

VALIDAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ELETRODISSOLUÇÃO DE ELETRODOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ABATEDOUROS DE AVES

Maria Paulina Mendoza Combatt^{a,*}, Regina Célia Santos Mendonça^a, Gerson de Freitas Silva Valente^b e Cláudio Mudadu Silva^c

^aDepartamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa – MG, Brasil

^bDepartamento de Engenharia de Alimentos, Instituto Federal do Sudeste de Minas, Campus Barbacena, 36205-018 Barbacena – MG, Brasil

^cDepartamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa – MG, Brasil

Recebido em 03/11/2016; aceito em 21/12/2016; publicado na web em 05/02/2017

VALIDATION OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS AND EVALUATION OF THE ELECTRO-DISSOLUTION OF ELECTRODES IN THE TREATMENT OF POULTRY SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER. The electrocoagulation have been considered a promising technology for wastewater food treatment. This paper evaluates the application of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater using two types of electrode, iron and aluminum. The initial pH, the electrolysis time and the electrical current density were used as the operating variables. The optimal operating conditions for each electrode were validated by applying the Response Surface Methodology (RSM). It was observed that the best conditions for Chemical Oxygen Demand (COD) reduction were the use of aluminum electrodes with electrolysis time of 40 minutes, initial pH of 4,0 and electrical current density of 30 A·m⁻². These conditions resulted in a COD removal of 86% with a final pH of 7,5. In the validation it was found a little over-prediction and a good fit for the total removal of COD with a bias and accuracy factor of 1,04 and 1,16 respectively. The developed models aim to facilitate the values prediction of process variables that should be favored when using the electrolytic method on a larger scale or in additional tests for poultry slaughterhouse wastewater treatment.

Keywords: electrochemical dissolution; electrocoagulation; optimization; Response Surface Methodology and wastewater treatment.

INTRODUÇÃO

A produção de carne de frango tem apresentado um aumento expressivo desde a década passada no Brasil. Esse aumento da produção de carne de aves acarreta em um aumento na quantidade de resíduos gerados pela indústria de abate e processamento dos alimentos. Abatedouros de aves geram grandes quantidades de águas residuárias que contêm teores elevados de matéria orgânica biodegradável constituída de material suspenso e coloidal, tais como gorduras e proteínas.¹⁻³ As restrições legais para a disposição de efluentes, os custos de tratamento, a presença de um consumidor ambientalmente consciente e a busca por alternativas menos impactantes e mais eficientes fizeram com que o tratamento de águas residuárias tenha emergido como uma grande preocupação na indústria de carnes. As condições de remoção de poluentes podem ser alcançadas por diferentes tipos de tratamentos das águas residuárias, sendo os mais comuns as tecnologias físico-químicas e os processos biológicos. Tecnologias físico-químicas como a coagulação/floculação/decantação abrangem três estágios na remoção sólido/líquido. Primeiramente o reagente químico é acrescentado na água para desestabilização dos poluentes; o objetivo do segundo passo é atingir a formação de partículas de maior tamanho, flocos, por meio de uma mistura lenta que promove a colisão das partículas e sua consequente agregação; o último passo consiste na separação sólido-líquido por sedimentação ou flotação dos flocos formados.⁴ Alternativas de tratamento que ofereçam vantagens comparativas em quanto à automatização dos processos e custo vêm sendo estudadas, destacando-se a eletrocoagulação (EC) como uma tecnologia promissora para o tratamento de águas e efluentes produzidos por diversas indústrias.^{1,5-24}

No processo de eletrocoagulação, um reator eletroquímico permite a realização dos passos da coagulação convencional

disponibilizando o coagulante “*in situ*”. O reator eletrolítico possui eletrodos de sacrifício, os quais são feitos de metais como alumínio ou ferro, que liberam espécies químicas que atuarão como coagulante. No momento em que é aplicado um potencial elétrico, o anodo sofre corrosão em decorrência da oxidação e ocorre a solvatação do cátion formado. Consequentemente, há a formação de espécies hidrolisadas e do hidróxido metálico insolúvel. Ao mesmo tempo, no processo de eletrocoagulação, em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo do reator, por meio de reações de redução. Essas microbolhas promovem a separação das partículas por meio de flotação.²⁵

Dentre os métodos de otimização de variáveis usados na atualidade encontra-se a metodologia de superfície de resposta (MSR), que se trata de um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para o desenvolvimento e otimização do processo em que a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis. A MSR define o efeito das variáveis independentes e suas interações sobre a variável de resposta por meio de um modelo matemático que descreve o processo. A perspectiva gráfica do modelo leva o nome de superfície de resposta. É possível separar um estudo de otimização usando MSR em três etapas. A primeira fase é o trabalho preliminar em que é realizada a determinação dos parâmetros independentes, e os seus níveis. A segunda etapa é a seleção do delineamento experimental e a previsão e verificação da equação do modelo. A última é a obtenção dos gráficos de superfície de resposta como uma função dos parâmetros independentes e determinação do ponto ótimo.²⁶

Embora existam pesquisas sobre as condições que devem ser favorecidas no processo de eletrocoagulação,^{11,15-18} não existem resultados que validem os modelos encontrados em experimentos anteriores usando efluente de abatedouros de frango. De igual forma existe falta de discussão referente à dissolução dos eletrodos usados na técnica eletrolítica e aos mecanismos de coagulação presentes no

*e-mail: maripauli18@hotmail.com

meio quando otimizados os parâmetros mais importantes. A presente pesquisa teve como objetivos: i) montar, testar e verificar a eficiência do processo de eletrocoagulação em laboratório utilizando reatores equipados com eletrodos de ferro ou alumínio para remoção da DQO de efluentes de abatedouro de frangos; ii) Desenvolver modelos matemáticos para predição de remoção da DQO para os reatores com eletrodos de ferro e com eletrodos de alumínio; iii) comparar e eleger o melhor sistema; iv) validar o modelo matemático do melhor sistema encontrado e v) avaliar o desgaste do eletrodo do melhor sistema encontrado.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização do efluente

O efluente utilizado foi obtido de um abatedouro local com capacidade de abate de 145.000 aves por dia. O abatedouro utiliza aproximadamente 2.300 m³ d⁻¹ de água. As águas residuárias são originadas de diferentes etapas do processamento tais como corte, escaldagem, depenamento, evisceração, refrigeração e embalagem. A água residuária dos diferentes setores é misturada, passa por canais com grade para remoção de partículas grosseiras, e é direcionada para um tanque de equalização, onde foram coletadas as amostras para os experimentos. A caracterização do efluente foi feita de acordo com o *Standard Methods, American Public Health Association*²⁷ e as análises foram realizadas em triplicata.

Ensaio de eletrocoagulação

Os ensaios de eletrocoagulação foram conduzidos em batelada, em reator de vidro com dimensões 300×200×135 mm (L×H×P). Os eletrodos foram construídos por oito placas: 130 x 150 x 1,5 mm (L×H×P) com área superficial de contato com o efluente de 0,104 m², mantendo-se uma relação entre a área do eletrodo e o volume de efluente igual a 52 m² m⁻³ em cada ensaio (Figura 1). Os catodos e anodos foram feitos com laminas de alumínio ou com laminas de ferro com pureza de 99% e 99,45%, respectivamente. Espaçadores de teflon permitiram o ajuste da distância entre as placas dos eletrodos. Utilizou-se uma conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar, entre os eletrodos, para a aplicação de corrente contínua. A intensidade de corrente foi aplicada por meio de uma fonte de alimentação de corrente controlada. A temperatura do efluente no momento de condução dos ensaios de eletrocoagulação foi mantida em 25 °C, próximo à temperatura média anual do local. O pH das amostras coletadas foi ajustado usando NaOH (1 mol L⁻¹) ou H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) quando necessário. Durante a aplicação da corrente elétrica, o líquido foi agitado a 50 rpm para assegurar o contato com os eletrodos. Quando cessou a passagem da corrente elétrica, desligou-se a agitação e

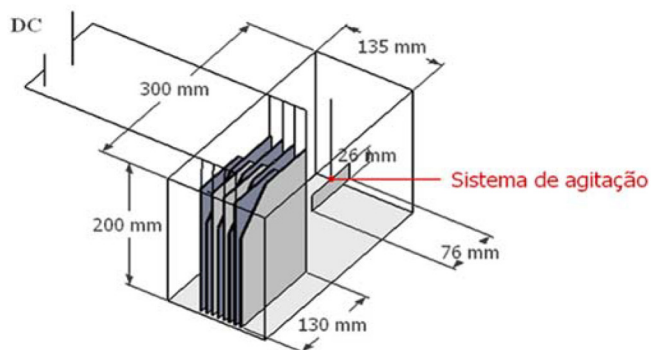


Figura 1. Diagrama esquemático do reator de eletrocoagulação

aplicou-se um tempo de repouso de 20 min. Em seguida, coletaram-se as amostras para as análises.

Planejamento experimental

Com o propósito de avaliar os resultados utilizou-se a MSR e o delineamento estatístico *Box-Behnken* instalado sob o DIC (delineamento inteiramente ao acaso), sendo planejados tratamentos com três fatores de interesse combinados em três níveis: pH inicial (4, 5,5 e 7), densidade de corrente (15, 45 e 75 A.m⁻²) e tempo de eletrólise (20, 40 e 60 min), conforme pesquisas prévias com efluente de abatedouros de aves.^{1,11,15-18} Foram feitas 12 combinações entre os níveis dos três fatores e cinco repetições referentes à combinação no ponto central para estimativa do erro residual, totalizando 17 ensaios experimentais para cada material de eletrodo (alumínio e ferro); tendo como variável resposta a remoção percentual de DQO total, (Tabela 1). O programa *MINITAB® 16 (Minitab Inc., USA)*²⁸ foi utilizado na construção dos modelos estatísticos. Análises de variância foram efetuadas para a variável resposta em que p valores indicam os termos significativos do modelo apresentado, em nível de significância de 5%. A verificação de conformidade da análise estatística para obtenção dos modelos foi feita usando ferramentas gráficas para constatação das pressuposições desta análise, para os resíduos, sendo avaliada a distribuição normal dos resíduos, a homogeneidade de variâncias e a independência dos resíduos (dados não apresentados).

Tabela 1. Ensaio de eletrocoagulação realizados de acordo com o delineamento experimental para cada tipo de eletrodo

Ensaio	j (A m ⁻²)	t (min)	pH inicial
1	75	20	5,5
2	15	40	7
3	75	60	5,5
4	15	60	5,5
5	45	40	5,5
6	75	40	4
7	45	20	7
8	45	40	5,5
9	45	40	5,5
10	75	40	7
11	45	40	5,5
12	15	40	4
13	45	60	4
14	45	40	5,5
15	45	20	4
16	15	20	5,5
17	45	60	7

Validação do modelo

A validação do modelo ajustado foi realizada para o melhor tipo de material de construção do eletrodo usado. Utilizaram-se três índices estatísticos para a comparação dos resultados: uma ferramenta gráfica que permitiu a comparação dos resultados reais com os resultados teóricos preditos pelo melhor modelo, o fator exatidão e o fator bias, representados pelas Equações 1 e 2 respectivamente.²⁹

$$\text{fator exatidão} = 10^{\frac{\sum \left| \frac{\log \frac{p}{o}}{o} \right|}{N}} \quad (1)$$

$$\text{fator bias} = 10^{\frac{\sum \frac{\log \frac{p}{o}}{o}}{N}} \quad (2)$$

em que N é o número de observações, P é o valor predito e O é o valor observado.

Cálculo do desgaste de eletrodos

Para avaliação do desgaste do eletrodo, no início de cada ensaio os eletrodos eram pesados. Ao final, os eletrodos foram lavados para remover possíveis lipídeos aderidos à superfície e levados à estufa a 105 ± 2 °C e seu peso foi determinado.¹⁸ Os resultados do desgaste real obtido pela diferença de pesos dos eletrodos foi comparado com o resultado expressos pela lei de Faraday. A lei de Faraday descrita pela Equação 3 pode ser usada para relacionar a massa do metal gerada pelo sistema eletrolítico com a intensidade de corrente (I) e o tempo de eletrólise (t). Nesta relação, M é o peso atômico do metal, z é o número de elétrons transferidos na dissolução anódica e F é a constante de Faraday ($96.486 \text{ C mol}^{-1}$).

$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises químicas do efluente de abatedouro de aves são apresentados na Tabela 2 bem como os limites para os diferentes parâmetros segundo a legislação local. Ao propor um método eletroquímico de tratamento, o primeiro parâmetro a ser considerado foi a condutividade elétrica inicial do efluente, que apresentou um valor de $1,43 \text{ mS cm}^{-1}$, valor típico nesse tipo de indústria,^{15,18} em que são geradas grandes quantidades de efluentes com elevada carga orgânica dissolvida,² e uma quantidade considerável de diferentes tipos de íons provenientes das atividades de limpeza e sanitização de superfícies da fábrica. Os produtos de sanitização comumente usados, como os compostos clorados inorgânicos e orgânicos, podem gerar espécies iônicas importantes como é o caso do íon cloreto. A presença desse íon tem especial importância nos efluentes sujeitos à eletrocoagulação, já que pode compensar os efeitos negativos dos ânions HCO_3^- e SO_4^{2-} . A existência de íons bicarbonato e sulfato nos efluentes pode conduzir à precipitação de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , e à formação de uma capa isolante na superfície dos eletrodos, que poderia ocasionar um aumento no potencial da célula eletrolítica e conseqüentemente nos custos de tratamento.²⁵

Tabela 2. Caracterização do efluente de abatedouro de aves e limites legais locais³⁶

Parâmetro	Média aritmética do efluente de abatedouro de aves	Limites locais ^a
pH	7,05	6,0 – 9,0
Condutividade (mS cm^{-1})	1,43	-
Turbidez (UNT)	810	-
DQO total ($\text{mg L}^{-1} \text{ O}_2$)	3.899	180 ou Redução de 70 %
Sólidos e suas frações (mg L^{-1})		
Sólidos totais	2.219,15	-
Sólidos voláteis totais	1.762,6	-
Sólidos fixos totais	456,5	-
Sólidos dissolvidos totais	732,5	-
Sólidos suspensos totais	1.481	100
Sólidos sedimentáveis (mL L^{-1})	4,44	1

^alimites legais locais permitidos para descargas no corpo de água.

Eletrodos de Ferro

Nos ensaios com eletrodos de ferro, os flocos apresentaram-se estáveis (firmes e coesos) e permaneceram na superfície até o momento da coleta de amostra. A aparência do efluente tratado com eletrodos de ferro manteve-se constante após cada ensaio, apresentando coloração verde em virtude da presença de Fe(OH)_2 . Após poucos minutos de contato com o ar observou-se uma mudança na coloração do efluente tratado para uma coloração vermelho tijolo. Esta coloração se deve a oxidação do Fe(OH)_2 a Fe(OH)_3 , que também foi relatado por Valente *et al.*¹⁴ Tal fenômeno pode ser um fator limitante para o uso de eletrodos de ferro, já que é desejável a ausência de cor no efluente tratado.

Os modelos ajustados para a eficiência de remoção de DQO e pH final do efluente considerando somente as variáveis significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) estão representados pelas Equações 4 e 5, respectivamente:

$$Z = -58,4721 + 28,6125pH + 1,6889j - 0,5852t + 0,0395t^2 - 0,2389pH \cdot j - 0,4417pH \cdot t \quad (4)$$

$$pH_f = 1,41 + 0,045j + 0,0227t + 0,849pH_i \quad (5)$$

em que: Z é a porcentagem de remoção de DQO; t é o tempo de eletrólise (min); pH_i é o pH inicial do efluente; j é a densidade de corrente elétrica (A m^{-2}) e pH_f é o pH final do efluente.

Analisando a Equação 4, observa-se a existência do termo tempo ao quadrado com sinal positivo, o qual após a segunda derivação da equação minimiza a resposta em um valor de $t = 47$ min, o que significa que os valores da variável tempo de eletrólise que favorecem o aumento da porcentagem de remoção de DQO devem estar afastados do tempo 47 min. Na mesma equação as interações $pH_i \cdot j$ e $pH_i \cdot t$, ambas com sinal negativo, denotam um antagonismo entre estes parâmetros. Interpretando a equação resultante para atender a condição ótima de remoção de DQO desejada, podem ser consideradas duas opções técnicas de operação do reator.

A primeira opção (Op. 1) consiste em adotar valores dentro da faixa estudada, altos para a variável tempo de eletrólise, baixos para o pH inicial do efluente e altos para a densidade de corrente. Utilizando o modelo encontrado (Equação 4) para simular remoções de DQO quando estabelecidas as condições ótimas desta primeira opção, tem-se que para $t = 60$ min, as melhores condições de densidade de corrente e pH inicial são, respectivamente, $j = 50 \text{ A m}^{-2}$ e $pH_i = 4,5$, para uma remoção de DQO de aproximadamente 88,8%.

A segunda opção (Op. 2) consiste em adotar valores baixos para a variável tempo de eletrólise, altos para o pH inicial do efluente e baixos para a densidade de corrente. Utilizando o modelo encontrado para simular remoções de DQO quando estabelecidas as condições ótimas desta segunda opção, encontra-se que para $t = 20$ min, as melhores condições de densidade de corrente e pH inicial são, respectivamente, $j = 15 \text{ A m}^{-2}$ e $pH_i = 7$, para obter uma remoção de DQO de aproximadamente 84,32%. A segunda opção é mais viável uma vez que apresenta condições mais econômicas quando se considera os preços de produtos (aferimento de pH inicial) e serviços (energia elétrica) ao ser comparada com a primeira opção. Tais resultados podem ser observados na Figura 2.

Ao analisar a Equação 5 para a variável resposta pH final do efluente, observa-se que foram significativas as variáveis de entrada do pH inicial do efluente, da densidade de corrente e do tempo de eletrólise. Tais condições determinaram um comportamento linear com o pH final (pH_f). Observa-se que o aumento do pH final está diretamente relacionado com valores mais altos das três variáveis usadas como condição de projeto. Utilizando o modelo encontrado

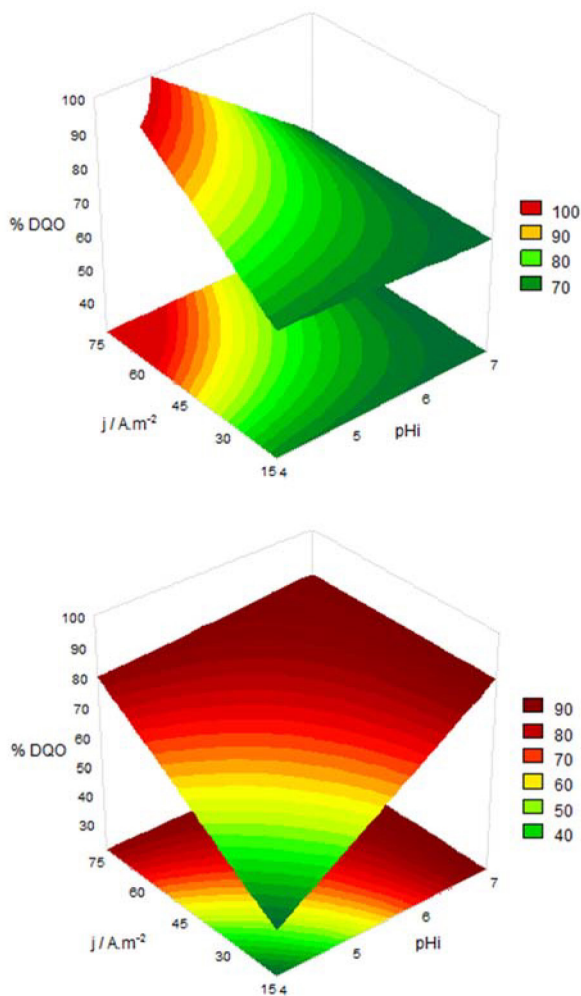


Figura 2. Superfície de resposta para a porcentagem de remoção de DQO total por densidade de corrente em função de pH inicial do efluente quando: (a) $t = 60$ min; (b) $t = 20$ min

para prever condições de pH final do efluente (Eq. 5), quando estabelecidas as condições ótimas (Op1 e Op2) para a remoção de DQO, isto é: $j = 50 \text{ A m}^{-2}$; $t = 60$ min, $pH_i = 4,5$ e $j = 15 \text{ A m}^{-2}$; $t = 20$ min e $pH_i = 7$, encontraram-se valores de pH 8,85 e 8,5, respectivamente, os quais enquadram-se dentro dos limites estabelecidos em diversas legislações em caso de descarte imediato.^{30,31}

Eletródos de alumínio

Observou-se uma predominância de flotação dos flocos formados durante o tratamento por EC com eletródos de alumínio. Nesse processo o efluente tratado apresentou-se incolor, os flocos formados eram esbranquiçados, pequenos e compactos. Uma vez paralisado o processo de mistura, observou-se a estabilidade dos flocos flutuados na superfície. Os modelos ajustados para a eficiência de remoção de DQO e pH final do efluente para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) estão representados pelas Equações 6 e 7, respectivamente:

$$Z = 93,3586 - 16,7512pH - 0,3006j + 2,5326t - 0,0088j^2 - 0,0315t^2 + 0,2171pH \cdot j \quad (6)$$

$$pH_f = 5,01 + 0,301pH + 0,01016j + 0,0253t \quad (7)$$

em que: Z é a porcentagem de remoção de DQO; t é o tempo de

eletrolise (min); pH_i é o pH inicial do efluente; j é a densidade de corrente elétrica (A m^{-2}); pH_f é o pH final do efluente.

Analisando a Equação 6, observa-se que existem dois termos quadráticos negativos referentes ao tempo e à densidade de corrente. Isso indica que é possível otimizar os valores para essas variáveis de entrada. Desse modo, derivando a Equação 6 com respeito ao tempo e à densidade de corrente separadamente foi possível encontrar que os valores das variáveis tempo e densidade de corrente que favorecem a maior porcentagem de remoção de DQO foram 40 minutos e 75 A m^{-2} , respectivamente. Seguindo a análise do modelo encontrado, também foi possível observar que além dos termos lineares, existe uma interação significativa entre as variáveis pH_i e j . O sinal positivo do termo representa uma sinergia entre estas variáveis, significando que existe maior eficiência na remoção de DQO quando existe um aumento ou uma redução simultânea dos dois parâmetros (pH_i e j). Interpretando a equação resultante para atender a condição ótima de remoção de DQO desejada, podem ser consideradas duas opções técnicas de operação do reator.

Uma opção (Op.3) consiste em manter o pH_i alto ($pH_i = 7$), a densidade de corrente em 75 A m^{-2} e o tempo de eletrolise de 40 min. Nestas condições podem ser observados na Figura 3a valores de remoção de DQO de 70%.

Outra opção (Op. 4) para os eletródos de alumínio consiste em manter o pH em 4. Como observado na Figura 3, na condição de pH baixo é preferível manter condições de densidade de corrente entre 30 e 35 A m^{-2} e tempo de eletrolise de 40 min para obter valores de maior remoção de DQO (>85%). Os maiores valores de remoção de DQO da Figura 3b comparados com aqueles da Figura 3a são devido à condição de baixa densidade de corrente, que favorece a dissolução de alumínio, enquanto em valores altos a formação de oxigênio e a dissolução do alumínio competem e, conseqüentemente, a geração do coagulante decresce.³² A redução de DQO encontrada na presente pesquisa (Op. 4) foi similar àquela encontrada por Bayar *et al.*¹⁵ Esses autores usaram eletródos de alumínio, uma densidade de corrente de 10 A m^{-2} e pH inicial do efluente de 3, condições nas que foram encontradas remoções superiores a 80% de DQO.

Analisando-se a Equação 7, semelhante aos eletródos de ferro, tem-se que para os eletródos de alumínio o aumento do pH final está diretamente relacionado com valores mais altos das três variáveis estudadas, pH inicial do efluente, densidade de corrente e tempo de eletrolise. Utilizando o modelo encontrado para prever condições de pH final (Equação 7) do efluente, quando estabelecidas as condições ótimas (Op 3 e Op 4) para a remoção de DQO, isto é, $j = 75 \text{ A m}^{-2}$; $t = 40$ min e $pH_i = 7$ e $j = 30 \text{ A m}^{-2}$; $t = 40$ min e $pH_i = 4$, encontraram-se o valor de pH final igual a 8,9 e 7,5, respectivamente, os quais enquadram-se nos limites estabelecidos em diversas legislações em caso de descarte imediato.^{30,31}

Validação do modelo ajustado para eletródos de alumínio

A validação foi feita para o modelo encontrado com eletródos de alumínio, já que os resultados com este material apresentaram menores efeitos de aumento da cor que os tratamentos realizados com os eletródos de ferro. A comparação gráfica de valores reais de remoção de DQO obtidos em laboratório utilizando-se diferentes condições de operação do reator versus valores teóricos obtidos usando-se o modelo encontrado (Equação 6) para diferentes tipos de efluentes de abatedouro de aves mostra uma distribuição homogênea dos pontos, conforme pode ser observado na Figura 4. Observa-se que a maior parte dos pontos está acima da linha de 45°, o que significa que existe superestimação do modelo ajustado. Os pontos encontrados abaixo da linha descrevem os melhores resultados, ou seja, maior remoção de DQO quando comparados com os valores de DQO simulados pelo modelo. Estes pontos foram obtidos

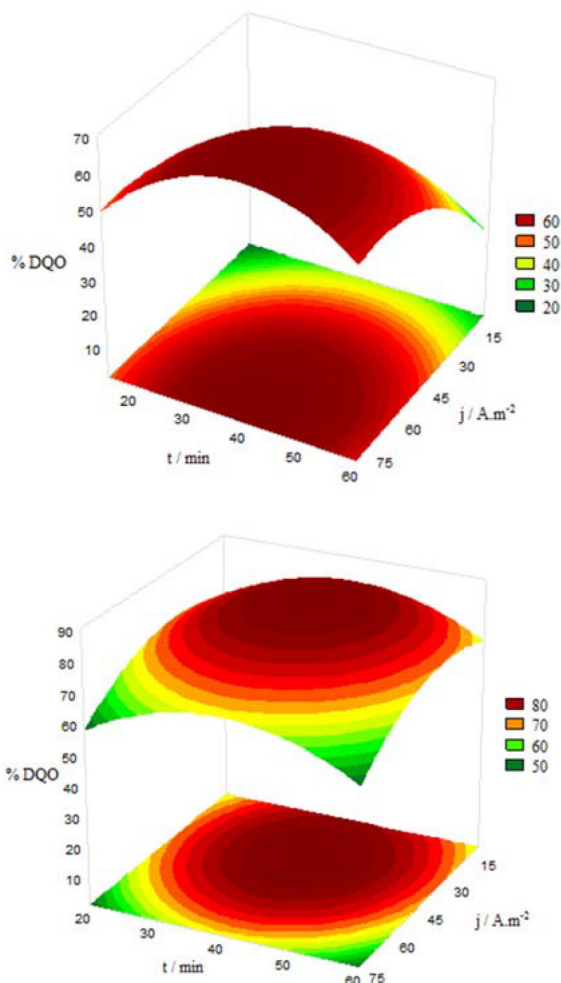


Figura 3. Superfície de resposta para a porcentagem de remoção de DQO total por densidade de corrente em função do tempo de eletrolise quando: (a) $pH_i = 7$; (b) $pH_i = 4$

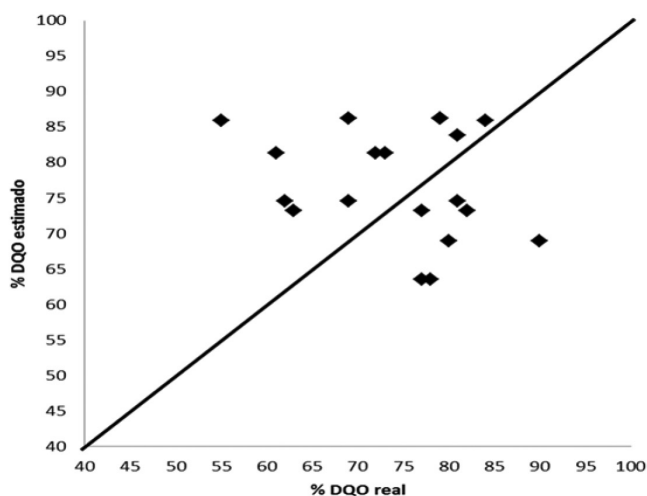


Figura 4. Comparação entre resultados de remoção de DQO reais e resultados estimados pelo modelo usando eletrodos de alumínio no processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes de abatedouro de aves

quando usadas condições de pH inicial do efluente de 5,5, tempo de eletrólise de 40 min e densidade de corrente de 15 ou 25 $A \cdot m^{-2}$. A redução de DQO nesses pontos foi sempre superior a 80%. Um parâmetro que beneficiou o tratamento por eletrocoagulação permitindo o uso de

baixas densidades de corrente foi a elevada condutividade inicial (1.430 uS cm^{-1}), característica inerente a este tipo de efluente.^{15,18} Resultados similares foram obtidos por Thirugnanasambandham *et al.*,¹¹ que usaram densidade de corrente de 15 A m^{-2} , tempo de eletrólise de 30 min e área superficial de eletrodo de 5 m^2 .

O fator bias e o fator exatidão de 1,04 e 1,16, respectivamente, mostram um bom ajuste do modelo avaliado uma vez que valores próximos a 1,0 para o fator bias expressam pouca superestimação do modelo com respeito aos dados observados. Por outro lado, o valor de 1,16 para o Fator Exatidão indica que existe um desvio médio de 16% dos valores previstos para os valores observados; ou seja, quando utilizadas as condições de entrada $j = 30 \text{ A m}^{-2}$; $t = 40 \text{ min}$ e $pHi = 4$, o modelo simula condições de remoção de DQO de 86%, o valor real da remoção porcentual poderia estar entre 74 ($86/1,16$) e 99,8 ($86 \times 1,16$) enquadrando-se sempre no percentual de remoção exigido na legislação local para despejo aos corpos de água.³³

Eletrodissolução de eletrodos de alumínio

Estimou-se o desgaste do eletrodo de alumínio quando se validou o modelo proposto. Estudos têm mostrado a importância da densidade de corrente (j) e do pH inicial do efluente (pHi) na dissolução eficiente das placas metálicas usadas nos processos de eletrocoagulação.^{4,34} Para se avaliar a influência de tais variáveis no desgaste de eletrodos, adotou-se o tempo ótimo para uma remoção máxima de DQO (Equação 6) igual a 40 min e variou-se as condições de pH inicial do efluente (4,5 e 5,5) e densidade de corrente ($j = 15$; 25; 37,5 e $56,25 \text{ A m}^{-2}$).

Para as condições de operação do reator testadas foi possível observar diferentes desgastes para o eletrodo conforme a Figura 5. Isso significa que aos 40 minutos de operação do reator, para um pH de 4,0 e $j = 15 \text{ A m}^{-2}$, por exemplo, há uma eletrodissolução do eletrodo fazendo com que $0,17 \text{ g Al L}^{-1}$ fiquem disponíveis para as reações químicas envolvidas no processo de coagulação. Pela Figura 5 também se observou que, em todos os casos, a concentração de alumínio encontrada pela lei de Faraday esteve abaixo da concentração de alumínio estimada pelo desgaste dos eletrodos quando estes foram pesados. Por tais razões acredita-se que a eletrodissolução do alumínio não depende unicamente do processo eletroquímico, mas também existe influência dos processos químicos que acontecem no meio.³²

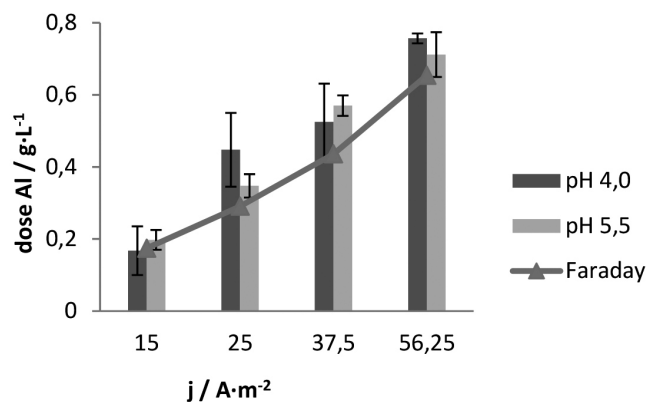


Figura 5. Variação da concentração de alumínio na célula eletrolítica em função de diferentes densidades de corrente para pH 4; 5,5 e valores previstos pela lei de Faraday

Como relatado no item anterior, os melhores resultados para eletrodos de alumínio, ou seja, a maior remoção de DQO foi alcançada quando foram usadas condições de pH inicial do efluente baixo ($pHi = 4$ a 5,5) e densidade de corrente baixa ($j = 15$ a 25 A m^{-2}).

Nestas condições foi avaliado o gradiente de pH do efluente durante 40 min mostrado na Figura 6. O pH alcalino atingido no catodo do reator, causado devido à redução da molécula de água, favorece a corrosão dos eletrodos de alumínio, aumentando a concentração do alumínio no efluente.³⁴

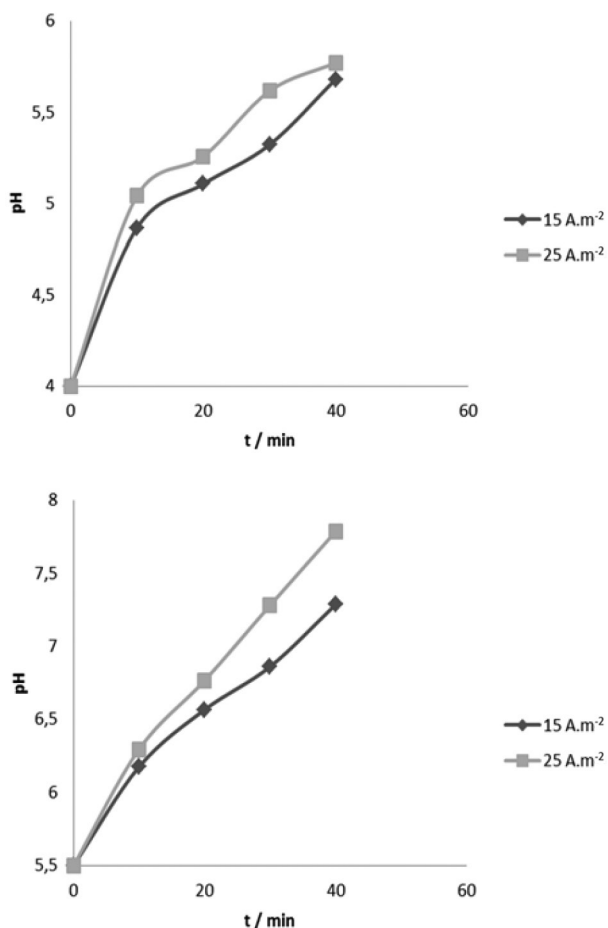


Figura 6. Gradientes de pH do efluente através do tempo de eletrolise A) desde pH inicial 4,0; B) desde pH inicial 5,5

Da mesma forma, quando usadas condições ótimas de pH inicial do efluente baixo ($pH_i = 4$ a $5,5$), densidade de corrente baixa ($j = 15$ a 25 A m⁻²) e tempo de 40 min, pode ser observado o desgaste de eletrodos na Figura 7a. Tomando como referência o diagrama de solubilidade de alumínio (Figura 7b), tem-se que nas condições de pH final e de concentração de alumínio no meio, a espécie predominante é o hidróxido precipitado do metal, o qual seria responsável pela coagulação pelo mecanismo de varredura. Nesse mecanismo os poluentes podem ser arrastados pelo hidróxido metálico insolúvel e precipitar, ou podem ser adsorvidos sobre a superfície.³⁵

CONCLUSÕES

Foram construídos reatores de eletrocoagulação equipados com eletrodos de ferro ou alumínio para o tratamento de efluente de abatedouro de frangos, ambos obtiveram eficiência elevada na remoção de DQO (> 80 %), no entanto o uso de eletrodos de ferro causou cor no efluente tratado mostrando desvantagens frente ao uso de eletrodos de alumínio, para o qual o efluente tratado apresentou-se incolor.

Foram desenvolvidos dois modelos matemáticos para previsão da remoção de DQO, através da eletrocoagulação, sendo um para eletrodos de ferro e outro para eletrodos de alumínio, e ambos os

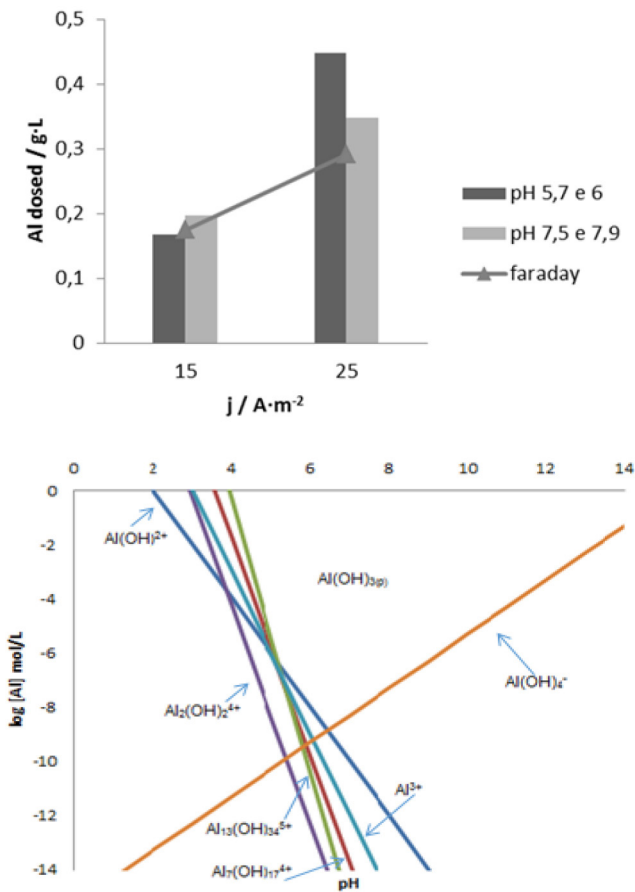


Figura 7. (a) Variação da concentração de alumínio na célula eletrolítica em função de diferentes densidades de corrente e pH finais (b) Diagrama de solubilidade do alumínio em função da concentração molar do alumínio e pH ($T = 25$ °C)³⁶

modelos obtiveram um ajuste alto, comprovado pelo coeficiente de determinação, $R^2 > 0,8$ (Dado não apresentado). A otimização dos parâmetros da eletrocoagulação para o tratamento de efluentes provenientes de abatedouros de aves usando eletrodos de alumínio mostraram que, quando utilizadas condições de tempo de 40 min, pH inicial 4,0 e densidade de corrente de 30 A m⁻² são obtidas porcentagens de remoção de DQO de 86%, com pH final do efluente de 7,5, enquanto as melhores condições para o uso de eletrodos de ferro foram tempo de 20 min, pH inicial 7,0 e densidade de corrente de 15 A m⁻² para obter porcentagens de remoção de DQO de 84%, com pH final do efluente de 8,5. Foi escolhido o modelo desenvolvido com eletrodos de alumínio para validação, uma vez que a produção de cor que geram os eletrodos de ferro é uma característica indesejável no efluente tratado. Na avaliação gráfica e estatística utilizada para validar o modelo ajustado, encontrou-se um fator bias e o fator exatidão de 1,04 e 1,16, respectivamente, apresentando um bom ajuste do modelo e mostrando pouca sobre estimação dos dados validados. Nas condições ótimas encontradas para eletrodos de alumínio, a concentração estimada pela lei de Faraday esteve abaixo do desgaste do metal estimado quando estes foram pesados. Considerando os valores de desgaste de eletrodos tem-se que a espécie predominante no meio é o hidróxido precipitado do metal, o qual seria responsável da coagulação pelo mecanismo de varredura. Recomenda-se que, para trabalhos posteriores, sejam avaliadas as espécies químicas do alumínio presentes no meio. Os modelos desenvolvidos para eletrodos de alumínio neste estudo visam facilitar a predição dos valores das variáveis do processo que devem ser favorecidas quando usado

o método eletrolítico em maior escala ou em testes adicionais para efluentes de abatedouro de aves. Da mesma forma, pelos resultados obtidos, concluímos que a eletrocoagulação é uma tecnologia que pode ser usada como tratamento único ou complementar do tipo de efluente estudado.

REFERÊNCIAS

1. Kobya, M.; Senturk, E.; Bayramoglu, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *133*, 172.
2. Caixeta, C. E. T.; Cammarota, M. C.; Xavier, A. M. F.; *Bioresour. Technol.* **2002**, *81*, 61.
3. Massé, D. I.; Masse, L.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *76*, 91.
4. Cañizares, P.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Rodrigo, M. A.; Sáez, C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 158.
5. Chellam, S.; Sari, M. A.; *J. Hazard. Mater.* **2016**, *304*, 490.
6. Tak, B.; Tak, B.; Kim, Y.; Park, Y.; Yoon, Y.; Min, G.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *28*, 307.
7. Kobya, M.; Demirbas, E.; *J. Journal of Water Process Engineering* **2015**, *8*, 64.
8. Ulu, F.; Barışçi, S.; Kobya, M.; Sillanpää, M.; *Chemosphere* **2015**, *125*, 108.
9. Semerjian, L.; Damaj, A.; Salam, D.; *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 670.
10. Särkkä, H.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **2015**, *755*, 100.
11. Thirugnanasambandham, K.; Sivakumar, V.; Prakash Maran, J.; *Renewable Energy* **2015**, *80*, 101.
12. Valente, G. F. S.; Mendonça, R. C. S.; Pereira, J. A. M.; Felix, L. B.; *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *132*, 627.
13. Dubrawski, K. L.; Mohseni, M.; *Water Res.* **2013**, *47*, 5371.
14. Valente, G. F. S.; Mendonça, R. C. S.; Pereira, J. A. M.; Felix, L. B.; *J. Environ. Sci. Health, Part B.* **2012**, *47*, 355.
15. Bayar, S.; Yıldız, Y. Ş.; Yılmaz, A. E.; İrdemez, Ş.; *Desalination* **2011**, *280*, 103.
16. Asselin, M.; Drogui, P.; Benmoussa, H.; Blais, J. F.; *Chemosphere* **2008**, *72*, 1727.
17. Yetilmezsoy, K.; Ilhan, F.; Sapci-Zengin, Z.; Sakar, S.; Gonullu, M. T.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 120.
18. Bayramoglu, M.; Kobya, M.; Eyvaz, M.; Senturk, E.; *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *51*, 404.
19. Kobya, M.; Hiz, H.; Senturk, E.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; *Desalination* **2006**, *190*, 201.
20. Holt, P. K.; Barton, G. W.; Mitchell, C. A.; *Chemosphere* **2005**, *59*, 355.
21. Crespilho, F. N.; Gomes, C.; Oliveira, M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 387.
22. Valente, G. F. S.; Mendonça, R. C. S.; Pereira, J. A. M.; *Cienc. Rural* **2015**, 1713.
23. Cerqueira, A. A.; Marques, M. R. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 59.
24. Meneses, J. M.; Vasconcelos, R. F.; Fernandes, T. F.; Araújo, G. T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 235.
25. Chen, G.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 11.
26. Ba, D.; Boyacı, H.; *J. Food Eng.* **2007**, *78*, 836.
27. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., Washington, 1995.
28. Arend, D. N.; *Minitab 16 – Statistical Software*; State College, PA: Minitab, Inc, 2010.
29. Jeyamkonda, S.; Jaya, D. S.; Holle, R.; *Int. J. Food Microbiol.* **2001**, *64*, 343.
30. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>, acessada em Janeiro 2017.
31. <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/part-432>, acessada em Janeiro 2017.
32. Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4178.
33. <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>, acessada em Janeiro 2017.
34. Jiménez, C.; Sáez, C.; Martínez, F.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A.; *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *98*, 102.
35. Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8749.
36. Snoeyink, V. L.; Jenkin, D.; *Water Chemistry*, 1^a ed., New York, 1980.