENG, H. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. **Desalination**, v.300, p. 51-57. 2012.

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

CICHELLO GCV, RIBEIRO R, TOMMASO G. **Caracterização e Cinética do Tratamento Anaeróbio de Efluentes de Laticínios**. UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde 2013;15(1):27-40.

CORDIS - Community Research and Development Information Service. Comissão Europeia. <http://cordis.europa.eu/result/rcn/156149_en.html>. Acesso em: 20/10/2016.

DELAIRE, Caroline, et al. Bacteria attenuation by iron electrocoagulation governed by interactions between bacterial phosphate groups and Fe(III) precipitates. **Water Research**, California - United States, 103 (2016) 74e82, July 2016.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 82p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.

FIESP/SESI/SENAI/IRS. **Conservação e reuso da água em edificações**. São Paulo: Prol Editora Gráfica, 2005.

FIESP/CIESP/SP. **Federação e centro das indústrias do estado de São Paulo**. São Paulo. Vol 1.

FOMENTINI, D. F. **Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários**. 2012. 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Agricultura), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, 2012.

GERALDINO, L.C.H. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente da indústria de laticínio. (Dissertação de Mestre). Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB. 2014, 25p.

HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação por Membranas**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

HEMKEMEIER, M. **Estudo do Tratamento Eletrolítico Aplicado a Efluente Líquido de Abatedouro Avícola**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2001.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. **Revista Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13. 2003.

HOLT, P. K. *et al.* **A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation**. *Colloids and Surfaces A* 211 (2002) 233-248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 22 setembro 2016.

IBGE/DPE/COAGRO. IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agrope>

cuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couroovos_201504_publ_completa.pdf. Acesso em maio de 2016.

KOREN, J.P.F. & SYVERSEN, U. State of art electroflocculation. **Filtration & Separation**, v32, p153 – 156. 1995.

KUMAR, P. R. *et al.* **Removal of arsenic from water by electrocoagulation**. Chemosphere 55 (2004) 1245-1252. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 29 junho 2016.

KUMAR, P. R. *et al.* **Removal of arsenic from water by electrocoagulation**. Chemosphere 55 (2004) 1245-1252. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 29 junho 2016.

LUU, T. L.; KIM, J.; YOON; J. Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 400-404, 2015.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reuso de água**. Barueri, SP: Manole, 2003. 588p.

MANSOUR, L.B.; CHALBI, S.; KESENTINI, I. Experimental Study of Hydrodynamic and Bubble size Distributions in Electroflotation Process. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 14, p. 253-237. 2007.

MAUBOIS, J. L. Membrane microfiltration: a tool for a new approach in dairy technology. **Australian Journal of Dairy Technology**, North Melbourne, v. 57, n. 2, p. 92-96, 2002.

MESQUITA, Alan Andrade; REIS, Eduardo Mitke Brandão; DEMEU, Fabiana Alves. A aplicação de ocitocina na melhoria da produção de leite de vacas da raça holandesa. **Revista Sodebras** [on line], v. 11, n. 126, Jun/2016, p. 104-106, ISSN 1809-3957. Disponível em: <<http://www.sodebras.com.br/edicoes/N126.pdf>>. Acesso em 10 maio 2016.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse**. 4 ed. New York: McGraw Hill, 2003.

MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.P., COCKE D.L., **Electrocoagulation (EC) science and applications**, J. Hazard. Mater. v. 84, 2001.

MORAIS, R. **Tratamento de águas residuais da suinocultura por técnicas de eletrocoagulação e eletro-oxidação**. 2017. 120f. Tese. Programa de pós-graduação em engenharia de alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – RS, Erechim, 2017.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. **Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters**. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

MOOK, W.T.; AROUA, M. K.; ISSABAYEVA, G. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 36-46, 2014.

PANIZZA, M. *et al.* **Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area.** *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 336-339. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 22 setembro 2016.

PEPPIN, S. L.; ELLIOT, J. A. W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 92, n. 1-3, p. 1-72, 2001. [http:// dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00029-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00029-4)

RAJKUMAR, D. e PALANIVELU, K. **Electrochemical treatment of industrial wastewater.** *Journal of Hazardous Materials B113* (2004) 123-129. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 20 julho 2017.

SANTOS, M. R. G. *et al.* **The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater.** *Chemosphere* xxx (2006) xxx-xxx. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 mai. 2016.

SANTOS, Araújo dos; KUEM, Lucas. **Tratamento de Efluentes de Laticínios em Reator Anaeróbico Compartmentado.** 2016. 70 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo – SP, Pirassununga, 2016.

SKRZYPEK, M.; BURGER, M. Isoflux[®] ceramic membranes: practical experiences in dairy industry. *Desalination*, Philadelphia, v. 250, n. 3, p. 1095-1100, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.116>

SHAFAEI, S.; REZAIE, M.; NIKAZAR, M. Evaluation of Mn²⁺ and Co²⁺ removal by electrocoagulation: A case study. *Chemical Engineering and Processing*, v.50, p. 1115-1121, 2011.

SHEN, Z. M. *et al.* **Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater.** *Journal of Hazardous Materials B131* (2006) 90-97. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 setembro 2016.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J. e EDYVEAN, R. G. J. **Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation.** *Desalination* 164 (2004) 249-259. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 24 jun. 2016.

RIBEIRO, Heraldo Baialardi; Beatriz Chinato Begnini. PLANO PARA REDUÇÃO DE CARGA POLUIDORA EM INDÚSTRIA DE LACTICÍNIOS. *Saúde e meio Ambiente*, v. 3, n. 1, p. 19-30, jan./jun. 2014.

RIBEIRO, M.L; De LUCAS, S.J. Tratamiento de agua por filtración de membrana. In. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS, Lima, *p.1-14*, 1998.

RUBIM, C. Tratamento de águas e afluentes. *Revista TAE – especializada em tratamento de águas e afluentes – Meio Filtrante*. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=5080>>. Acesso em: 19 setembro 2016.

TAUFER, G.; HORN, B. C.; STÜLP, S.; HILGEMANN, M. Uso de Ferramentas Quimiométricas para Otimização do Processo de Remoção de Fósforo por Eletrocoagulação. Universidade do Vale do Taquari, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. *Rev. Virtual Química*. 2017; 9 (4), 1734-1746.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2ª Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, 220p.

VALENTE, G.F.S.; MANDONÇA, R.C.S.; PEREIRA, J.A.M.; FELIX, L.B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry. Part I: Iron electrodes. *Journal of Environmental Science and Health B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2015.

WILL, I. B. S. **Tratamento de efluentes da indústria de laticínios utilizando o processo eletrolítico**. 1999. 149p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.

WILLERS, C.D.; FERRAZ, S.P.; CARVALHO, L.S. et al. Determination of indirect water consumption and suggestions for cleaner production initiatives for the milk-producing sector in a Brazilian middle-sized dairy farming. *J. Clean Prod.*, v.72, p.146-152, 2014.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2007.

WHO – World Health Organization. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series. 778. Geneva: World Health and Organization, p 74, 1989.

APÊNDICE A – Artigo científico

Processos eletrolíticos e de nanofiltração para produção de água de reuso a partir de efluentes de laticínios

Bruno Alves Nadal, Marcelo Hemkemeier, Vandrê Barbosa Brião

Introdução

A indústria de laticínios é considerada uma das principais geradoras de efluentes, devido ao grande volume de água necessário para produção de produtos lácteos, água é utilizada em todos processos, incluindo a limpeza de pisos, equipamentos, sanitização, aquecimento, refrigeração entre outros. Segundo Willers *et al.*, (2014), estima-se que, para cada litro de leite processado, utiliza-se até três vezes deste volume em água. As águas residuais apresentam elevada demanda química de oxigênio, DQO em torno de 7000 mg/L, devido à grande quantidade de lipídios, proteínas e carboidratos como a lactose, que proporciona ao efluente bruto uma rápida alteração do pH devido à fermentação láctica, dificultando a execução do sistema de tratamento convencional. Desta forma, quando o efluente é lançado em corpos hídricos sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido e colocam em risco todo o ecossistema do meio. (BAZRAFESHAN, 2013; RIBEIRO, 2014).

Segundo Giordano (2011), os tratamentos convencionais de efluentes realizado pela indústria de laticínios, compreende processos físico-químico e biológico. As técnicas físico-químicas são capazes de remover a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal e reduzir ou eliminar a presença de microrganismos. Já as biológicas removem a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, através da transformação desta em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos) ou gases (MOLLAH, 2004). Esses processos apresentam como principais desvantagens os custos de investimentos e operação (energia requerida, produtos químicos, mão-de-obra, manutenção, controle analítico e geração de resíduos), área disponível para a implantação das estações de tratamento, proximidade de residências, direção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e controle operacional. Os tratamentos de efluentes convencionais tem como objetivo atender aos padrões de lançamento, não apresentando soluções sustentáveis, como o reuso e a reduzindo assim os custos com abastecimento de água (ADHOUM *et al.*, 2004; CENI, 2015; CHEN, 2012; WILLERS *et al.*, 2014).

Realizar um tratamento eficaz das águas geradas na indústria de laticínios, ao ponto que conseguisse chegar a água com características de potabilidade, é uma alternativa emergente para realidade industrial. Desta forma, a utilização dos processos eletrolíticos associados aos processos de separação por membranas, utilizando a nanofiltração, é uma alternativa sustentável aplicável e que poderão suprir tais necessidades industriais, gerando água com potabilidade suficiente para reutilizar na indústria de laticínios. Esse tipo de tratamento não convencional, dispensa a utilização de produtos químicos, proporcionando redução de custos para indústria, necessita de espaços físicos menores, comparando com o dimensionamento de estações de tratamento de efluentes convencionais e o tempo de tratamento, que poderá ser realizado em menos de 60 minutos (MANCUSO e SANTOS, 2003; WIMMER, 2007).

Os processos eletrolíticos, consistem na coagulação e flotação na matéria orgânica, com ajuda da energia elétrica conduzida por eletrodos, gerando assim agentes coagulantes (KOREN e SYVERSEN, 1995). O processo de separação por membranas, utilizando a nanofiltração, poderá obter um permeado com qualidade suficiente para reúso industrial, pois atua como meio de filtração e purificação do eletrólito, material coagulado e flotado pela eletrolise da água (DELAIRE, 2016; (KOREN e SYVERSEN, 1995; HABERT et al., 2006; BRIÃO, 2015). Através da sinergia desses processos, há potencial de um permeado (efluente tratado) com características suficientes para reúso industrial e possivelmente para a reutilização no próprio processo produtivo (VALENTE, 2015; DELAIRE, 2016). O efluente tratado com intuito de obtenção de água de reúso utilizando as técnicas convencionais, não apresentam características físico-químicas e microbiológicas suficientes para garantir a qualidade da água, porém através dos tratamentos avançados de águas residuais pode-se diferenciar essa caracterização (MOLLAH, 2004).

O ramo agroindustrial possui potencial para reúso de efluente e isto é uma necessidade das indústrias brasileiras, no entanto esta prática ainda é restrita as indústrias de grande porte. Assim, através deste estudo, pretende-se mudar este fato e tornar o processo associativo acessível a todas as realidades industriais (WIMMER, 2007; DELAIRE, 2016). Desta forma, o objetivo geral do projeto é propor um processo de tratamento de águas residuais de laticínios para fins de reúso, através da sinergia da técnica de eletrocoagulação e separação por membranas, visando a sustentabilidade hídrica.

Metodologia

Para o desenvolvimento desta pesquisa, seguiu-se as seguintes etapas:

- Etapa 1: Desenvolvimento do efluente sintético e determinação das características físico-químicas;
- Etapa 2: Determinação das condições para tratamento avançado e eletrocoagulação (EC);
- Etapa 4: Tratamento Eletrolítico de Eletroxidação (EO);
- Etapa 5: Processo de Separação por Membrana (PSM) – Nanofiltração.

A Etapa 1, realizou-se o desenvolvimento do efluente sintético, tendo como intuito a minimização dos efeitos das variações das características físico-químicas e microbiológicas, que o efluente real apresenta. Desta forma, as amostras são provenientes a partir da formulação e desenvolvimento de um efluente sintético, determinado por Santos, (2016); Ludwig (2015) e complementadas no decorrer do desenvolvimento do efluente, conforme as características físico-químicas desejadas e inerentes a pesquisa. A formulação apresenta-se descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação do efluente sintético de laticínio

Ingredientes	Quantidades	Percentual (%)
Água	1 L	-
Leite em pó integral	2,0 g	0,2
Creme de leite integral	1,0 g	0,1

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

A Etapa 2, realizou-se a definição da melhor condição experimental. As variáveis independentes para o estudo foram: pH e densidade de corrente. Já as variáveis tempo de tratamento, temperatura e tipos de eletrodos, foram fixadas em 30 min, 22°C e aço carbono/alumínio (eletrocoagulação) e óxido rutênio (eletroxidação), respectivamente. Realizou-se a caracterização físico-químicas para cada condição estabelecida, os experimentos foram realizados em triplicata, demonstrado no Tabela 2.

Tabela 2 – Estudo das condições entre as variáveis pH e densidade de corrente

Ph	Densidade de corrente (A/m ²)	Análises
5	80	DQO – demanda química de oxigênio, turbidez, cor, sólidos suspensos totais, nitrogênio total, óleos e graxas, fósforo total e matéria orgânica.
	90	
	100	
7	80	
	90	
	100	
9	80	
	90	
	100	

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Aplicou-se a eletrocoagulação para assim definir qual melhor condição para seguir com a pesquisa, referente a eficiência de remoção de poluentes. Utilizou-se uma fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044), para alimentação de energia elétrica. O reator envolvido no processo eletrolítico é composto por um béquer de vidro com capacidade de 2 litros. Na região central do béquer foi inserido os eletrodos (cátodo de área de $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$) de composição de ácido carbono e ânodo de alumínio (Al(s)) com área de $5,20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante de 10 mm. A alimentação de energia para os eletrodos é proveniente da fonte de corrente contínua com controle da voltagem em Amperes desejadas, determinada através da densidade de corrente (100 A/m^2) multiplicada pela área do eletrodo, desta forma obteve-se uma intensidade de corrente de 0,6 A. Após o término do tempo do processo de eletrocoagulação (30 minutos), faz-se a coleta de amostra.

O processo de eletroxidação, com objetivo de polimento da amostra, antes de iniciar a etapa final do processo de separação por membranas, utilizando a nanofiltração. Na eletroxidação, realizou-se o mesmo cálculo da eletrocoagulação, para encontrar a intensidade de corrente, área do eletrodo multiplicada pela densidade de corrente desejada (100 A/m^2), onde obteve uma corrente de 0,50A. O material utilizado como eletrodo ânodo no processo de eletroxidação foi de óxido de rutênio (liga de Ti/RuO₂(s)) com área de $4,47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. O eletrodo cátodo é de aço carbono com área

de $6,40 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, o espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). O tempo de processo foi de 30 minutos, a uma temperatura de $\pm 22^\circ\text{C}$.

E por fim, a Etapa 4 prosseguiu-se com a filtração por nanofiltração, utilizou uma pressão de 5 bar, um volume de amostra de 25 L e o tempo de processo foi de 25 minutos. Após iniciou-se a retrolavagem conforme metodologia determinada pelo fabricante, a caracterização físico-química foi determinada conforme metodologia proposta pela APHA (2005) e LANARA, (1981). Os parâmetros de qualidade do efluente tratado serão comparados com os parâmetros estabelecidos pela NBR 13969/97 e na referência de águas classe da FIESP (2005), também com os padrões sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA).

Resultados e Discussões

Na Etapa 1, o efluente utilizado para pesquisa foi desenvolvido sinteticamente e chegou-se a parâmetros físico-químicos próximo de um efluente bruto real, com característico de laticínios de processamento de produtos variados (queijos, iogurte, embalagem de leite). Conforme descrito por Cichello, (2013) e Silva (2011), o efluente bruto gerado por este tipo de laticínio apresenta parâmetros físico-químicos de DQO que variam de 2000-4000 mg/L, sólidos suspensos totais de 1000 a 3000 mg/L e gordura de 20 a 500 mg/L.

A Tabela 4, demonstra os resultados obtidos referentes a caracterização físico-química do efluente sintético e os resultados para as variáveis independentes em estudo.

Tabela 4 – Eficiência na remoção de poluentes conforme condição experimental

Parâmetros																
Condição Experimental		DQO		COR		Turbidez		Fósforo		NKT		SST		O e G		
EXP	DC (Am ²)	pH _{inicial}	(mg/L)	%	(Hazen)	%	(NTU)	%	(mg/L)	%	(mg/L)	%	(mg/L)	%	(mg/L)	%
Bruto			3584±2,0	-	1580±2,0	-	1677 ±2,0	-	0,53±0,2	-	93±1	-	4,0±1,2	-	0,7±1,0	-
1	80	5	1103,4± 2,0	69,1	396,7± 2,1	74,8	355±1,7	78,7	0,34± 0,06	37	18,48±0,79	80,2	1,17± 0,0014	70,7	0,33±2,0	52,8
2	80	9	1276±3,0	64,3	71,6± 0,5	95,4	71± 0,6	95,7	0,51±0,02	5,4	29,7±0,7	68,2	1,12± ,0005	72,0	0,43±2,1	38,6
3	100	5	878,1±1,5	75,5	46± 1,5	97,1	43±1,5	97,4	0,16±0,008	70,8	7,8± 0,0	91,6	0,92± 0,002	77,0	0,23±0,2	67,6
4	100	9	1333±5,0	62,7	58± 0,0	96,3	57± 0,5	96,6	0,39±0,01	27,4	28,6±3	69,5	1,085± 0,001	45,6	0,25±0,5	64,3
5	90	7	1078± 2,3	69,9	241± 2,1	84,7	289± 2,0	82,6	0,38±0,02	28,1	12,8± 2	86,2	0,97± 0,05	75,7	0,35±1,0	50,0
6	90	7	1077± 2,0	70,0	240± 1,8	84,8	290± 3,0	82,7	0,40±0,02	28,1	13± 2	86,0	0,96± 0,04	76,0	0,36±1,2	48,6
7	90	7	1071± 2,1	69,9	242± 2,0	84,6	289± 2,0	86,7	0,38±0,02	28,1	12,6± 2	86,4	0,95± 0,03	76,2	0,34±1,1	51,4

Legenda: Bruto – Caracterização físico-química do Efluente Sintético antes do tratamento, Exp – Experimento, Dc – Densidade de corrente elétrica, NKT – Nitrogênio Total por kjeldhal, SST – análise Sólidos Suspensos Totais e O e G – análise Óleos e Graxas. Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão.

Fonte: (Autor, 2017).

Com base nos resultados obtidos e demonstrados na Tabela 4, observa-se se que em algumas condições experimentais, tendo como variável densidade de corrente mais elevada (100 A/m^2), representadas pelos experimentos 3 e 4 respectivamente, os resultados foram semelhantes na eficiência da remoção de poluentes, tais como cor (97,1% e 96,3%), turbidez (97,4% e 96,6%) e óleos e graxas (67,6% e 64,3%). Analisando a variável pH, para os mesmos experimentos, não observou-se interferência referente a eficiência de remoção, isso porque, utilizando densidade de corrente maior há um favorecimento na formação dos coagulantes no meio, através da liberação dos íons de Al^{3+} (HOLT et al., 2005). Ao fim do processo de eletrocoagulação e eletroxidação, observou-se uma elevação do pH e da condutividade da amostra, $\text{pH}_{\text{final}}=7,5$ e condutividade $\text{final} 300,3 \mu\text{S/cm}$ (condutividade $_{\text{inicial}}=198 \mu\text{S/cm}$). Segundo Wimmer (2007) e Shafaei; Rezaie Nikazar (2011), esse comportamento é esperado, isso porque o pH é responsável pela solubilidade dos hidróxidos metálicos, ocorre também à formação do gás hidrogênio e os íons hidroxila (OH^-), formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente e por consequência eleva-se a condutividade do meio.

Porém, realizando uma análise referente a combinação das duas variáveis em estudo (densidade de corrente e pH), observa-se que o experimento 3, apresentou a melhor eficiência de remoção, pH em meio ácido (5,0) e densidade de corrente alta (100 A/m^2), em todos os parâmetros analíticos. A análise de DQO, o percentual de remoção chegou a 75,5%; a cor e a turbidez o percentual de remoção ultrapassou 97%; análise nitrogênio total a remoção foi acima de 91%, para a análise de sólidos suspensos totais a remoção ficou em 77% e para análise de fósforo houve uma remoção de 70%, sendo que para esta análise a eficiência foi muito superior comparada com demais parâmetros analíticos, ou seja, comparando a eficiência de remoção da segunda melhor condição, experimento 1 com densidade de corrente baixa (80 A/m^2) e pH ácido (5,0) a diferença foi de mais de 33%.

Segundo Taufer, *et al.* (2017), quanto maior a densidade de corrente e a condutividade do meio, maior será a eficiência de remoção de fósforo, situações encontradas neste estudo. Isso ocorre devido a ação da EC, ou seja, ocorre a separação de partículas de sólidos suspensos, emulsões e coloides, usando os gases gerados pela eletrólise do próprio efluente, através da liberação dos íons de alumínio, agentes coagulantes, formando partículas coloidais a partir do núcleo de hidróxidos metálicos, que serão adsorvidos em sua superfície, reação no eletrodo de sacrifício – ânodo. Já no cátodo, ocorre a redução da água a gás hidrogênio que irá arrastar as partículas sólidas para a superfície, facilitando a remoção.

Segundo Holt *et al.*, (2002) e Moreira *et al.*, (2017), dentro de um processo de eletrolítico, poderá ocorrer os fenômenos de eletrosedimentação ou eletroflotação, e esta relacionado com a intensidade da densidade de corrente. Tal fenômeno foi observado nestes experimentos 3 e 4, onde ocorreu a eletroflotação. Que consiste em um mecanismo que flota os poluentes para a superfície do reator, através da formação de bolhas de hidrogênio e oxigênio geradas pela eletrólise da água. Como já foi dito, o diferencial entre os fenômenos está na densidade de corrente empregada, onde influenciara na remoção do poluente. Em uma corrente elétrica de baixa intensidade, no caso deste estudo 80 A/m^2 , produzirá uma densidade baixa de bolhas de hidrogênio, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo, favorece assim o processo de sedimentação sobre a flotação. No momento, quando se eleva a corrente, acima de 80 A/m^2 , a densidade de bolhas aumenta resultando um fluxo ascendente maior, favorecendo remoção de poluentes mais provável por flotação, neste caso desejável e esperado do processo, devido a variável densidade de corrente elevada.

Desta forma, como descrito na Tabela 4 – Eficiência na remoção de poluentes conforme condição experimental, confirmou-se que as melhores eficiências de remoção dos poluentes foram identificadas nos experimentos onde ocorreu a intensificação do processo de eletroflotação sobre a eletrosedimentação do material coagulado. Fenômeno semelhante foi observado por Valente *et al.* (2015), ao analisar amostras da eletrocoagulação de afluentes de laticínios, onde encontrou resultados eficientes de remoção de DQO e turbidez, sob condições de pH 5,0 e densidade de corrente $61,6 \text{ A/m}^2$, com uma remoção de DQO de 57% e turbidez de 97%, fixando o tempo de processo eletrolítico de 30 minutos.

Lopes (2013) e Ludwig (2015), aplicaram diferentes intensidades de corrente no processo de eletrocoagulação de águas residuais de laticínios e em tempos variados, identificou que quanto maior o tempo do processo eletrolítico (acima de 30 min) e a aplicação de altas densidade de corrente, acima de 120 A/m^2 , não há uma eficiência de remoção de poluentes significativa ou superior aos resultados obtidos com densidade de corrente de 100 A/m^2 , ocorrendo consumo maior de eletrodos e energia e elevando os custos do processo. Assim, com base nos resultados obtidos para este estudo, representados na Tabela 4 – Eficiência na remoção de poluentes conforme condição experimental, definiu-se que o experimento 3 apresentou melhor eficiência na remoção de poluentes, sob a condição de pH ácido (5,0) e densidade de corrente de 100 A/m^2 , desta forma prosseguiu-se com a pesquisa sob essas condições experimentais.

5.1 PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO (EC) SEGUIDO DA ELETROXIDAÇÃO (EO) E NANOFILTRAÇÃO

Após a determinação da melhor condição experimental, onde definiu-se como sendo a densidade de corrente de 100 A/m² e pH 5,0 prosseguiu-se com processo de eletroxidação, com intuito de polimento e complementar a remoção de poluentes, não removidos no processo de eletrocoagulação e por fim, o processo de separação por membranas (PSM), utilizando a nanofiltração, tendo como objetivo reter sais minerais e partículas de baixo peso molecular, ou seja, partículas solúveis facilmente encontrados em águas residuais de laticínios, devido a característica da matéria prima processada, por exemplo a lactose. A Tabela 5, apresenta os resultados obtidos no estudo, com a média da concentração final de poluentes pós processo e a média da eficiência de remoção, aplicado aos três processos empregados: eletrocoagulação – EC, eletroxidação – EO e nanofiltração, respectivamente.

Tabela 5 – Eficiência de remoção pós tratamento eletrolítico e PSM

Análise	Tratamento	Média Exp.	Eficiência (% remoção)
			Média
Cor (Hazen)	EC	45,7±1,2	97,1±0,1
	EO	30,7±0,5	98,1±0,1
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
Turbidez (NTU)	EC	66,7±2,4	96±0,2
	EO	21±0,8	98,7±0,1
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
O e G (mg/L)	EC	0,23±0,2	67,6±1,3
	EO	0,21±0,1	71,1±0,7
	Nano	0,0±0,0	100±0,0
DQO (mg/L)	EC	878,1±2,0	75,5±0,3
	EO	669,5±2,1	81,3±0,1
	Nano	44,2±0,7	98,8±0,2
Nitrogênio Total (mg/L)	EC	10,4±0,4	88,7±0,3
	EO	7,8±0,4	91,5±0,3
	Nano	0,4±0,6	95,7±6,2
SST (mg/L)	EC	1,083±0,3	73,9±1,8
	EO	0,52±0,1	87,1±0,4
	Nano	0,0±0,0	99,9±0,2

EC – Eletrocoagulação, EO – Eletroxidação, Nano – nanofiltração, O e G – óleo e graxas, SST – sólidos suspensos totais, DQO – demanda química de oxigênio. Média exp – resultados expressos como média das triplicatas, conforme concentração \pm desvio padrão.

Fonte: Autor, (2017).

Após a realização do processo de eletrocoagulação, observou-se que a amostra apresentava características físicas de turbidez, ou seja, havia a presença de partículas suspensas na água, com tamanhos variados, suspensões grosseiras e partículas coloidais (não sedimentáveis). As amostras armazenadas sob refrigeração (2 a 3 dias), para após prosseguir com a caracterização físico-química, assim, observou-se odor característico de “leite azedo”, nas amostras que passaram pelo processo de eletrocoagulação (EC), isso pode ser explicado pelo fato de que havia presença de moléculas ou compostos voláteis na amostra, gerados por algum tipo de fermentação, ou seja, fermentação da lactose, ou até mesmo pela degradação das proteínas globulares isoladas, não removidas com a EC. O odor não foi identificado nas amostras que passaram pelo processo de eletroxidação (EO). Desta forma, realizou-se análise no efluente sintético bruto, EC e EO, para definir a concentração deste carboidrato, resultados descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantificação de lactose no efluente sintético

Processo	mg/L	Remoção (%)
Bruto	500	-
EC	300	40
EO	100	80
NANO	0,0	100

Legenda: Bruto – efluente sintético, EO – eletrocoagulação e EO – eletroxidação

Fonte: Autor (2018).

O fato de não identificar odor característico de leite fermentado, após alguns dias de refrigeração da amostra, na eletroxidação (EO), pode ser explicado que o processo removeu em maior quantidade a lactose, obtendo uma eficiência de remoção de 80%, comparando com a eletrocoagulação (EC) onde apresentou uma remoção de 40%, conforme descrito na Tabela 6. Assim, não ocorreu a fermentação deste tipo de carboidrato nas amostras de EO, e por consequência, não houve a formação dos compostos voláteis geradores de odor indesejado. A amostra apresentou certo grau de turbidez, porém com menos intensidade comparando com a eletrocoagulação.

Segundo Benazzi (2013) e Tchamango *et al.* (2010) os compostos orgânicos dissolvidos, há maior dificuldades na remoção por processos que empregam a coagulação

como forma de separação. No caso do efluente de laticínios, a baixa remoção de DQO pode estar vinculada a presença de lactose, um carboidrato com elevada solubilidade em água e também as proteínas globulares isoladas. Chen, (2004) e Hu et al., (2005) dizem que a DQO – Demanda química de oxigênio, turbidez e cor estão associadas à concentração de material suspenso e coloidal. Esse material, foi removido consideravelmente durante o processo de eletrocoagulação (EC), conforme descrição da Tabela 5, pois ocorreu à desestabilização das partículas suspensas e partículas coloidais, através da liberação dos íons Al^{3+} e em seguida removidas por flotação, através das bolhas do gás hidrogênio. Isso confirma que o fenômeno de eletroflotação tem o papel de auxiliar as partículas floculadas a flotarem no tratamento de água residuais, tal situação também foi observado por Carpes (2017), quando estudou o comportamento do processo de remoção de poluentes por eletroflotação em água de processamento de maçãs.

Assim, observa-se que os resultados obtidos nos processos de eletrocoagulação foram eficientes no quesito remoção de poluentes, para as variáveis em estudo pH (5,0) e densidade de corrente ($100 A/m^2$), porém o processo de eletroxidação, não apresentou resultados significativos neste quesito, a eficiência na remoção de poluentes por eletroxidação foram próximos aos resultados obtidos pela eletrocoagulação. Desta forma, não se justifica a utilização da eletroxidação como etapa complementar da eletrocoagulação para tratamento de águas residuais, os resultados estão descritos na Tabela 5 – Eficiência de remoção pós tratamento eletrolítico e PSM (Processo de separação por membranas). Porém, segundo Carpes (2017) e Morais (2017), a eletroxidação poderá ser utilizado como etapa preliminar ao processo de separação por membrana, ou seja, esse processo minimiza os impactos da incrustação dos poros da membrana de nanofiltração, prolongando o tempo de filtração.

O processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, foi a última etapa do processo de remoção de poluentes deste estudo, foi empregada para determinar o grau de potabilidade do permeado obtido e definir o destino industrial do mesmo. O processo de filtração foi realizado em 25 min a uma pressão de 5 bar, com volume aproximado de 25 L de amostra. Os resultados referentes a eficiência de remoção de poluentes é praticamente 100% em todos os ensaios analíticos realizados e estão descritos na Tabela 5 – Eficiência de remoção pós tratamento eletrolítico e PSM. A amostra aprestou características físicas visuais de limpidez e sem odor A eficiência de remoção dos poluentes através da nanofiltração, é praticamente 100% em todos os ensaios analíticos realizados.

A Tabela 7 – Relatório de Ensaio (151/2018 A – Permeado da nanofiltração), apresenta os resultados complementares de potabilidade do permeado. Os resultados

analíticos dos ensaios realizados estão de acordo com o VMP (valor máximo permitido) estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde.

Tabela 7 – Relatório de Ensaio (151/2018 A– Permeado da nanofiltração)

Análise	Resultado	VMP
pH	7,5	6,0 – 9,5
Condutividade	66 µS/cm	-
Turbidez	<1,0	0,5* uT
	Unidade (mg/L)	
Cloreto	9,9	250
Dureza	8,6	500
Sódio	16	200
Potássio	19	500
Ferro	0,01	0,3
Alumínio	ND	0,2
Manganês	ND	0,1
Cobre	ND	2,0
Zinco	0,005	5,0
Cloro residual livre	ND	0,5-2,0
Cádmio	ND	0,005
Chumbo	ND	0,01
Nitritos	<0,06	1,0
Matéria Orgânica	1,51	2,0
Alcalinidade Total	<8,7	250
DBO	23,6	-
DQO	69,2	-
Nitrogênio amoniacal	0,9	-
Fósforo	0,1	-
Sólidos Suspensos Totais	6	-
Sólidos Dissolvidos	75	-
Odor	Ausência	-

Análises microbiológicas

Bactérias heterotróficas	4,5 x10 ²	500 UFC/mL
Coliformes totais	Presença	Ausência em 100 mL
Escherichia coli	Ausência	Ausência em 100 mL

Legenda: ND – não detectado; VMP – valor máximo permitido, conforme Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde; 0,5uT – referente a filtração rápida

Fonte: Autor (2018).

Com base na Anexo XX da Portaria de Consolidação N°05 de 28 de setembro de 2017, Ministério da Saúde e na Portaria 2914/11 – MS Anexo I, para ser considerada água potável, a mesma deverá estar em conformidade com padrões microbiológicos, dispostos em seus anexos. Desta forma, conforme resultados microbiológicos descritos na Tabela 7, observa-se inconformidade em relação a análise de Coliformes totais, ou seja, segundo legislação vigente esta análise para ser considerada dentro da conformidade, o resultado deveria ser negativo, ausente em 100 mL, isso pode ser caracterizado como contaminação externa, já que não foi detectado contaminação por Coliformes fecais. Também, segundo a mesma legislação, para o controle da qualidade da água, quando detectadas amostras com resultado positivo para coliformes totais, mesmo em ensaios presuntivos, ações corretivas devem ser adotadas e novas amostras devem ser re-coletadas em dias imediatamente sucessivos até que revelem resultados satisfatórios. Não foi possível repetir tal ensaio, devido a indisponibilidade de tempo exigido pelos processos anteriores a nanofiltração (EC+CO).

O processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, retém material com moléculas de massa molar média 500 a 2000 Da (Dalton), aplicado para purificação de enzimas, por exemplo. Através do diâmetro dos poros deste tipo de membrana, impossibilita a passagem de células bacterianas, que apresentam dimensões superiores a essa porosidade. Desta forma, a presença de Coliformes totais detectada no relatório de ensaio, poderá ser explicada por uma possível contaminação do recipiente de coleta de amostra, não caracterizando falha do processo de filtração e/ou eletrolítico.

Para as análises de DQO e DBO, conforme manual de conservação e reúso de água para a indústria e a norma ABNT 13.969/97, determina que os limites máximos para estes ensaios deverão ser menores que 5,0 mg/L e 10 mg/L respectivamente, isso para reúso classe I destino para água de reúso utilizada para alimentação de caldeiras, sendo que os resultados obtidos nos ensaios experimentais deste estudo, estão acima o limite máximo recomendado para este classe, 69 mg/L e 23 mg/L respectivamente. Desta forma, como resultado da DQO

do experimento ficou em torno de 69 mg/L, esta água poderá ser classificada, conforme legislação vigente, classe de reúso IV, na indústria poderá ser utilizada para alimentação de torres de resfriamento, onde a concentração limite de DQO é de 75 mg/L. Os resultados dos demais ensaios analíticos, apresentaram-se dentro dos padrões de potabilidade determinados pelas legislações vigentes, conforme demonstrados na Tabela 7 – Relatório de Ensaio (151/2018 A– Permeado da nanofiltração).

Custos de consumo de energia elétrica

Com base nas especificações da distribuidora de energia elétrica da região norte do Rio Grande do Sul – RGE, o valor do kW/h foi de R\$ 0,51 (valor do kWh + impostos) para classe industrial convencional, seguindo a Resolução ANEEL nº 1.565 de 9 de julho de 2013. O cálculo de consumo de energia elétrica em W.h/m³, foi obtido a partir dos valores de intensidade elétrica (0,6A ou corrente de 100 A/m²).

Para este estudo realizou-se um levantamento do consumo de energia elétrica para os processos eletrolíticos – eletrocoagulação (EC) e eletroxidação (EO), conforme descrito por Kobya et al. (2006). A Tabela 8 apresenta consumo de energia elétrica nos processos.

Tabela 8 - Consumo de energia elétrica nos processos eletrolíticos

Processo	Corrente (A)	Tensão (V)	C_{energia} kWh/m³	Custo R\$/m³
E. C.	0,6	19,2	2,8	1,43
E. O	0,5	11,6	1,4	0,73
Total	-	-	4,2	2,51

Legenda: EC – eletrocoagulação, EO – eletroxidação; C_{energia} – consumo de energia; Custo final de energia elétrica.

Fonte: Autor, (2018).

Com base nas informações obtidas na Tabela 10, observa-se que o custo final de energia elétrica do sistema associativo eletrolítico (EC+EO), foi de R\$/m³ 2,51 e consumo de energia elétrica de 4,2 kWh/m³, pode ser considerado relativamente baixo, quando comparado com Ceni (2017) e Lopes (2014), onde obtiveram valores de R\$ 7,01 e R\$ 1,33 respectivamente, utilizando o processo de eletrocoagulação para tratamento de águas residuais de laticínios. Já Geraldino (2014), estudou a eletrofloculação em modo batelada para o tratamento de efluente de laticínios, obteve custos de energia elétrica de R\$ 1,60/m³. O custo de energia elétrica deste estudo, apresenta-se semelhante aos valores encontrado pelos autores, se levar em conta o custo apenas do sistema de EC, o custo total reduz para R\$ 1,43.

Desta forma, viabilizaria ainda mais a aplicação deste sistema, sendo que EO demonstrou uma prática de polimento do sistema EC, não apresentando variações significativas na eficiência de remoção.

Sabe-se que, elevando a densidade de corrente eleva-se os custos de operação, porém, não se obtém a mesma eficiência na remoção de poluentes. Tal situação pode ser observada por Ceni (2017), onde utilizou uma intensidade corrente de 2 A e tempo de operação de 30min, obtendo resultados referente a eficiência na remoção inferior a este estudo. Por exemplo, Ceni (2017) obteve um percentual de remoção de 60% DQO; 90% cor e turbidez utilizando a eletrocoagulação, sendo que neste estudo com o mesmo processo eletrolítico obteve-se resultados superiores, tais como, 70% para DQO; 98% para cor e turbidez, utilizando uma intensidade de corrente de 0,6 A e tempo de tratamento de 30min.

Comparando com o custo de um tratamento convencional com eletrolítico, o convencional apresenta valor abaixo do custo deste estudo, utilizando apenas produtos químicos. Para tratar um metro cúbico de efluente através do sistema tradicional, segundo Siagle (2013), o custo seria de R\$0,7. Entre tanto, o sistema é mais lento, demanda muito mais tempo para tratamento de efluentes e mais operadores, sendo que o tratamento eletrolítico consegue efeitos de remoção semelhante e até superiores em menos tempo, além de espaços físicos menores, investimentos inferiores e menor mão de obra para operação do sistema, devido a facilidade de operação. Assim, compensaria a utilização deste tipo de processo, vindo como substituto aos tratamentos convencionais de efluentes.

Conclusões

Através da análise das variáveis em estudo, densidade de corrente e pH e tendo como resposta à eficiência na remoção de DQO, cor, turbidez, sólidos solúveis totais, nitrogênio total e fósforo, definiu-se que a melhor condição experimental para este estudo é a densidade de corrente de 100 A/m² e o pH 5,0.

O processo de eletrocoagulação se mostrou eficiente no quesito remoção de poluentes, obtendo eficiência de remoção semelhante ao tratamento convencional. O processo removeu significativamente os compostos orgânicos floculáveis, ou seja, o tratamento eletrolítico apresentou uma eficiência de remoção 75,5%. A remoção dos poluentes foi complementada mediante o emprego de sistemas de eletroxidação, onde obteve-se um percentual de remoção de 81,3%.

O tratamento por eletroxidação, no quesito eficiência de remoção de poluentes, em algumas análises não apresentou grandes variações comparando com a eletrocoagulação, apresentando percentuais de eficiência próximos, tais como, cor (97% e 98%), turbidez (96% e 98%) e óleos e graxas (67% e 71%), respectivamente. Porém, houve remoção superior nas demais análises, sendo assim, é um tratamento complementar e eficiente.

A aplicação do processo de separação por membranas utilizando a nanofiltração, se mostrou eficiente e útil para o polimento dos tratamentos eletrolíticos. Obtendo resultados próximos aos parâmetros de potabilidade de água, com percentual de 98,8% de remoção. Os processos associativos, poderão ser utilizados como substituto aos tratamentos convencionais, sem elevar os custos de operação, relacionado ao consumo de energia elétrica e com qualidade para reuso.

Referências Bibliográficas

ADIN, A., BEN-SASSON M., LIN Y.M. Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary-ffluent. Separation and Purification Technology 82 (2011) 63–70. Jerusalem, Rehovot 76100, Israel, August 2011.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 21. ed. New York. McGraw Hill, 2005.

ANTUNES, Veridiana de Carvalho. Uso de microfiltração para melhoria da qualidade e extensão da vida de prateleira de leite pasteurizado. Braz. J. Food Technol. Campinas, v. 17, n. 1, p. 75-86, jan./mar. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13.969/97: Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final de efluentes líquidos – Projeto, construção e operação.** Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

AVSAR, Y., KURT, U e GONULLU, T. **Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater.** Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 340-345. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 24 ago. 2016.

BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, 2 ed., John Wiley& Sons, 2004.

BAZRAFSHAN, E.; MOEIN, H.; MOSTAFAPOUR, F. K.; NAKHAIE, S. Application of Electrocoagulation Process for Dairy Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry**, vol. 2013, 8p, 2013.

BIXIO, D.; THOEYE, C.; KONING J. de; JOKSIMOVIC, D.; SVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T.; “Wasterwater reuse in Europe”. Desalination, 187, pp. 89–101, 2006.

BOUDJEMA, N.; DROUICHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 1564-570, 2014.

BRASIL. **Lei Federal nº9433/97, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília, DF, 1997.

BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH. **Resolução nº 48, de 21 de março de 2005**. Estabelece critérios gerais para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos. Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária E Abastecimento - Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº. 62, de 26 de Agosto de 2003. Oficializar os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. Brasília – DF, 2003. Disponível em: < http://www.a3q.com.br/dmdocuments/Instru_Normativa_62.pdf > . Acesso em: 05 de março de 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF, 2011b. Disponível em: <http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/portaria-ms-2914.pdf> . Acesso em: 07 de outubro de 2015.

BRASIL. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Ministério da Saúde. Portaria de consolidação Nº 5, de 03 de outubro de 2017. Brasília – DF. Disponível em: < http://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2017/iels.out.17/Iels194/U_PRC-MS-GM-5_280917.pdf > . Acesso em: 07 de janeiro de 2018.

BRIÃO, Edesnei Barbosa. **Eletrocoagulação seguida de ultrafiltração para pós-tratamento de esgoto para reuso urbano não potável**. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo -RS, 2015.

BRIÃO, Vandrê Barbosa. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. *Braz. J. Food Technol.* Campinas, v. 15, n. 4, p. 352-362, out./dez. 2012.

BENAZZI, L. B. **Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios**. 2013. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2013.

CARPES, M.V. **Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçãs**. 2017. 136p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Paso Fundo, Brasil.

CENI, G. **Estudo da eletrocoagulação aplicada associativamente com peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes líquidos de laticínios**. 2017. 84f. Tese. Programa de

pós-graduação em engenharia de alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – RS, Erechim, 2017.

CENI, G et al. Eletrofloculação, empregando eletrodos de ferro, para o tratamento de efluentes líquidos de laticínios. **Congresso brasileiro de engenharia química e iniciação científica**. Campinas – SP, julho 2015.

CHEN, X.; DENG, H. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. **Desalination**, v.300, p. 51-57. 2012.

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

CICHELO GCV, RIBEIRO R, TOMMASO G. **Caracterização e Cinética do Tratamento Anaeróbio de Efluentes de Laticínios**. UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde 2013;15(1):27-40.

CORDIS - Community Research and Development Information Service. Comissão Europeia. <http://cordis.europa.eu/result/rcn/156149_en.html>. Acesso em: 20/10/2016.

DELAIRE, Caroline, et al. Bacteria attenuation by iron electrocoagulation governed by interactions between bacterial phosphate groups and Fe(III) precipitates. **Water Research**, California - United States, 103 (2016) 74e82, July 2016.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 82p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.

FIESP/SESI/SENAI/IRS. **Conservação e reuso da água em edificações**. São Paulo: Prol Editora Gráfica, 2005.

FIESP/CIESP/SP. **Federação e centro das indústrias do estado de São Paulo**. São Paulo. Vol 1.

GERALDINO, L.C.H. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente da indústria de laticínio. (Dissertação de Mestre). Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB. 2014, 25p.

HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação por Membranas**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

HEMKEMEIER, M. **Estudo do Tratamento Eletrolítico Aplicado a Efluente Líquido de Abatedouro Avícola**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2001.

HESPANHOL, I. Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. **Revista Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13. 2003.

HOLT, P. K. *et al.* **A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation.** *Colloids and Surfaces A* 211 (2002) 233-248. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 22 setembro 2016.

IBGE/DPE/COAGRO. IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [s.l.: s.n.]. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couroovos_201504_publ_completa.pdf. Acesso em maio de 2016.

KOREN, J.P.F. & SYVERSEN, U. State of art electroflocculation. **Filtration & Separation**, v32, p153 – 156. 1995.

KUMAR, P. R. *et al.* **Removal of arsenic from water by electrocoagulation.** *Chemosphere* 55 (2004) 1245-1252. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 29 junho 2016.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reuso de água.** Barueri, SP: Manole, 2003. 588p.

MANSOUR, L.B.; CHALBI, S.; KESENTINI, I. Experimental Study of Hydrodynamic and Bubble size Distributions in Electroflotation Process. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 14, p. 253-237. 2007.

MAUBOIS, J. L. Membrane microfiltration: a tool for a new approach in dairy technology. *Australian Journal of Dairy Technology*, North Melbourne, v. 57, n. 2, p. 92-96, 2002.

MESQUITA, Alan Andrade; REIS, Eduardo Mitke Brandão; DEMEUI, Fabiana Alves. A aplicação de ocitocina na melhoria da produção de leite de vacas da raça holandesa. *Revista Sodebras* [on line], v. 11, n. 126, Jun/2016, p. 104-106, ISSN 1809-3957. Disponível em: <<http://www.sodebras.com.br/edicoes/N126.pdf>>. Acesso em 10 maio 2016.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse.** 4 ed. New York: McGraw Hill, 2003.

MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.P., COCKE D.L., **Electrocoagulation (EC) science and applications**, *J. Hazard. Mater.* v. 84, 2001.

MORAIS, R. **Tratamento de águas residuais da suinocultura por técnicas de eletrocoagulação e eletro-oxidação.** 2017. 120f. Tese. Programa de pós-graduação em engenharia de alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – RS, Erechim, 2017.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. **Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017.

PANIZZA, M. *et al.* **Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area.** *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 336-339. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 22 setembro 2016.

PEPPIN, S. L.; ELLIOT, J. A. W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 92, n. 1-3, p. 1-72, 2001. [http:// dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00029-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00029-4)

RAJKUMAR, D. e PALANIVELU, K. **Electrochemical treatment of industrial wastewater**. Journal of Hazardous Materials B113 (2004) 123-129. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 20 julho 2017.

SANTOS, M. R. G. *et al.* **The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater**. Chemosphere xxx (2006) xxx-xxx. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 mai. 2016.

SANTOS, Araújo dos; KUEM, Lucas. **Tratamento de Efluentes de Laticínios em Reator Anaeróbico Compartimentado**. 2016. 70 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo – SP, Pirassununga, 2016.

SKRZYPEK, M.; BURGER, M. Isoflux[®] ceramic membranes: practical experiences in dairy industry. Desalination, Philadelphia, v. 250, n. 3, p. 1095-1100, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.116>

SHAFAEI, S.; REZAIE, M.; NIKAZAR, M. Evaluation of Mn²⁺ and Co²⁺ removal by electrocoagulation: A case study. Chemical Engineering and Processing, v.50, p. 1115-1121, 2011.

SHEN, Z. M. *et al.* **Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater**. Journal of Hazardous Materials B131 (2006) 90-97. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 setembro 2016.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J. e EDYVEAN, R. G. J. **Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation**. Desalination 164 (2004) 249-259. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 24 jun. 2016.

RIBEIRO, Heraldo Baialardi; Beatriz Chinato Begnini. PLANO PARA REDUÇÃO DE CARGA POLUIDORA EM INDÚSTRIA DE LACTICÍNIOS. Saúde e meio Ambiente, v. 3, n. 1, p. 19-30, jan./jun. 2014.

RIBEIRO, M.L; De LUCAS, S.J. Tratamiento de agua por filtración de membrana. In. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS, Lima, *p.1-14*, 1998.

RUBIM, C. Tratamento de águas e afluentes. Revista TAE – especializada em tratamento de águas e afluentes – Meio Filtrante. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=5080>>. Acesso em: 19 setembro 2016.

TAUFER, G.; HORN, B. C.; STÜLP, S.; HILGEMANN, M. Uso de Ferramentas Quimiométricas para Otimização do Processo de Remoção de Fósforo por Eletrocoagulação. Universidade do Vale do Taquari, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Rev. Virtual Química. 2017; 9 (4), 1734-1746.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2ª Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, 220p.

VALENTE, G.F.S.; MANDONÇA, R.C.S.; PEREIRA, J.A.M.; FELIX, L.B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry. Part I: Iron electrodes. *Journal of Environmental Science and Health B*, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2015.

WILL, I. B. S. **Tratamento de efluentes da indústria de laticínios utilizando o processo eletrolítico**. 1999. 149p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.

WILLERS, C.D.; FERRAZ, S.P.; CARVALHO, L.S. et al. Determination of indirect water consumption and suggestions for cleaner production initiatives for the milk-producing sector in a Brazilian middle-sized dairy farming. *J. Clean Prod.*, v.72, p.146-152, 2014.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2007.

WHO – World Health Organization. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture*. Technical Report Series. 778. Geneva: World Health and Organization, p 74, 1989.

APÊNDICE B – Relatório de Ensaios



UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO CENTRO DE PESQUISA EM ALIMENTAÇÃO

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 151/2018

Cliente: BRUNO ALVES NADAL
 Endereço: TRAVESSA PANAMÁ, 70 - SÃO JOSÉ - PASSO FUNDO
 Item Ensaado: Água - monofiltração
 Data Fabricação: - Data Validade: - Lote: - AMOSTRA Nº: 151/2018
 Data Recebimento: 08/10/2018 Período Realização dos Ensaios: 08/10/2018 - 25/10/2018 Data Emissão: 25/10/2018

RESULTADO(S) DO(S) ENSAIO(S) LAB. DE ÁGUAS (CEPA)			
ENSAIO REALIZADO / METODO	RESULTADO	UNIDADE	VMP*
Cloratos <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012</small>	0,0	mg/L	250
Dureza <small>BRASIL, Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria Nacional de Referência Anvisa, LAMARA, Métodos Analíticos Oficiais para controle de Produto de Origem Animal e seus Ingredientes, Ministério de Agricultura, Brasília, DF, outubro de 1981.</small>	8,6	mg/L	500
Sódio <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012</small>	19,0	mg/L	200
Potássio <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012</small>	19,0	mg/L	500
Ferro <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012(4) metod.</small>	0,01	mg/L	0,3
Alumínio <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012(4) metod.</small>	ND	mg/L	0,2
Manganês <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012(4) metod.</small>	ND	mg/L	0,1
Cobre <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012(4) metod.</small>	ND	mg/L	2
Zinco <small>APHA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, Methods 30.20m Edicao, 2012.</small>	0,005	mg/L	5
Cloro Residual Livre <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012(4) metod.</small>	ND	mg/L	0,5 - 2,0
Cádmio <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012</small>	ND	mg/L	0,005
Chumbo <small>APHA, 8159B.02m edicao_2012</small>	ND	mg/L	0,01
Nitritos <small>BRASIL, Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria Nacional de Referência Anvisa, LAMARA, Métodos Analíticos Oficiais para controle de Produto de Origem Animal e seus Ingredientes, Ministério de Agricultura, Brasília, DF, outubro de 1981.</small>	< 0,66	mg/L	1
Matéria Orgânica <small>BRASIL, Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria Nacional de Referência Anvisa, LAMARA, Métodos Analíticos Oficiais para controle de Produto de Origem Animal e seus Ingredientes, Ministério de Agricultura, Brasília, DF, outubro de 1981.</small>	1,51	mg/L	2
Alcalinidade Total	< 8,7	mg/L	250

O relatório só pode ser reproduzido na íntegra, a reprodução de partes requer aprovação por escrito do laboratório.

* VMP (valor máximo permitido)

- Química ANDRESSA LUISA MORAIS CROCI* 05101627
 Química RENATA DA ROCHA CROCI* 05203522
 Química DELTON LUIZ GONCALVES CROCI* 05101625

NAO DEVE SER ASSINADO, SEM VALOR LEGAL

Signatário Autorizado





**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
CENTRO DE PESQUISA EM ALIMENTAÇÃO**

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 151/2018

Cliente: BRUNO ALVES NADAL
 Endereço: TRAVESSA PANAMA, 70 - SÃO JOSÉ - PASSO FUNDO
 Item Ensaado: Água - monofiltração
 Data Fabricação: - Data Validade: - Lote: - AMOSTRA Nº: 151/2018
 Data Recebimento: 08/01/2018 Período Realização dos Ensaio: 08/01/2018 - 25/01/2018 Data Emissão: 23/01/2018

RESULTADO(S) DO(S) ENSAIO(S)			
LAB. DE ÁGUAS (CEPA)			
ENSAIO REALIZADO / MÉTODO	RESULTADO	UNIDADE	VMP*
NBR 12232/1/1998: Água - determinação de alcalidade - métodos colorimétricos e titulométricos.			
A amostragem é de total responsabilidade do cliente. Os resultados se referem apenas a amostra ensaiada.			
INFORMAÇÕES FORNECIDAS PELO CLIENTE: Responsável pela coleta: Bruno Nadal, Ponto de coleta: Monofiltração, Permado. Temperatura: 22°C, Cloração: Não.			
INFORMAÇÃO FORNECIDA PELO LABORATÓRIO: Os resultados dos ensaios realizados estão de acordo com o VMP (valor máximo permitido) estabelecido no Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº05 de 28 de Setembro de 2017, Ministério da Saúde.			

SEM VALOR LEGAL

O relatório só pode ser reproduzido na íntegra, a reprodução de partes requer aprovação por escrito do laboratório.

* VMP (valor máximo permitido)

- Química ANDRESSA LUISA MORAS CROQ/5ª 05101627
 Química RENATA DA ROCHA CROQ/5ª 05203522
 Química DELTON LUIZ GORRISON CROQ/5ª 05106594

NÃO DEVE SER ASSINADO, SEM VALOR LEGAL

Signatário Autorizado



**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
CENTRO DE PESQUISA EM ALIMENTAÇÃO**

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 151/2018

Cliente: BRUNO ALVES NADAL
 Endereço: TRAVESSA PANAMÁ, 76 - SÃO JOSÉ - PASSO FUNDO
 Item Ensaiado: Água - monofiltração
 Data Fabricação: - Data Validade: - Lote: - AMOSTRA Nº: 151/2018
 Data Recebimento: 09/01/2018 Período Realização dos Ensaio: 09/01/2018 - 25/01/2018 Data Emissão: 23/01/2018

**RESULTADO(S) DO(S) ENSAIO(S)
LAB. DE CONTROLE DE EFLUENTES (CEPA)**

ENSAIO REALIZADO / MÉTODO	RESULTADO	UNIDADE	VMP*
Demanda Biológica de Oxigênio -DBO5 APHA, SMWWL208 edicao_2012	23,6	mgL.O2	-
Demanda Química de Oxigênio - DQO APHA, SMWWL228 edicao_2012	69,2	mgL.O2	-
Nitrogênio Amoniacal APHA, SMWWL228 edicao_2012	0,9	mgL	-
Fósforo APHA, SMWWL228 edicao_2012	0,10	mgL	-
Sólidos Suspensos Totais APHA, SMWWL228 edicao_2012	8	mgL	-
Sólidos Dissolvidos APHA, SMWWL228 edicao_2012	75	mgL	-
Odor	Ausência	-	-

A amostragem é de total responsabilidade do cliente. Os resultados se referem apenas a amostra ensaiada.

INFORMAÇÕES FORNECIDAS PELO CLIENTE: Responsável pela coleta: Bruno Nadal. Ponto de coleta: Monofiltração, Permeado. Temperatura: 22°C. Obstrução: Não.

O relatório só pode ser reproduzido na íntegra, a reprodução de partes requer aprovação por escrito do laboratório.

* VMP(valor máximo permitido)

- Química ANDRESSA LUIZA MORAS CRQ5ª 05101627
 Química MARITANIA MORGAN PAVAN CRQ V 05100826

NÃO DEVE SER ASSINADO, SEM VALOR LEGAL

Signatário Autorizado