



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA (CTEC)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL DA SILVA OLIVEIRA DE HOLANDA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NO  
TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE SORVETES**

MACEIÓ-AL

2020

RAFAEL DA SILVA OLIVEIRA DE HOLANDA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NO  
TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE SORVETES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Co-orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Jose Edmundo Accioly de Souza

MACEIÓ-AL

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

H722a Holanda, Rafael da Silva Oliveira de.

Avaliação da eficiência do processo eletroquímico no tratamento do efluente da indústria de sorvetes / Rafael da Silva Oliveira de Holanda. – 2020.  
63 f. : il., tabs. color.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: José Edmundo Accioly de Souza.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 59-63.

1. Efluentes industriais. 2. Sistema eletroquímico. 3. Tratamento de efluentes. 4. Eletroflotação. 5. Eletrooxidação. I. Título.

CDU: 544.6.018.2: 628.4.038

Rafael da Silva Oliveira de Holanda

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO  
NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE  
SORVETES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 18 de Fevereiro de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

*Carmem Lúcia Zanta*

Profª. Drª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (Orientadora – PPGEQ/UFAL)

*José Edmundo Accioly de Souza*

Prof. Dr. José Edmundo Accioly de Souza (Coorientador - IQB/UFAL)

*João Inácio Soletti*

Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)

*Karina Ribeiro Salomon*

Profª. Drª. Karina Ribeiro Salomon (CTEC/UFAL)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, principalmente por ter conhecido pessoas e lugares interessantes, mas também por ter vivido fases difíceis, que foram matérias-primas de aprendizado, e por ter iluminado o meu caminho durante esta caminhada.

A minha avó Lindinalva Benedita da Silva e meus pais Raimundo e Cida, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido condições para me tornar o profissional e homem que sou e sempre me apoiaram em tudo que fiz. Obrigado pela vida maravilhosa que me proporcionaram, pelas diversas coisas que me ensinaram desde pequeno, pelo amor incondicional, carinho, amizade, compreensão, apoio, afeto, reconhecimento, compreensão por tantos momentos de ausência, pela importância e influência na minha vida. Eles são meus heróis a quem eu rogo todas as noites a minha existência. E merecem meus agradecimentos, o meu amor e muito obrigado!

À meu parceiro e amigo Renato Duarte ouvinte, atento de algumas dúvidas, paciente nos momentos de inquietação, cansaço, desânimos e sucessos, pelo apoio, pela confiança e pela valorização sempre tão entusiasta do meu trabalho, dando-me, desta forma, coragem para ultrapassar a culpa pelo tempo que a cada dia lhe subtraía.

Aos meus orientadores e amigos Carmen e Edmundo pela disponibilidade manifestada para orientar este trabalho, pela preciosa ajuda na definição do objetivo do estudo, pela exigência de método e rigor, pela incansável orientação científica, pela revisão crítica do texto, pelos profícuos comentários, esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela cedência e indicação de alguma bibliografia relevante para a temática em análise, pelos oportunos conselhos, pela acessibilidade, cordialidade e simpatia demonstradas, pela confiança que sempre me concedeu e pelo permanente estímulo que, por vezes, se tornaram decisivos em determinados momentos da elaboração desta dissertação, pelo interesse evidenciado, incluindo o benéfico acompanhamento ao longo do meu percurso acadêmico, contribuindo de forma ímpar para minha formação profissional.

E por fim, mas não menos importante agradeço a CAPES, CNPQ, FAPEAL e a UFAL por ter financiado esse trabalho, proporcionando qualidade e grande relevância científica

## RESUMO

Os efluentes das indústrias de produtos derivados do leite apresentam como característica principal uma grande quantidade de carga orgânica, o que dificulta o tratamento, necessitando passar por vários processos e etapas gerando um alto custo operacional. Nesta perspectiva decidiu-se desenvolver um sistema eletroquímico para o tratamento desse efluente utilizando DSA como material eletródico. O sistema foi composto de um reator vertical com os eletrodos posicionados na base do reator, formando uma região flotante logo acima dos eletrodos. O sistema operou em fluxo contínuo e em batelada. Nesse estudo foram utilizados eletrodos comerciais do tipo DSA®(Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub>) de 7 x 6 cm, um reator com capacidade de tratamento de 3,8 L de efluente, e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte. Inicialmente foi avaliado o comportamento hidrodinâmico do reator em fluxo contínuo, onde observou-se picos de concentração do indicador, representando a formação de zonas mortas acarretando numa não linearidade no escoamento. No planejamento experimental avaliando a influência da densidade de corrente, vazão e concentração do efluente nas variáveis de respostas DQO e turbidez verificou-se que a densidade de corrente e a interação corrente e concentração são as variáveis mais significativa. Nas condições otimizadas de densidade de corrente de 20mA/cm<sup>2</sup>, concentração do efluente de 2g/L e uma vazão de 370mL/s obteve-se a redução máxima de 84,67% da DQO e de 84,66 de turbidez, após 2 horas de reação em fluxo contínuo. Em batelada a eficiência média para a % de redução de DQO e Turbidez foi de 71,42% e 82,57% respectivamente. No estudo em função do tempo de reação, para ambas as variáveis de resposta, observou-se um aumento da eficiência na redução dos parâmetros das turbidez e DQO tendendo a se manter constante após 60 e 90 minutos de reação, respectivamente, indicando atingir o equilíbrio entre o fluxo de alimentação do reator e a velocidade cinética do tratamento. A eficiência do tratamento tanto em fluxo contínuo quanto em batelada foi associada ao sistema eletroflotação/eletrooxidação. Além de eficiente o sistema mostrou-se economicamente viável com um consumo elétrico estimado de 1,3104 kWh m<sup>-3</sup> nas condições otimizadas.

**Palavras-chaves:** Tratamento de efluentes de sorvete; Reator eletroquímico, eletroflotação/eletrooxidação.

## ABSTRACT

The effluents of the dairy products industries have as its main characteristic a large amount of organic material, which makes the treatment difficult, needing to go through several processes and steps generating a high operational cost. In this perspective it was decided to develop an electrochemical system for the treatment of this effluent using DSA as electrodic material. The system was composed of a vertical reactor with the electrodes positioned at the base of the reactor, forming a floating region just above the electrodes. The system operated in continuous flow and batch. In this study were used commercial DSA® (Ti/Ru<sub>0.34</sub>Ti<sub>0.66</sub>O<sub>2</sub>) of 7 x 6 cm, a reactor with a treatment capacity of 3.8 L effluent, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> as the support electrolyte. Initially, the hydrodynamic behavior of the continuous flow reactor was evaluated, where peak concentration of the indicator was observed, representing the formation of dead zones leading to a nonlinear flow. In the experimental design evaluating the influence of the current density, flow and effluent concentration on the COD and turbidity as response variables, it was found that the current density and the interaction current and concentration are the most significant variables. Under optimized conditions of current density of 20 mA cm<sup>-2</sup>, effluent concentration of 2g L<sup>-1</sup> and a flow rate of 370 mL s<sup>-1</sup>, a maximum reduction of 84.67% COD and 84.66 turbidity was obtained after 2 hours of reaction in continuous flow. In batch the average efficiency for COD and turbidity reduction was 71.42 and 82.57%, respectively. In the study as a function of reaction time, for both response variables, there was an increase in efficiency in reducing of turbidity and COD tending to remain constant after 60 and 90 minutes of reaction, respectively, indicating reaching equilibrium between the reactor feed flow and the kinetic race of the treatment. Treatment efficiency in both continuous and batch flow was associated with the electroflotation / electrooxidation system. In addition to being efficient, the system proved to be economically viable with an estimated electrical consumption of 1.3104 kWh m<sup>-3</sup> under optimized conditions.

**Keywords:** Ice cream wastewater treatment; Electrochemical reactor, electroflotation / electrooxidation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxo grama do processo de preparação do sorvete..	17
Figura 2- Fluxo grama dos principais efluentes gerados na fábrica.....	18
Figura 3- Fluxo grama do procedimento CIP.....	19
Figura 4- Interações que ocorrem no processo de eletrocoagulação/floculação .....	27
Figura 5- Mecanismo que ocorre a eletrocoagulação .....	28
Figura 6-Esquema do mecanismo de reação DSA, no qual ocorre (1) descarga de água; (2) formação de óxidos superiores; (3) e (4) formação simultânea de O <sub>2</sub> ; (5) oxidação completa; e (6) oxidação seletiva. ....	30
Figura 7- Desenho esquemático do sistema desenvolvido para os experimentos de eletroflotação.....	35
Figura 8 – Curva de calibração da concentração salina em função da condutividade elétrica (mS /cm).....	40
Figura 9 – Comportamento hidrodinâmico do reator. ....	41
Figura 10 – Relação dos dados reais com os Analise da redução de DQO em diferentes densidades de corrente .....	42
Figura 11 – Relação dos dados reais com os pretendidos para a DQO .....	48
Figura 12 – Taxa de remoção de DQO com 95% de confiança .....	49
Figura13– Superfície de resposta da matriz de planejamento experimental para DQO.....	50
Figura 14 – Níveis estatísticos das curvas experimentais DQO.....	50
Figura 15 – Relação dos dados reais com os pretendidos para a turbidez.....	51
Figura 16- Taxa de remoção de turbidez com 95% de confiança .....	51
Figura 17 - Superfície de resposta da matriz de planejamento experimental para turbidez.....	52
Figura 18 - Níveis estatísticos das curvas experimentais turbidez .....	52
Figura 19- Efeito do tempo de eletrólise na DQO baseado no planejamento experimental... .	54
Figura 20- Efeito do tempo de eletrólise na condutividade elétrica das amostras .....	54
Figura 21 - Efeito do tempo de eletrólise na turbidez das amostras.....	55

## LISTA DE TABELA

Tabela 1- Fontes de lipídios e suas respectivas concentrações.....	20
Tabela 2 – Potencial Eletroquímico dos agentes oxidantes.....	23
Tabela 3- Padrões de qualidade do efluente industrial segundo a Resolução nº357 de 2005 do CONAMA. ....	30
Tabela 4 – Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	38
Tabela 5-Matriz de um planejamento experimental 2 <sup>3</sup> valores máximo e mínimo.....	37
Tabela 6- Caracterização do efluente bruto .....	39
Tabela 7- Matriz de um planejamento experimental 2 <sup>3</sup> .....	43
Tabela 8- Respostas do planejamento experimental fatorial completo 2 <sup>3</sup> .....	44
Tabela 9- Matriz do planejamento e respostas com os valores médios.....	45
Tabela 10- Dados calculados para média e variância.....	45
Tabela 11- Estudo dos efeitos com relação a redução de DQO .....	46
Tabela 12- Dados calculados para média e variância da turbidez.....	46
Tabela 13- Estudo dos efeitos com relação a redução de turbidez.....	47
Tabela 14- Análise de variância ANOVA ART % Redução de DQO .....	47
Tabela 15- Análise de variância ANOVA ART- % Redução de Turbidez.....	48
Tabela 16- Ensaios em batelada, sobre a condição ótima de operação .....	57

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO .....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	15
3.1 Industria do Sorvete .....	15
3.2 Processo na Industria de Sorvete .....	16
3.3 Efluente da Industria de Sorvete .....	17
3.4 Tipos de Tratamento .....	20
3.4.1 Métodos Físicos de Tratamento .....	21
3.4.2 Métodos Químicos de Tratamento .....	21
3.4.3 Métodos Biológicos de Tratamento .....	21
3.5 Tratamento mais Utilizado no Efluente de Sorvetes.....	22
3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs) .....	23
3.7 Processos Eletroquímicos .....	25
3.7.1 Eletrocoagulação .....	25
3.7.2 Eletroflotação .....	26
3.7.3 Eletrodo de DSA <sup>®</sup> .....	28
3.8 Legislação Ambiental .....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Reagentes .....	33
4.2 Equipamentos.....	33
4.3 Coleta das Amostras de Efluentes Líquidos .....	33
4.4 Reações Eletroquímicas .....	34
4.5 Ensaios em Fluxo Contínuo.....	35

4.5.1 Tempo de Detenção Hidráulica.....	35
4.5.2 Efeito do Tempo de Eletrolise.....	36
4.5.3 Planejamento Experimental.....	36
4.6 Ensaio em Batelada .....	38
4.7 Métodos Analíticos .....	38
4.7.1 Demanda Química de Oxigênio .....	38
4.7.2 Turbidez .....	38
4.8 Consumo de Energia.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Caracterização do Efluente Bruto .....	40
5.2 Tratamento do Efluente em Fluxo Contínuo .....	40
5.2.1 Avaliação do Comportamento Hidrodinâmico do Reator.....	41
5.2.2 Análise da Densidade de Corrente .....	42
5.2.3 Análise Estatística .....	43
5.2.4 Efeito do Tempo de Eletrolise.....	53
5.3 Tratamento do Efluente em Batelada.....	55
5.4 Eficiência Energética .....	56
6 CONCLUSÃO.....	57
7 PERSPECTIVAS .....	58
8 REFERÊNCIAS .....	59

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de sorvete, que são derivadas das indústrias de laticínios, contêm em seus despejos quantidades variáveis de leite diluído e sólidos flutuantes (principalmente substâncias graxas de variadas fontes), apresentando elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos suspensos (NAIME; GARCIA, 2016).

Nutrientes como nitrogênio e fósforo, presentes no leite, são considerados essências para os tratamentos biológicos, contudo, quando gerados em grandes quantidades em processadoras de laticínios se constituem poluentes inorgânicos, ocasionando a extrapolação desse tipo de efluente, o qual possui cerca de 3% de proteínas e 1.000 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo e pode vir a causar a eutrofização dos rios (BRUM et al., 2017).

Segundo Farah (2012), calcula-se que entre 1 bilhão e 2,4 bilhões de pessoas terão que viver em países com recursos escassos de água em 2050. Hoje a água limpa do planeta vem se igualando a condição do petróleo em 1973: uma *commodity* em crise, onde facilmente pode levar a economia mundial ao estado de desordem.

Com o decorrer dos anos as populações em todo o mundo têm aumentado, o desenvolvimento industrial tem acompanhado esse desenvolvimento e com isso o consumo hídrico tem crescido. Como decorrência, os recursos naturais vêm sofrendo altos impactos, uma vez que, a água envolvida nos processos industriais retorna ao seu *habitat* natural como efluente líquido e se os efluentes não forem devidamente tratados podem ser uma potencial fonte contaminadora. No Brasil 43% da água é utilizada em atividades domésticas, 40% na agricultura e 17% na indústria. A indústria, embora ocupando o terceiro lugar no consumo de água, é um agente potencialmente gerador de impactos ambientais. (CRESPILHO & REZEDE 2004).

As fabricas de sorvetes, lançam uma enorme fração de seus resíduos no meio ambiente, sendo que na sua maioria, não passam por tratamento adequado. Esses resíduos contêm grande variabilidade de contaminantes, onde os mesmos dependem da água utilizada, do controle exercido sobre suas várias descargas e do tipo de processo industrial. Dados da ABIS (2018) evidenciam que no Brasil há um agravamento ainda maior relacionado a esse problema, ao se considerar que cerca de 90% das empresas de sorvetes são de médio e pequeno porte e, boa parte delas não possuem quadro técnico de

funcionários que saibam lidar com as mudanças inerentes à implementação de novas tecnologias, nem com a operação de sistemas de tratamento de efluentes (CRUZ, 2009).

As indústrias de sorvete brasileiras estão associadas à geração de grandes volumes de águas residuais (BASKARAN et. al., 2003), as quais contém leite e produtos lácteos junto a água de lavagem. Na indústria, a água é utilizada em todas as etapas industriais: limpeza, higienização, aquecimento, resfriamento e lavagem de pisos (SARKAR et.al., 2006). Para cada caixa de sorvete processada gera-se em torno de 1,8 vezes este volume em águas residuais. A partir desse fato, nota-se que as indústrias produtoras de sorvete, em particular as de pequeno porte, têm se preocupado em atender aos critérios de descarte da legislação CONAMA nº 430/2011 para poder comercializar de forma legal o seu produto.

Durante a fabricação de qualquer produto, geram-se resíduos, que precisam ser levados para um tratamento adequado evitando assim a contaminação das águas. Os métodos de tratamento estão diretamente ligados às características da água utilizada ao tipo de efluente gerado e ao controle operacional da indústria.

No meio de tantas possibilidades de tratamentos se destacam hoje, no mercado, os métodos biológicos, físicos e químicos onde estão envolvidas técnicas de separação de fases, processos adsorptivos por troca iônica, lagoas de decantação e oxidação química. Há também outras técnicas que veem sendo muito estudadas, entre elas os processos oxidativos avançados. No geral muitos processos de tratamento utilizam a adição de agentes coagulantes e floculantes, como por exemplo, sais de alumínio, ferro e polímeros. O uso dessas substâncias pode causar danos ambientais em decorrência de suas altas taxas de toxicidades, podendo, em baixas concentrações, agredir o meio ambiente danificando os espécimes aquáticas do corpo receptor, além disto não são eficientes para a remoção de muitos poluentes persistentes que acabam se acumulando no meio ambiente.

Diante de tais informações, vários estudos vêm dando destaque para processos eletroquímicos de tratamento de efluentes. Esse processo consiste na geração de várias reações através da transferência de elétrons. O tratamento eletroquímico pode ocorrer através da eletroflotação, eletrocoagulação/eletrofloculação, além da eletrooxidação direta e indireta. O processo envolvido em cada tratamento depende das condições experimentais como: composição do meio reacional, material eletródico e *design* do reator. A otimização destas condições experimentais é fundamental para sucesso do sistema de tratamento.

Dentro do exposto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um tratamento de efluente para a indústria de sorvete utilizando processos eletroquímicos. Os estudos envolvem a construção de um reator eletroquímico com otimização das condições experimentais e avaliação da viabilidade econômica do processo

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um processo de tratamento de efluente da indústria de sorvete utilizando processo eletroquímico, visando reduzir a carga orgânica do efluente adequando-o para descarte.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Construir um reator eletroquímico de uso contínuo e em batelada;
- Determinar as condições experimentais de densidade de corrente, concentração do efluente e controle de vazão mais adequadas para os processos de oxidação/flotação do efluente;
- Avaliar os custos energéticos relativos ao processo de tratamento eletroquímico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 Industria do Sorvete

Muitos autores citam vários mitos sobre a história do sorvete relacionados a bebidas congeladas e gelo, que foram populares na Europa durante tempos medievais. Não existe uma descrição precisa, exceto que neve e gelo eram usados para resfriar e possibilitar congelamento de sobremesas.

O sorvete chegou ao Brasil em 1834, quando dois comerciantes do Rio de Janeiro compraram gelo vindo dos Estados Unidos e fabricaram sorvetes com frutas tropicais. Atualmente, o mercado brasileiro de sorvetes está dividido entre os produtos industrializados e os fabricados em escala artesanal. Este alimento já enfrentou diversas dificuldades de armazenamento em sua história e já foi símbolo da juventude. Hoje, necessita enfrentar outros desafios, como a sazonalidade apresentada no mercado brasileiro de sorvete, a baixa profissionalização do setor e a carência de tecnicidade.

Vale salientar que em nosso país, o consumo de sorvetes é baixo se comparada com a Nova Zelândia que é considerado o país que possui a maior taxa de consumo de sorvete de em média 26,30 litros por pessoa ao ano, e segundo a ABIS(2018) o Brasil consome em média por pessoa ao ano um volume de 5,20 litros, principalmente em épocas de calor.

Entre 2010 e 2017, o consumo total de sorvetes no Brasil cresceu 42,7% e em 2018, a indústria de sorvete brasileira chegou a produzir em torno de um bilhão de litros (ABIS, 2018). Além de ser um produto de baixo custo, de fácil fabricação e poder ser apresentado em uma grande variedade de formas, texturas e sabores (GRANGER et al.,2005), o sorvete possui alto valor nutricional e representa uma excelente fonte de energia.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, resolução RDC n. 266, sorvete ou gelado comestível é definido como:

Um produto alimentício obtido a partir de uma emulsão de gordura e proteínas, com ou sem adição de outros ingredientes e substâncias, ou de uma mistura de água, açúcares e outros ingredientes e substâncias que tenham sido submetidas ao congelamento, em condições tais que garantam a conservação do produto no estado congelado ou parcialmente congelado, durante a armazenagem, o transporte e a entrega ao consumo.

Segundo a legislação brasileira (ANVISA), portaria nº 379, de 26 de abril de 1999, 14 os gelados comestíveis podem ser classificados em:

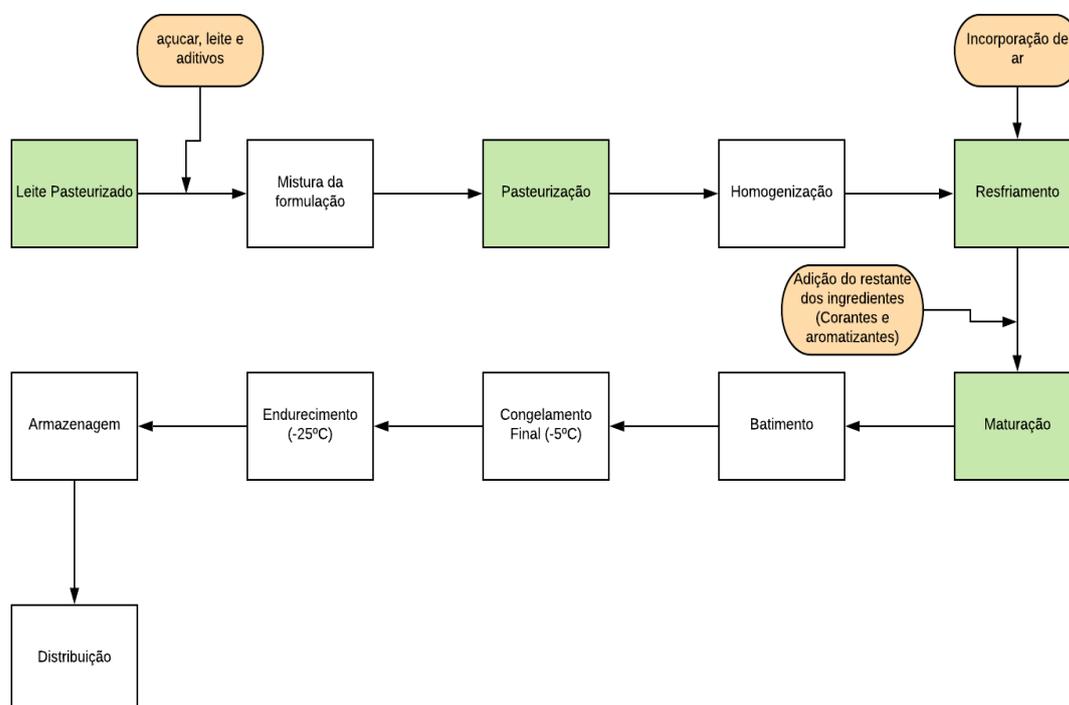
- a) Sorvetes de massa ou cremosos - compostos basicamente de leite e derivados lácteos e/ou outras matérias primas alimentares, nos quais os teores de gordura e/ou proteína são total ou parcialmente de origem não láctea, contendo no mínimo 3% de gordura e 2,5% de proteínas, podendo ser adicionados outros ingredientes alimentares;
- b) Sherbets - são os produtos elaborados basicamente com leite e ou derivados lácteos e/ou outras matérias-primas alimentares e que contêm uma pequena porção de proteína e gordura, as quais podem ser total ou parcialmente de origem não láctea, contendo no mínimo 1% de gordura e 1% de proteína;
- c) Sorbets - produto elaborado basicamente com polpa de fruta, sucos ou pedaços de frutas e açúcares;
- d) Picolés - são porções individuais de gelados comestíveis de várias composições, geralmente suportadas por uma haste, obtida por resfriamento até o congelamento da mistura homogênea ou não, de ingredientes alimentares, com ou sem batimento.

Com isso, o Ministério da Saúde, seguindo a portaria de número 379 de 26 de abril de 1999, defini que o sorvete deve ser armazenado em uma temperatura máxima de -18°C, a qual deve ser medida no produto. Quando o produto é exposto à venda, é tolerada a temperatura de -12°C no produto.

### **3.2 Processo na Indústria de Sorvetes**

Embora a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, defina de forma simples o processo de fabricação de sorvetes, o procedimento de fabricação comercial é muito mais complicado. É preparado numa forma de creme, geralmente com cerca de 40% com teor de gordura e leite integral. O açúcar é facilmente pesado diretamente dentro da mistura, mas se o leite condensado é usado como aditivo, por exemplo, deve ser calculado o total de açúcar nele contido para balancear o açúcar adicionado. Normalmente o processo industrial segue o fluxograma mostrado na Figura 1, onde vai desde a escolha da matéria prima ao armazenamento do produto final.

**Figura 1-** Fluxograma do processo de preparação do sorvete.



Fonte: Autor, 2019.

Os termos em laranja representam os aditivos colocados ao longo do processo e os blocos em verde itens que representam os Pontos Críticos de Controle (PCC) para a qualidade do produto final. Vale ressaltar que um dos padrões de qualidade do produto é sua textura fina e lisa. Para alcançar esse objetivo são usados produtos que mantêm a água em sua forma hidratada, facilitando a formação de pequenos cristais de gelo, onde quando se pensa em ingredientes adicionais, deve-se lembrar dos colóides de proteção que são inseridos na mistura para se obter bons resultados nesta operação. Estes são de alto grau de gelatina, gomas vegetais, frutas pectina, alginato de algas, e vários produtos de caseína de leite. Às vezes, uma pequena quantidade de ovos é adicionada para melhorar as propriedades espumantes da mistura.

### 3.3 Efluente da Indústria de Sorvetes

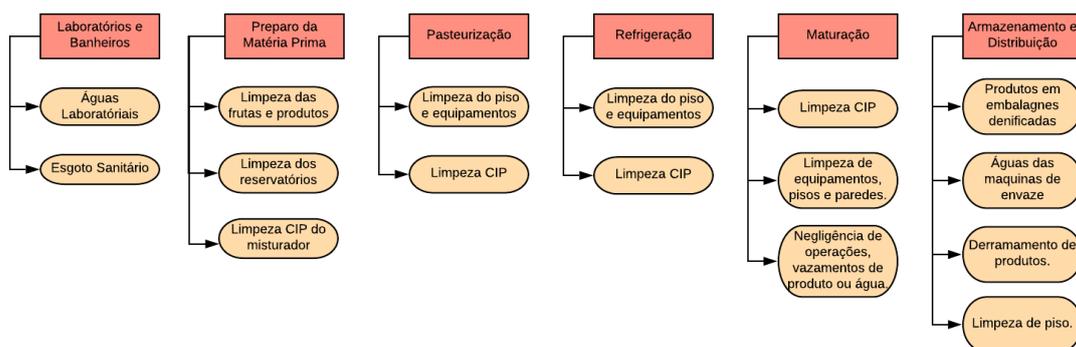
A composição do efluente advindo de fábricas de sorvetes são compostos basicamente de detergentes e desinfetantes, como também dos compostos associados ao leite, como gorduras, proteínas e carboidratos. Segundo Alberton (2009), para degradar 1kg de gordura são necessários 3kg de DQO, para 1kg de lactose é necessário 1,13kg de DQO e para 1kg de proteína é necessário 1,36kg de DQO. E dependendo de como esteja sendo produzido o sorvete, pode-se ter contribuição de pedaços de frutas, essências e outros produtos que podem elevar a quantidade de matéria orgânica contida no efluente, com isso dando uma característica ao efluente de uma alta densidade de compostos orgânicos.

De forma mais clara, Andrade (2011) verificou que a maioria dos resíduos líquidos das indústrias produtoras de sorvete possuem a prática de limpeza CIP( Clean In Place) que ocorrem constantemente e a limpeza do processo, desde o preparo da matéria prima ao equipamento responsável pelo armazenamento e distribuição do produto, como:

- a) Lavagem de equipamentos de produção;
- b) Águas laboratoriais;
- c) Derrames devido a vazamentos, operações deficientes de equipamentos e transbordamento de unidades;
- d) Destruição de embalagens, transformando o produto de tal embalagem em efluente;
- e) Limpezas de pisos e estruturas dentro e fora das salas de produção;
- f) Águas utilizadas para resfriamento de máquinas e envase do sorvete.

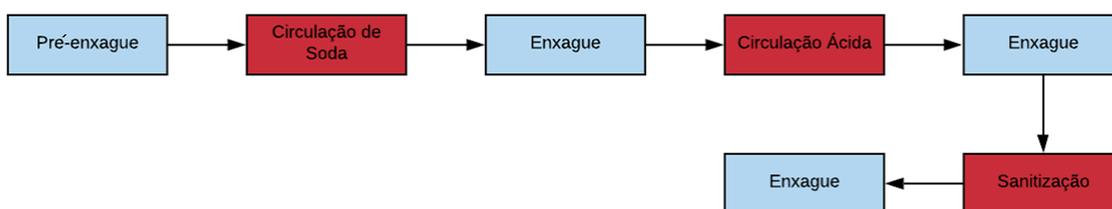
Note no fluxograma representado pela Figura 2, os possíveis efluentes gerados em toda a fábrica de sorvetes e que precisa passar por um tratamento.

**Figura 2-** Fluxograma dos principais efluentes gerados na fábrica.



Estas operações de higienização na indústria de sorvetes tem o foco na remoção de minerais e possíveis resíduos orgânicos presente no processo, onde basicamente são constituídos de carboidratos, lipídios e proteínas (Maganha, 2006). Por isso é aplicado o procedimento de limpeza CIP em toda a prática de fabricação do produto. O sistema CIP de limpeza, segue um padrão de excussão técnico definido pelo Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT(2014), onde o mesmo é mostrado na Figura 3.

**Figura 3-** Fluxograma do procedimento CIP.



Fonte: Autor, 2019, modificado do SBRT (2014).

Seguindo o fluxograma 3, a própria SBRT definiu quais os produtos químicos que iriam envolver todo o procedimento de limpeza do piso e equipamentos, onde temos, NaOH a uma concentração de 30% e HNO<sub>3</sub> à uma concentração de 50%, onde combinados em uma solução que pode variar de 0,90 – 3% define a eficiência para tratamento do equipamento em função do tempo.

Com isso o efluente da fábrica de sorvetes além de toda sua característica de possuir uma alta carga orgânica, o mesmo ainda é constituído por compostos químicos que fazem parte do CIP. Uma das características mais marcantes, além de todos os compostos que fazem parte do efluente, é sua alta carga de lipídios, que segundo Mendes et al. (2005), são causadores de grandes danos ao meio ambiente, pois formam filmes oleosos nas superfícies dos corpos de água, impedindo a passagem dos raios solares e a difusão do oxigênio do ar, promovendo a mortandade dos seres vivos que se encontram nesse meio.

A Tabela 1 mostra as concentrações de lipídios (mg/L) contidos em águas residuárias com suas principais fontes geradoras.

**Tabela 1-** Fontes de lipídios e suas respectivas concentrações.

<b>Tipos de Efluentes</b>	<b>concentrações de lipídios (mg/L)</b>
Doméstico	40- 100
Matadouros e Avícolas	Acima de 500
Laticínios	4.680
Restaurantes	98
Azeite de Oliva	16.000
Sorvetes	845

Fonte: Mendes et al (2005)

Sabendo dessas características do efluente, segundo a Embrapa (2019), fábricas de sorvetes onde o padrão de higiene pela vigilância sanitária é alto, geralmente é consumida muita água potável. Em particular, uma fábrica de sorvetes de Alagoas, consome em média de 1 a 3 litros de água para cada litro de sorvete processado. Onde em cada etapa do processo de fabricação é recolhido uma solução de efluente viscoso, denominada licor, rico em gordura, carboidratos, proteínas, nutrientes e sólidos em suspensão.

Logo, para se verificar o melhor procedimento de tratar esse tipo de efluente gerado, precisa-se levar em consideração seus subprodutos produzidos e a concentração de matéria orgânica presente em solução. Hoje no mercado, as principais forma de tratamento são os biológicos onde segue várias etapas de tratamento preliminar, secundário e terciário e os tratamentos físico-químicos. Vale ressaltar também que os tratamentos eletroquímicos veem ganhando amplo destaque quando o efluente em questão possui características como o do sorvete, com uma alta carga orgânica.

### **3.4 Tipos de Tratamentos**

Para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica como o caso do sorvete, existe vários métodos, divididos em várias etapas, onde parte de tratamento preliminar ou físico com uso de gradeamento ou peneira, calha Parshall e caixa de areia; tratamento primário ou físico-químico com o uso de equalizador e flotador; tratamento secundário ou biológico com reatores biológicos, decantador primário, decantador secundário e o adensamento de lodo; e por fim, um tratamento terciário, normalmente com o uso de lagoas facultativas.

### 3.4.1 Métodos Físicos de Tratamento

Métodos físicos são assim definidos em razão dos fenômenos físicos que ocorrem durante a remoção ou transformação dos poluentes presentes nas águas residuárias, onde abrangem desde a remoção de sólidos de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias e lipídios.

No caso do efluente do sorvete por possuir alta carga orgânica, o método físico aplicado é a utilização de caixas de gordura que permite a separação por retirada manual ou por meio de raspadores na superfície, onde deve ser evitado temperaturas superiores a 35°C e pH acima de 8,5 na alimentação das mesmas, para evitar a saponificação.

### 3.4.2 Métodos Químicos de Tratamento

Os processos de tratamento químico levam esse nome devido a necessidade de utilização de produtos químicos para aumentar a eficiência de remoção de uma substância, modificar seu estado estrutural ou simplesmente alterar suas características físico-química. Uma das necessidades mais comum quando se utiliza esse tipo de método é a correção do pH, para o processo de coagulação dar o que definimos de eficiência ótima, na formação de flocos. Por exemplo, se o efluente em questão for muito ácido, a correção é feita através de um reagente alcalinizante, como a soda cáustica ou cal que normalmente é utilizado. Tocchetto (2008), afirma que se por ventura o efluente for muito ácido, o uso da cal deverá ser em duas ou mais etapas de tratamento.

Normalmente os procedimentos químicos de tratamento estão associados a técnicas físicas para aumento de eficiência, onde os principais são:

- Coagulação-Floculação;
- Precipitação Química;
- Oxidação;
- Cloração;
- Neutralização ou correção do pH.

Esses processos são largamente empregados para remover material coloidal, cor e turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos.

### **3.4.3 Métodos Biológicos de Tratamento**

Segundo Mendes et al. (2005), dividimos processos biológicos em dois grupos, aeróbico e anaeróbico, onde fatores ligados a esses processos são predominantes na transformação da matéria-orgânica, sob forma de sólidos dissolvidos e em suspensão, em compostos simples como sais minerais, gás carbônico e água.

Este tratamento, em espaços controlados, otimiza a degradação que ocorreria naturalmente nos corpos receptores, onde a decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis irá ocorrer em um tempo pré-programado e condições ambientais controláveis. Onde, essa prática é boa parte das vezes combinada a reatores biológicos, decantadores e um adensador de lodo conforme necessidade (SPERLING, 2002).

Vale ressaltar que, na maioria das fábricas de alimentos o tratamento mais utilizado para seus efluentes é o biológico, onde o mesmo atua na remoção do material orgânico por um processo metabólico de oxidação e síntese de células.

Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (KUNZ et al., 2002).

### **3.5 Tratamento mais Utilizado no Efluente de Sorvetes**

O tratamento convencional de efluentes de indústria de sorvetes envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário como polimento.

Como pré-tratamento dos efluentes de sorvetes, geralmente é utilizado um gradeamento ou caixa de areia para remoção de sólidos grosseiros. As grades são usadas para proteger dispositivos como bombas, registros, tubulações e peças especiais elas costumam ser mecânicas ou de limpeza manual. O espaçamento entre as barras varia normalmente entre 0,5 e 2 cm (GANDHI, 2004). As caixas de areia têm como objetivo reter substâncias inertes, como areias e sólidos minerais sedimentáveis, originárias de águas residuárias. Elas ajudam a evitar abrasão nos equipamentos. No caso de fábricas onde o período de trabalho não é integral ou onde os efluentes são gerados apenas em alguns momentos do dia, os tanques de equalização também são adotados. Nesses tanques

também pode ocorrer a correção de pH, que dependendo das estratégias de limpeza aplicadas, pode variar de 1,6 a 14,0 (BRITZ et al., 2008).

O pré-tratamento é seguido normalmente de tratamento primário com decantação, filtração, coagulação/floculação e/ou flotação com ar comprimido ou com ar dissolvido, sendo a flotação talvez o processo mais usual (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; BRITZ et al., 2008). Essa etapa requer operação cuidadosa e um controle rigoroso das condições operacionais para garantir a eficiência de remoção de gordura, haja vista que altos níveis de gordura (acima de 150 mg/L) causam vários problemas nos sistemas de tratamento biológico.

Como tratamento secundário, por se tratar de efluentes com elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, o tratamento biológico é o mais utilizado e os processos aeróbios são os mais frequentes, destacando-se os lodos ativados, filtros biológicos e lagoas aeradas (BRAILE e CAVALCANTE, 1993; PEIRANO, 1995), embora ultimamente o uso de processos anaeróbios vem aumentando (CAMMAROTA e FREIRE, 2006).

A literatura reporta eficiências de remoção de DBO em sistemas de lodos ativados tratando efluentes de sorvetes entre 73 e 99%. Nesses sistemas, a concentração de biomassa no tanque de aeração normalmente se encontra entre 3.000 e 4.000 mg/L e o tempo de detenção hidráulica (TDH) médio usado é de 7 horas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

### **3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Em geral, na indústria de sorvetes os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Para Mendes et al (2005), o sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga orgânica do efluente. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de compostos orgânicos é alto, sendo necessário um tratamento ou recolocação mais adequado a esse resíduo.

Desta forma, é observada uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Atualmente no mercado, tem-se em destaque os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais se baseiam na

utilização de espécies altamente oxidantes que estão sendo evidenciadas na Tabela 2, onde as mesmas promovem uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO & SILVA, 2012).

Segundo Freire et al (2000) e Silva (2010), os POAs são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos.

Esse radical hidroxila, tem a característica de reagir de forma rápida com muitos compostos orgânicos e tendo uma alta eficiência, onde essa reação é dada por adição a dupla ligação ou como Souza (2010) define, através de abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inofensivas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Os POAs apresentam vantagens como alta aplicabilidade e baixo custo energético o que faz destes processos uma alternativa ambientalmente sustentável (TISA et al., 2014).

**Tabela 2** – Potencial de redox de alguns agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: TISA et al., 2014.

A eficiência dos POAs baseia-se na geração de radicais altamente reativos, que são espécies fortemente oxidantes e não seletivos (RIBEIRO et al., 2014). O radical hidroxila ocupa o segundo lugar, ficando atrás somente do flúor com um potencial redox de 3,06V.

### 3.7 Processos Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos, caracterizam-se pela imposição de uma diferença de potencial e/ou de uma corrente elétrica a um sistema composto de cátodo, ânodo e eletrólito, promovendo reações redox nas superfícies dos eletrodos. A tecnologia eletroquímica é considerada fácil no sentido de automação e operação, uma vez que o reagente desse processo é o elétron e o catalisador está presente no revestimento do eletrodo metálico. Durante todo o processo formam espécies reativas que garantem que essa tecnologia seja uma opção frente as técnicas tradicionais. Vale salientar que para Ribeiro et al (2004), esse processo possui a vantagem de produzir *in situ* compostos oxidantes que aumenta a eficiência do processo, evitando assim o uso e transporte de produtos químicos perigosos.

De forma mais clara, o processo eletroquímico para tratamento de efluente deve-se a utilização de energia elétrica como principal reagente, onde no efluente é liberado elétrons, que diferentemente dos compostos químicos altamente oxidante ou redutores, além de tratar o efluente gera apenas subprodutos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o que torna essa técnica um diferencial comercial e tecnológico.

#### 3.7.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) tem se mostrado uma técnica eletroquímica muito eficiente, na remoção de partículas sólidas suspensas em efluentes, redução de DQO e na remoção de metais. É considerada uma tecnologia amigável, sem impacto ambiental. O processo EC é uma alternativa econômica e ambiental para tratamento e recuperação de água fora dos padrões.

Gusset et al. (2008), define a eletrocoagulação como um processo que gera flocos de hidróxido metálico em um efluente a ser tratado. Se comparar esse processo eletroquímico a técnicas tradicionais de coagulação e floculação, ele irá apresentar a vantagem de remover partículas pequenas, que possuem uma grande probabilidade de serem coaguladas devido ao campo elétrico disposto nelas. Além disso, seus coagulantes são gerados *in situ* pela eletro oxidação. Apesar do uso de energia, o processo tende a ser de baixo custo e com uma alta eficiência energética.

Num trabalho realizado por Kobya et al. (2006), eles verificaram o desenvolvimento da eletrocoagulação do efluente de uma fábrica alimentícia, onde seu efluente possui características semelhantes à do sorvete, uma alta taxa de DQO e turbidez. Nesse processo a EC obteve uma redução para DQO de 60% e 98% de turbidez, onde além de encontrar resultados satisfatório, ressaltou o baixo tempo de operação e a pequena quantidade de lodo produzido.

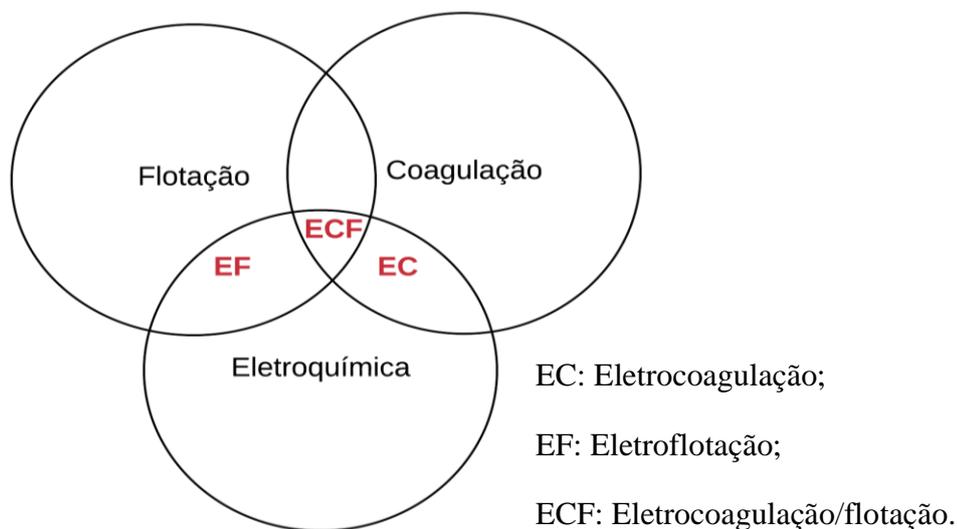
### **3.7.2 Eletroflotação**

A Eletroflotação (EF) é um processo eletroquímico que gera micro-bolhas de oxigênio e hidrogênio, onde estas bolhas, por diferença de peso específico em comparação com o peso específico do líquido a ser tratado tem a tendência de subir em direção a superfície onde está ocorrendo o tratamento, carregando todo o material presente em suspensão, clarificando assim o efluente.

A EF vem ganhando nos últimos anos grande importância devido a demanda por água potável em todo o mundo, onde as leis para descarte de efluente tem se tornado cada vez mais severas e a pressão social em torno de técnicas mais eficientes e que garanta maior qualidade no tratamento tem se tornado maior. Logo por ser uma tecnologia fácil, de baixo custo e por durante todo o processo não oferecer outros agravantes ambientais ela tem despertado alto interesse industrial.

A palavra “eletrocoagulação” (EC) às vezes pode ser usada com “eletroflotação/ eletrofloculação” (EF), e o processo é conhecido como eletrocoagulação/flotação (ECF) (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009). As interações entre os diferentes processos podem ser vistas na figura 4.

**Figura 4-** Interações que ocorrem no processo de eletrocoagulação/floculação

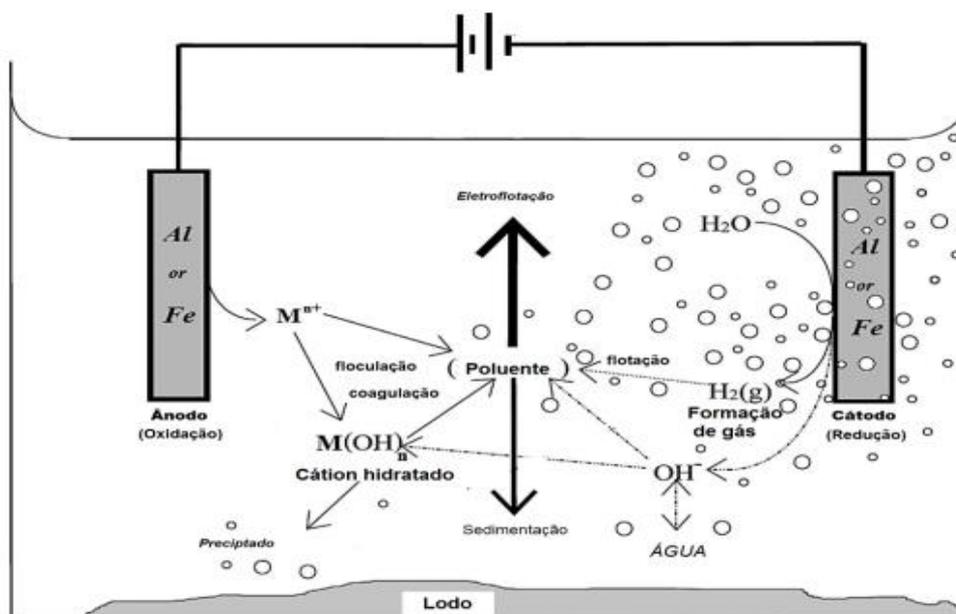


Fonte: Autor, 2019. Modificado de (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009) .

O processo eletroflotação e eletrocoagulação podem ocorrer simultaneamente. Os cátions gerados na fase anódica reagem com a água formando hidróxidos e polihidróxidos de alumínio ou ferro. Paralelamente, tem-se a eletrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo. As microbolhas provocarão a flotação do material floculado transportam para a superfície da solução (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Na Figura 5 é apresentado um esquema exemplificando o processo da eletrocoagulação/eletroflotação.

Vale ressaltar que no processo de eletrofloculação o seu princípio básico decorre da eletroquímica onde é fundamentado pelo físico Michael Faraday, onde ele explica que os íons metálicos são gerados eletroquimicamente, atuando como agentes coagulantes e floculantes para a remoção de poluentes.

**Figura 5-** Mecanismo que ocorre a electrocoagulação/eletroflotação.



Fonte: BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015.

### 3.7.3 Eletrodo de DSA®

Sabe-se que um dos maiores problemas encontrados nos processos eletroquímicos está relacionado à estabilidade do eletrodo. Uma das maiores limitações dos processos eletroquímicos era a estabilidade do material eletrodico, no entanto na década de 60, descobriu-se que os óxidos dos metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros, foram então desenvolvidos eletrodos conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) ou *dimensionally stable anodes* (DSA®). Eletrodos do tipo DSA® são compostos basicamente por titânio revestido com misturas variadas de óxidos de titânio, rutênio, irídio, tântalo, estanho, chumbo e antimônio. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação de uma camada de  $\text{TiO}_2$  a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora. Os óxidos industriais mais comuns são formados por  $\text{RuO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

Em particular, o óxido de rutênio é um catalisador bastante ativo para oxidação de material orgânico, onde vários estados de oxidação podem ser encontrados para o rutênio, onde segundo Steward (1964), são representados abaixo:

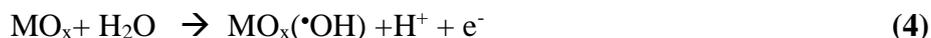




As propriedades catalíticas dos ADE para determinadas reações, entre elas a reação de desprendimento de cloro (RDCl), associadas as propriedades do titânio, fez com que o ADE fosse empregado com sucesso na indústria de cloro e soda. O uso de titânio metálico no eletrodo possibilitou que fossem construídos eletrodos com diferentes formas, permitindo que o gás produzido fosse liberado da célula eletroquímica sem bloquear a superfície do eletrodo. Com isso observou-se melhoria da geometria da célula permitindo a redução da queda ôhmica, causada pela saturação com as bolhas de gás. A estabilidade dos ADE aumentou o tempo de manutenção das células industriais e diminuindo os custos operacionais (Trasatti, 2011).

Nas últimas décadas foi comprovada eficiência dos ADE também para a degradação de compostos orgânicos. Segundo Comninellis et al (1997) o mecanismo de oxidação de compostos orgânicos nos ADE leva em consideração a oxidação eletroquímica da matéria orgânica no oxido do ânodo ( $\text{MO}_{x+1}$ ) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) que ocorrem simultaneamente.

Na primeira fase do mecanismo reacional ocorre a formação do radical hidroxila adsorvido em meio ácido ou básico.



O radical hidroxila adsorvido na superfície do eletrodo pode interagir com oxigênio presente no oxido e, então, formar o oxido superior  $\text{MO}_{x+1}$ :



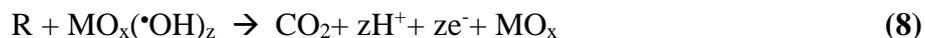
Assim pode-se considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados do “oxigênio ativado”:

- “adsorção física do oxigênio ativo” (radicais hidroxilas adsorvidas).
- “adsorção química do oxigênio ativo” (oxigênio na estrutura do oxido,  $\text{MO}_{x+1}$ ).

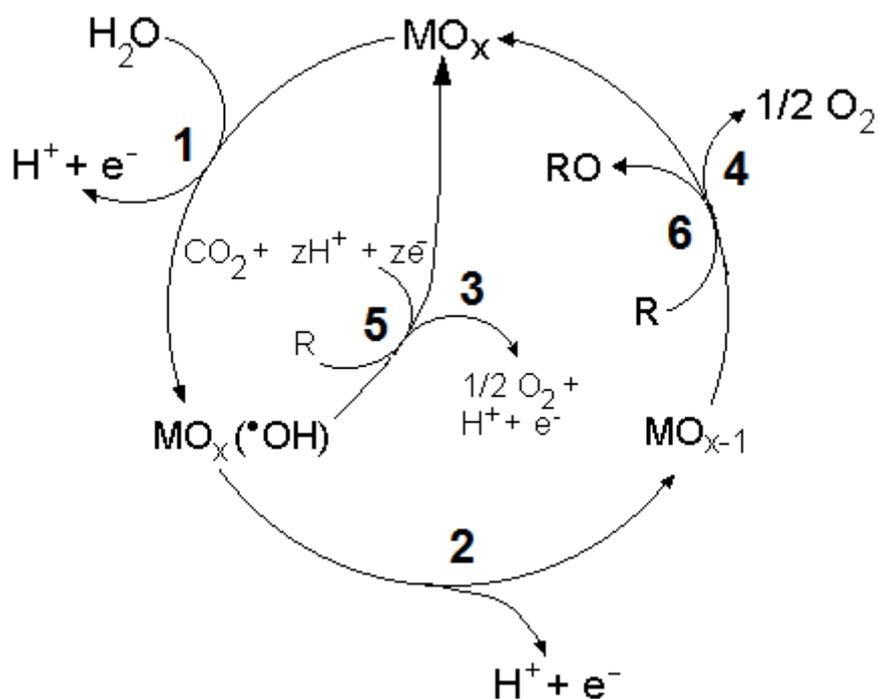
Na ausência de compostos orgânicos que possam ser oxidados, os dois tipos de oxigênio podem produzir oxigênio gasoso:



Quando há presença de compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio ativo pode ser responsável pela combustão completa dos compostos orgânicos e o “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido ( $\text{MO}_{x+1}$ ) participa da formação dos produtos de oxidação seletiva:



**Figura 6**-Esquema do mecanismo de reação DSA, no qual ocorre (1) descarga de água; (2) formação de óxidos superiores; (3) e (4) formação simultânea de  $\text{O}_2$ ; (5) oxidação completa; e (6) oxidação seletiva.



Fonte: COMNINELLIS et al. (1997).

Silva, 2014, em seus estudos voltados a tratamento eletroquímico para degradação de compostos orgânicos oriundos de efluente da piscicultura mostrou que o processo eletroquímico utilizando os ânodos de DSA<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub> O<sub>2</sub>), apresentaram capacidade de degradar a matéria orgânica já na primeira meia hora do processo.

Um outro trabalho de grande destaque foi realizado por Bezerril (2018), onde a mesma afirma que para o tratamento de efluente láctico apesar de apresentar um custo relativamente alto para o setor industrial, o desenvolvimento dessa metodologia se mostrou importante na degradação de compostos poluentes provenientes da indústria de laticínios. O método eletroquímico apresentado possibilitou a utilização de fontes geradoras de energia renovável como as células eólicas ou solares.

### **3.8 Legislação Ambiental**

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites de concentrações para constituintes químicos presentes nos efluentes, e qualquer outro agregado físico presente no mesmo, onde, a qualidade do efluente tratado deve estar diretamente ligada ao seu corpo receptor. As resoluções do CONAMA indicam que independente de onde esse efluente seja formado, antes de chegar ao destino final, esse efluente precisa passar por um tratamento específico que garanta legitimidade da qualidade dele após o tratamento.

O CONAMA dá as diretrizes básicas para o estabelecimento de padrões de qualidade para o lançamento de águas residuárias em corpos d'água, onde é delegado aos órgãos estaduais de controle da poluição o estabelecimento de parâmetros que julgue serem mais adequados aos casos específicos de suas regiões. A Tabela 3 apresenta o que a resolução nº 357 de 2005 define como padrões de qualidade de água, para indústrias de alimentos como a fábrica de sorvetes se adequar.

Nessa mesma resolução ela estabelece em seu artigo 3º que os efluentes oriundos de fontes com alto índice de lipídios somente poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões de exigências.

Vale ressaltar que em 1989 foi criado o serviço de Inspeção Estadual (SIE) pela Lei Federal Nº 7.889, a qual dá atribuições aos estados e municípios com relação a inspeção sanitária e fiscalização de produtos de origem animal. No caso das fábricas de sorvetes, são regulamentadas tanto pelo sistema de Inspeção Estadual e Federal como pelas

Secretarias e Ministérios da Agricultura, quanto pelo Sistema de Vigilância Sanitária Municipal Estadual e Federal (EMBRAPA, 2016).

**Tabela 3-** Padrões de qualidade do efluente industrial segundo a Resolução nº357 de 2005 do CONAMA.

<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Variação máxima permitida</b>	<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Variação máxima permitida</b>
<b>I Físico</b>			Fluoretos	mg/L	10,0
<b>Química</b>					
pH	Faixa	5 a 9	Mg <sup>+2</sup> solúvel	mg/L	1,0
Temperatura	°C	40	Mercúrio total	mg/L	0,01
Sólidos sedimentáveis	mL/L	1,0	Nitrogênio amoniacal	mg/L	20,0
<b>II Químicas</b>			Níquel total	mg/L	2,0
<b>IIa Inorgânicos</b>			Prata total	mg/L	0,1
Arcênio total	mg/L	0,5	Selênio	mg/L	0,3
Bário	mg/L	5,0	Sulfetos	mg/L	1,0
Boro Total	mg/L	5,0	Zinco total	mg/L	5,0
Cádmio Total	mg/L	0,2	<b>IIb orgânicos</b>		
Chumbo	mg/L	0,5	Clorofórmio	mg/L	1,0
Cianetos	mg/L	0,2	Dicloroetano	mg/L	1,0
Cobre	mg/L	1,0	Tricloroetano	mg/L	1,0
Cromo Total	mg/L	0,5	Tetracloroeto de carbono	mg/L	1,0
Estanho	mg/L	4,0	Fenóis	mg/L	0,5
Ferro Total	mg/L	15,0	Óleos minerais, vegetais e animais	mg/L	20,0

Fonte: Autor, 2019 (Adaptado da resolução do CONAMA nº 357 2005)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Efluente e Reagentes

Para o desenvolvimento desse trabalho, foram utilizados o efluente real e um efluente sintético. O efluente real foi coletado em uma empresa de pequeno porte localizado na cidade de Maceió. O efluente sintético foi preparado nas concentrações de  $1 \text{ g L}^{-1}$  e  $2 \text{ g L}^{-1}$  de sorvete dissolvidos em água destilada. A concentração do efluente sintético foi estimada na concentração máxima e mínima do efluente real.

Os reagentes básicos utilizados no processo eletroquímico foram adquiridos comercialmente: Sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) da marca CHEM CRUZ, corante Negro-de-eriocromo T ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$ ) da marca MILLIPORE, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) da marca Quimex e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) da marca Vetec. Todos os produtos foram utilizados como obtidos comercialmente sem purificação.

### 4.2 Equipamentos

Uma fonte de corrente contínua modelo *EMG 18134* de marca POWER foi utilizada nos estudos de eletroflotação variando-se as densidades de correntes em 10 e 20  $\text{mA/cm}^2$ . Para o controle da vazão foi utilizada uma bomba de modelo 7518-10 da marca Masterflex onde nela foi variada a vazão entre 370 e 655  $\text{mL/s}$ . Para o monitoramento da carga orgânica foi utilizado um analisador de DQO, o equipamento Àqua calor de marca POLICONTROL. Para a análise da turbidez, foi utilizado o turbidímetro do modelo TB 1000 de marca Tecnopon. Na análise de pH foi utilizado um medidor de pH de modelo Acorn de marca Oakton. Por fim, foi utilizado condutivímetro de modelo DM 3 e marca Digimed com sua solução padrão de condutividade de  $1.412 \text{ } \mu\text{S/cm}$ .

### 4.3 Procedimentos de coleta das amostras de efluentes líquidos

Neste trabalho foi utilizado efluente sintético preparado com 10 g de sorvete e salinizada com sulfato de sódio ( $1 \text{ mol/L}$ ) para 5 litros de água destilada. E o efluente real para comprovação dos resultados obtidos no tratamento do efluente sintético foi coletado

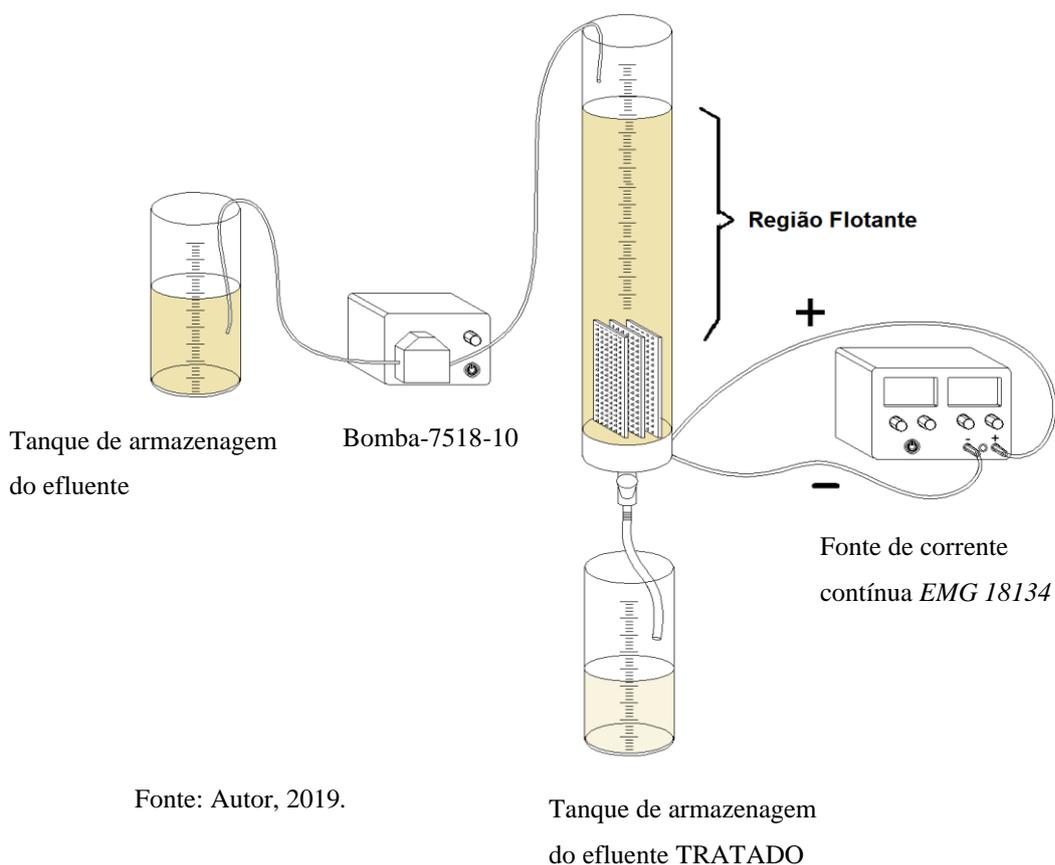
em uma pequena indústria de Maceió, como foi citado e foi proveniente de todas as etapas de processamento da indústria desde a produção de seu produto final até a higienização dos equipamentos.

A coleta dos efluentes foi realizada em uma caixa de gordura localizada dentro da própria fábrica, onde os efluentes da produção são homogeneizados. A equalização do efluente é essencial para se garantir uma maior eficiência do sistema de tratamento. As amostragens foram realizadas na indústria de sorvete no período de junho de 2018 a outubro de 2019.

#### 4.4 Reações Eletroquímicas

As eletrólises foram realizadas em um reator de fluxo contínuo, onde o mesmo também foi adaptado para reações em batelada. O reator possui uma bomba para controle de fluxo e uma fonte contínua de corrente conforme mostrado na Figura 7. O volume total de solução do efluente sintético foi de 5L, e as concentrações de eletrólitos utilizadas foram de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . O tempo reacional foi de 90 minutos.

**Figura 7-** Desenho esquemático do sistema desenvolvido para os experimentos de eletroflotação.



A Figura 7 mostra o sistema desenvolvido para o tratamento do efluente. Este equipamento é composto de uma célula eletrolítica com três eletrodos comerciais de ADE (Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>), sendo dois cátodos e um ânodo. O reator é constituído de acrílico com capacidade de 5,5 litros, onde os eletrodos são colocados na parte inferior do reator e alinhados em paralelo com dimensionamento de 7 cm de altura e 6 cm de largura, possuindo uma espessura média entorno de 1,5mm. As placas foram separadas por um material a base de acrílico com uma distância média de um ao outro de 0,5 cm cada.

A entrada do efluente é na parte superior do reator, a uma distância de 82cm dos eletrodos, formando, assim, uma região flotante que funciona como um pré-tratamento do efluente. Nessa região de flotação é removida grande parte da matéria particulada e sólidos em suspensão, evitando que esse material entre em contato com os eletrodos.

Determinado os parâmetros físicos do reator e tendo verificado o tempo do experimento, fica a critério do engenheiro o planejamento e o dimensionamento caso queira reutilizar esse mesmo equipamento para outro tipo de efluente que não seja de uma fábrica de sorvetes nas características já definidas.

#### **4.5 Ensaaios em fluxo contínuo**

Os ensaios em fluxo contínuo ocorreram seguindo um planejamento experimental, onde inicialmente se classificou o tipo de fluxo existente e em seguida foi feito um pré planejamento experimental para se definir níveis máximos e mínimos e em seguida um planejamento experimental para quantificar os pontos ótimos de operação do reator eletroquímico.

##### **4.5.1 Tempo de Detenção Hidráulica**

Inicialmente preparou-se uma solução traçadora dissolvendo-se 1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 5 L de água destilada. Antes da introdução do traçador, determinou-se a vazão volumétrica empregada na condição experimental pela Equação 9, conhecendo-se o tempo de detenção hidráulico teórico (TDH).

$$TDH = \frac{V}{Q} = \frac{VOLUME}{VAZÃO} \quad (9)$$

Para as medidas das vazões utilizaram-se um cronômetro e uma proveta. Procedeu-se à medição da vazão volumetricamente na saída do reator em intervalos de 60 segundos na condição experimental planejada.

Avaliou-se o comportamento hidrodinâmico, introduzindo-se instantaneamente, no ponto central do afluente do reator um volume de 10 mL do traçador, Negro-de-eriocromo T, com auxílio de agulha e uma seringa. Imediatamente após a injeção do traçador, a concentração salina foi registrada na saída do reator (efluente), em intervalos de coleta de 20 minutos, por meio de uma curva de concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e Condutividade Elétrica, medidos em  $\text{g L}^{-1}$  e  $\text{mS cm}^{-1}$ , respectivamente, aferindo a condutividade elétrica através de soluções padrões de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ . O mapeamento total da distribuição de velocidades do fluido foi feito pela distribuição do tempo de detenção hidráulico (TDH), em três vezes o TDH teórico, sendo necessário para o completo entendimento do comportamento hidráulico do reator (LEVENSPIEL, 2000).

Ao término dos ensaios, as curvas de concentração salina foram comparadas ao comportamento hidrodinâmico teórico com base em reatores ideias de mistura perfeita ou o pistonado.

#### **4.5.2 Efeito do Tempo de Eletrólise**

Foram realizados 24 ensaios preliminares para determinar a eficiência máxima e mínima da concentração do efluente sintético e densidade de corrente, observando padrões como o efeito do tempo da eletrolise na redução de DQO e turbidez, e ainda acompanhando simultaneamente parâmetros como condutividade do meio, onde os tempos de coleta pré definidos foram: 0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos de reação.

#### **4.5.3 Planejamento Experimental**

O planejamento experimental fatorial é normalmente empregado no início dos ensaios, quando há um número grande de fatores a serem estudados, desejando-se avaliar de forma aproximada, com tempo e custo menores, os efeitos destes fatores sobre a variável resposta. Deste modo, para analisar a influência de determinados parâmetros na técnica de eletroflotação foram estudados os seguintes fatores: concentração de sorvete

presente no efluente, densidade de corrente e vazão. Para isso, foi delineado e executado um planejamento fatorial  $2^3$ , isto é, três fatores, cada um com dois níveis.

Na matriz abaixo, foi determinado valores experimentais onde as variáveis estão sendo evidenciadas em níveis por -1 para o nível “baixo” e +1 para o nível “alto”. Cada fator que representa uma determinada influência com seus respectivos valores está apresentado na tabela 4 e 5.

**Tabela 4** – Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial  $2^3$ .

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Concentração de Efluente	1,0 g.L <sup>-1</sup>	2,0 g.L <sup>-1</sup>
Densidade de Corrente	10mA.cm <sup>-2</sup>	20mA.cm <sup>-2</sup>
Vazão	370mL.s <sup>-1</sup>	655mL.s <sup>-1</sup>

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 5**-Matriz de um planejamento experimental  $2^3$  máximo e mínimo.

Ensaio	Concentração do efluente (g. L <sup>-1</sup> )	Densidade de Corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Vazão (mL.s <sup>-1</sup> )
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Autor, 2019.

Essa matriz, para a realização do planejamento experimental fatorial, foi desenvolvida baseada em características relevantes para o efluente sintético do sorvete, onde variáveis respostas foram verificadas e quantificadas como a condutividade elétrica, pH, DQO, turbidez e custo energético.

Esta análise foi realizada com apoio de um software estatístico conhecido como *Statistical Analysis*, onde o mesmo determinava a significância de cada fator nas variáveis respostas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os modelos estatísticos foram avaliados através da Análise de variância ANOVA, sendo estaticamente confiáveis a 95% ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste da razão F ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ).

#### **4.6 Ensaios em Batelada**

Os parâmetros necessários para a realização dos ensaios dos procedimentos em batelada foram obtidos com a realização ensaios preliminares em fluxo contínuo, utilizando como base o resultado ótimo do planejamento experimental. Seus resultados são quantificados e comparados com o de fluxo contínuo para verificar a eficiência dos dois procedimentos.

#### **4.7 Métodos Analíticos**

Durante a reação a concentração do efluente sintético foi monitorada através de alíquotas de solução que foram coletadas antes e após a reação para avaliar a redução de DQO, turbidez, densidade de corrente e pH.

##### **4.7.1 Demanda química de oxigênio**

As análises da DQO foram realizadas pelo método colorimétrico do refluxo fechado (APHA, 2017). De acordo com este método, adiciona-se 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalítica a um tubo ou ampola. O tubo é vedado e invertido para que ocorra a mistura completa dos reagentes. Após este preparo, os tubos são levados a um digestor pré-aquecido a 150 °C, onde ficam por duas horas. Depois de retirados e atingidos a temperatura ambiente lê-se no equipamento Água Calor, que determina a DQO em  $\text{mg L}^{-1}$ .

##### **4.7.2 Turbidez**

A turbidez é medida através do turbidímetro, comparando-se o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão (EMBASA,2000). Quanto maior o espalhamento

maior será a turbidez. Os valores são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT). Sabe-se que cor da água interfere negativamente na medida da turbidez devido à sua propriedade de absorver luz .

#### 4.8 Consumo de Energia

Em um estudo realizado por Hanafi et al. (2011), ele relacionou o consumo de energia a distância entre os eletrodos e o tempo de tratamento, onde quanto maior fosse a distância entre os eletrodos, maior o consumo de energia e conseqüentemente, maior o tempo de detenção hidráulica.

Sabendo que no processo eletroquímico o consumo de energia representa o que tem de maior custo no processo, tem-se que mensurar esta quantidade de consumo de energia em seu maior custo, onde a mesma é dada em razão da tensão entre os dois pontos. Como a corrente elétrica é constante pode-se calcular o consumo elétrico, pela equação 11:

$$C = \frac{Uit}{V} \quad (11)$$

Onde:

$C \rightarrow$  Consumo elétrico em KW.hm<sup>-3</sup>

$U \rightarrow$  Tensão aplicada, V;

$i \rightarrow$  Corrente aplicada, A;

$t \rightarrow$  Tempo de aplicação, h;

$v \rightarrow$  Volume do efluente tratado, m<sup>3</sup>.

Vale ressaltar que segundo o Aneel (2019) o consumo energético para indústrias na cidade de Maceió, é de, em baixa tensão o custo do KWh é de R\$0,55050.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização inicial

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização do efluente bruto da fabricação de sorvetes. De acordo com informações do controle de qualidade da indústria, a mesma possuía programação de produção das linhas de sorvetes tradicionais e os artesanais a base de doces regionais no período das coletas.

Pela resolução do CONAMA 357/05, não há padrões definidos para o descarte de água residuária estabelecida para DQO, que é um parâmetro de alta relevância que define a qualidade da água em questão, feito de forma rápida onde mostra de forma clara o oxigênio necessário para estabilização da matéria orgânica (THEBALDI et. al., 2011).

**Tabela 6-** Caracterização do efluente bruto

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
pH	pH unit	3,30±0,11
Condutividade	μS cm <sup>-1</sup>	1.07±62,43
DQO	mg L <sup>-1</sup>	4.67±150,44
Turbidez	ntu	1.35 ± 194,00
Cor	mg Pt L <sup>-1</sup>	14,90 ± 2,64
Temperatura	°C	24,3 ± 0,60

Fonte: Autor, 2019.

Nota-se que todos esses parâmetros se comparados com o que define o CONAMA na resolução 357/2005, estão todos acima dos limites estabelecidos, evidenciando assim, a necessidade de um tratamento prévio ao descarte.

### 5.2 Tratamento do Efluente em Fluxo Contínuo

Num processo industrial o sistema em fluxo é o que apresenta maior vantagem, pois permite o tratamento sem interrupções e pode ser conduzido simultaneamente a produção. No sistema de fluxo contínuo inicialmente foi realizado uma avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator e em seguida realizou-se a otimização do

processo avaliando a influência da concentração do sorvete, vazão e densidade de corrente aplicada utilizando como variável de resposta a redução da turbidez e DQO do efluente.

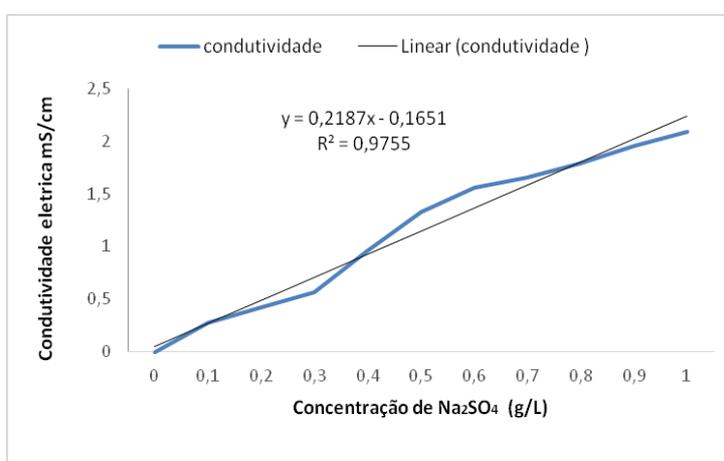
### 5.2.1 Avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator

Para medir o comportamento hidrodinâmico de um reator é preciso quantificar a distribuição de velocidade do fluido pela distribuição do tempo de detenção hidráulico (TDH) comparando com o TDH teórico, que segundo Levenspiel (2000), isso é necessário para o completo entendimento do comportamento hidráulico do reator.

Na Figura 8, tem-se a curva representando a concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (g/L) por unidade de condutividade elétrica (ms/cm), que foi utilizada nas análises de detecção salina no efluente presente no reator.

Com essa curva de calibração, foi possível mensurar a concentração salina do efluente na saída do reator, e por se tratar de uma relação linear envolvendo os teores de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e a condutividade elétrica, registrou-se que o coeficiente de determinação da reta que foi aproximadamente 0,99, 97,45% da variável resposta, com isso cada ponto mostrado na curva pode ser explicado baseado na variável analisada, dando assim confiabilidade as informações de todos os dados coletados para a caracterização do fluxo.

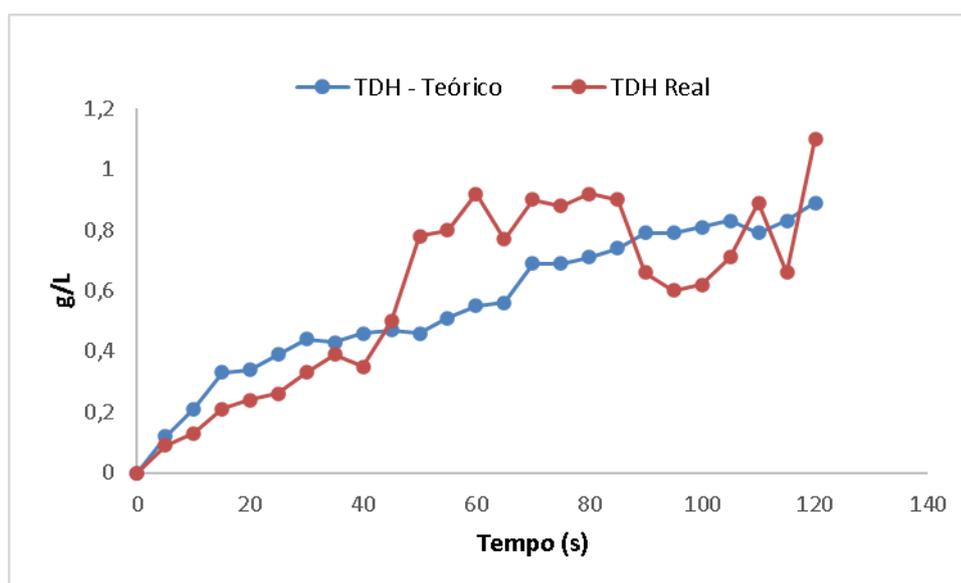
**Figura 8** – Curva de calibração da concentração salina em função da condutividade elétrica (mS /cm).



Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 9 é possível caracterizar o comportamento hidrodinâmico do reator, onde observa-se picos de concentração salina logo nos primeiros TDH's (entre 35 a 50 min), em seguida um crescimento até os próximos 70 minutos de reação. Logo após observa-se um decaimento e no final do procedimento uma nova elevação de concentração significativa. O pico inicial é dado devido a presença do corante Negro-de-eriocromo T e que dá indícios que no reator há caminhos preferencias, onde grande percentual do volume do fluido escoam em tempos menores que os outros (LEVENSPIEL, 2000).

**Figura 9** – Comportamento hidrodinâmico do reator.



Fonte: Autor, 2019.

Segundo Levenspiel (2000), quando a concentração final é maior que a inicial, isso representa a formação de zonas mortas, onde essas zonas representam espaços no reator isolados ou inacessíveis, como angulações retas do tanque próximas a lados internos das curvas ou abaixo de vertedores.

Essas zonas mortas, armazenam concentrações do corante injetado e após um certo tempo e dependendo do fluxo da solução faz com que a concentração de sais aumente com o tempo, acarretando uma não linearidade no escoamento.

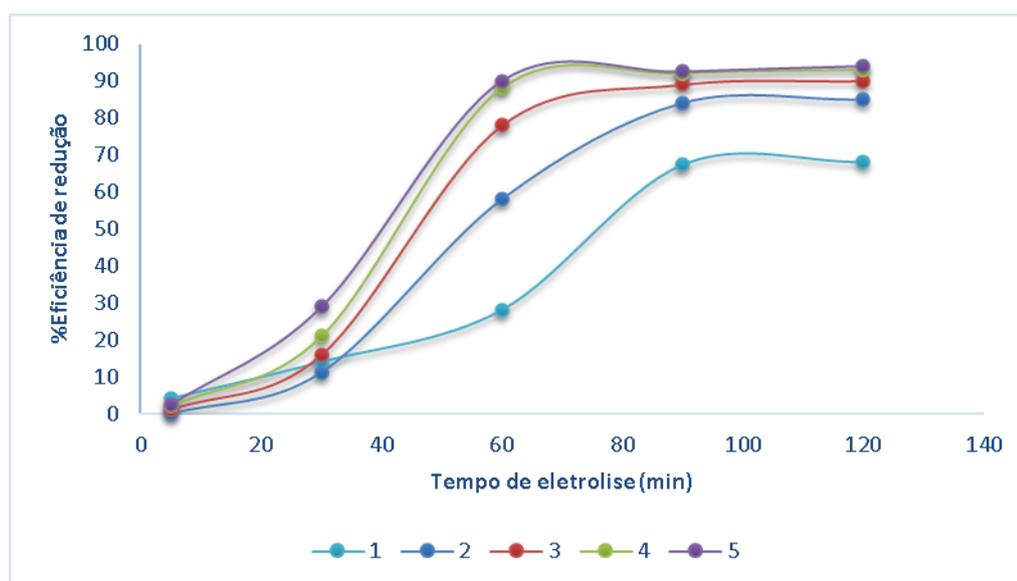
Pela Figura 9, ainda é possível notar que as concentrações máximas do corante oscilaram de forma crescente à medida que o tempo de reação aumentava, esta característica pode estar relacionada com a possível recirculação do indicador durante a reação como já mencionado. Estes fatores, ligado ao comportamento prolongado da reação caracteriza o fluxo como sendo disperso.

### 5.2.2 Análise da Densidade de Corrente

A eficiência da densidade de corrente permite verificar a quantidade de corrente efetivamente utilizada pelo reator, isto é, quanto de corrente usada na eletrolise foi utilizada para converter o reagente no produto desejado. Uma vez que, os únicos fatores que influenciam no consumo energético são a eficiência da corrente e a tensão no reator. Portanto, para minimizar o consumo energético é necessário acertar as condições de eletrolise para que a eficiência da eletrolise seja a maior possível e a tensão do reator a menor possível.

Seguindo essa ideia, foi observado a eficiência da eletrolise em diferentes valores de densidade de corrente, mostrado na figura 3. As densidades trabalhadas vão de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Apresentadas na figura 10, nessa referida ordem.

**Figura 10-** Análise da redução de DQO em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Autor, 2019.

Note que em todas as densidades de corrente, após 90 minutos de reação o sistema tende a um estado estacionário. Em densidades de corrente acima de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , o estado estacionário chega em menos tempo, em torno de 70 a 80 minutos, no entanto, devido a corrente mais alta a tensão também se eleva aumentando o custo operacional, e ainda

quanto maior for a densidade de corrente menor será a durabilidade do eletrodo. Logo uma condição adequada de trabalho seria em torno de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### 5.2.3 Análise Estatística

Para avaliar quais variáveis que influenciam a eficiência do sistema de tratamento, Para avaliar quais variáveis que influenciam a eficiência do sistema de tratamento, foram realizados experimentos utilizando-se efluente sintético de sorvete, variando-se os seguintes parâmetros: concentração de efluente sintético, densidade de corrente e vazão.

A matriz do planejamento com os valores reais e as respostas para a remoção percentual de turbidez e DQO encontram-se apresentados na Tabela 3, onde toda ela segue o planejamento experimental montado na tabela 7 e 8.

**Tabela 7-**Matriz de um planejamento experimental  $2^3$ .

<b>Ensaio</b>	<b>Concentração do efluente (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade de Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Vazão (mL.s<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	1	10	370
<b>2</b>	2	10	370
<b>3</b>	1	20	370
<b>4</b>	2	20	370
<b>5</b>	1	10	655
<b>6</b>	2	10	655
<b>7</b>	1	20	655
<b>8</b>	2	20	655

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 8** – Respostas do planejamento experimental fatorial completo 2<sup>3</sup>

Nº de Ensaio	Redução de DQO			Redução de Turbidez		
	Inicial	Final	% R DQO	Inicial	Final	% R Turbidez
1	626	430	31,31	534	152	71,53
2	896	401	55,24	689	230	66,62
3	600	220	63,33	589	110	81,32
4	917	189	79,39	715	138	80,69
5	670	389	41,94	505	189	62,57
6	859	400	53,43	698	132	81,08
7	673	203	69,83	561	114	79,68
8	878	212	75,85	699	82	88,27
9	633	380	39,96	593	170	71,33
10	905	398	56,02	734	220	70,02
11	615	200	67,48	601	101	83,19
12	879	134	84,75	762	161	79,00
13	654	412	37,00	617	210	63,53
14	790	380	51,89	714	139	80,53
15	700	189	73,00	567	110	80,60
16	879	189	78,50	693	101	84,19
17	657	438	33,33	536	147	70,95
18	967	542	56,08	709	189	73,36
19	715	420	58,74	512	83	83,80
20	1000	103	89,70	713	134	81,15
21	617	347	43,76	531	171	67,79
22	799	394	50,68	696	144	79,23
23	652	272	58,28	643	149	76,75
24	890	159	82,13	702	111	83,96

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 9-** Matriz do planejamento e respostas com os valores médios.

Ensaio	Condutividade média inicial $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH inicial	Condutividade final $\mu\text{S cm}^{-1}$	% redução de DQO $\text{mg L}^{-1}$	% redução de turbidez ntu	Custo Energético (R\$)
1	1657	4,94	1868	34,85	71,27	0,58
2	1111	4,95	1995	55,78	70,00	0,69
3	1417	5,02	1698	63,17	82,77	0,70
4	1088	4,9	1925	84,67	80,28	0,72
5	1429	5,07	1834	45,05	64,63	0,59
6	1167	5,14	1835	52,00	80,28	0,61
7	1190	4,93	1998	67,02	79,01	0,82
8	1101	4,95	1490	79,17	84,66	0,76

Fonte: Autor, 2019.

Na Tabela 9 inicialmente observa-se que os valores de pH e condutividade pouco variaram em função das condições experimentais, o pH e a condutividade ao longo do processo reacional tiveram mudanças pequenas onde o pH diminuiu ao final do processo e a condutividade teve um ligeiro aumento devido a espécies iônicas formadas no processo eletroquímico.

Para a análise da influência na redução de DQO, temos que:

**Tabela 10-** Dados calculados para média e variância.

média	variância
34,85	20,47
55,78	00,22
63,17	19,11
84,67	26,59
45,05	12,24
52,00	01,90
67,02	60,02
79,17	09,94

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 11-** Estudo dos efeitos com relação a redução de DQO.

Padrão	Valor	Erro associado
Média Global	59,65	EP $\pm$ 1,024
Efeito Principal (1)	16,31	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (2)	27,53	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (3)	00,80	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (12)	00,30	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (13)	-04,86	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (23)	-01,05	EPE $\pm$ 2,169
Efeito Principal (123)	00,04	EPE $\pm$ 2,169

Fonte: Autor, 2019

Com base na DQO os valores significativos dos efeitos são 1, 2, 3 e as combinações 13 e 23.

Conhecendo agora os efeitos significativos, temos que o modelo estatístico mais adequado é dado por:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Sendo que  $b_0$  é a média global dos efeitos e  $b_1$  a  $b_{123}$  é calculado na forma da metade dos valores dos efeitos. Tomando apenas os efeitos significativos, temos:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

$$\hat{y} = 59,65 + 16,31x_1 + 27,53x_2 + 0,8x_3 - 4,86x_1x_3 - 1,05x_2x_3$$

De forma análoga ao estudo da DQO, temos para a turbidez que:

**Tabela 12-** Dados calculados para média e variância da turbidez.

média	variância
71,27	0,09
70,00	11,36
82,77	1,67
80,28	1,43
64,63	7,72
80,28	0,90
79,01	4,04
84,66	5,88

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 13-** Estudo dos efeitos com relação a redução de turbidez.

Padrão	Valor	Erro associado
Média Global	76,66	EP $\pm$ 0,51
Efeito Principal (1)	4,48	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (2)	10,23	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (3)	1,38	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (12)	-2,71	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (13)	6,58	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (23)	-0,44	EPE $\pm$ 1,02
Efeito Principal (123)	-1,88	EPE $\pm$ 1,02

Fonte: Autor, 2019

Com base na turbidez os valores significativos dos efeitos são 1,2, 3 e 13.

Conhecendo agora os efeitos significativos, temos que o modelo estatístico mais adequado é dado por:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Sendo que  $b_0$  é a média global dos efeitos e  $b_1$  a  $b_{123}$  é calculado na forma da metade dos valores dos efeitos. Tomando apenas os efeitos significativos, temos:

$$\hat{y} = 76,66 + 4,48x_1 + 10,23x_2 + 1,38x_3 + 6,58x_1x_3$$

Partindo dessas informações já apresentadas podemos especular inicialmente que nosso modelo de trabalho é linear. Sendo linear tanto para a % de redução de DQO quanto para a % de redução de turbidez temos que o estudo da variância nos fornece os dados mostrados na tabela 14 e 15.

**Tabela 14 -** Análise de variância ANOVA ART % Redução de DQO.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	444,84	7	122,16
Resíduos	5,24	8	2,23
Total	457,32	15	-
Erro Puro	2,4481	5	1,21
% de Variação explicada:	43,732		
% máxima de variação explicável:	98,425		

Fonte: Autor, 2019.

**Tabela 15** - Análise de variância ANOVA ART- % Redução de Turbidez

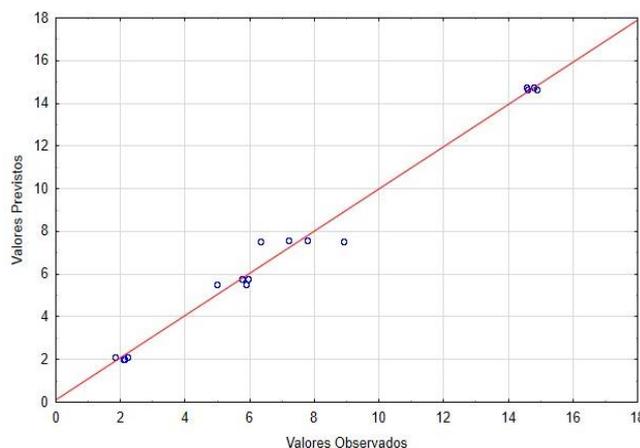
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	322,17	7	130,52
Resíduos	11,16	8	7,34
Total	14,67	15	
Erro Puro	3,285	5	1,6425
% de Variação explicada:	48,207		
% máxima de variação explicável:	99,115		

Fonte: Autor, 2019.

Observando as tabelas 14 e 15 nota-se que em ambos os casos não podemos comparar a porcentagem de variação explicada de 43,73% de DQO nem a de 48,207% da turbidez com 100% devido a contribuição dada do erro puro. Daí, como nenhum modelo reproduz a soma quadrática do erro puro e o valor máximo aplicável nas duas situações são respectivamente 98,425 e 99,115% isso já nos afirma que o erro puro é pequeno.

Para a DQO foram verificados os valores e interações significativas, onde a Taxa de Remoção de DQO (TRDQO) foi avaliada estatisticamente. A variância explicada é  $R^2 = 99,52\%$  e o coeficiente de determinação máxima é  $R^2_{\text{máx}} = 99,79\%$ . Com isso o modelo empírico que representa a TRDQO é estatisticamente significativo e preditivo.

O modelo empírico obtido pela regressão dos dados coletados para a TRDQO em função das variáveis independentes e suas interações com relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo obtido para a TRDQO é apresentado na Figura 11.

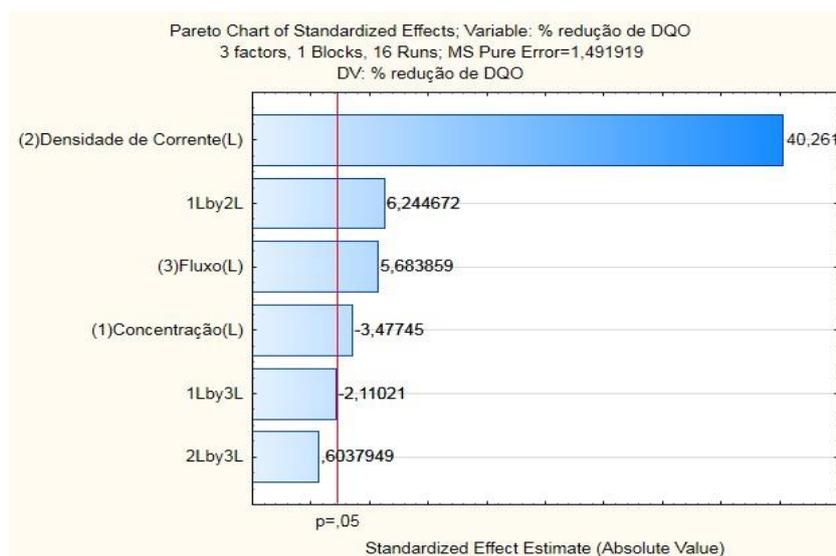
**Figura 11**- Relação dos dados reais com os pretendidos para a DQO.

Fonte: Autor, 2019.

Observa-se que as análises mostradas pelo modelo estão bem agrupadas no gráfico, no entanto, há pontos afastados da linha de tendência que define os valores experimentais, mostrando assim, que alguns valores apresentam uma certa distância da normalidade.

Na Figura 12 é mostrado o gráfico de Pareto da taxa de remoção de DQO para 95% de confiança.

**Figura 12-** Taxa de remoção de DQO com 95% de confiança.



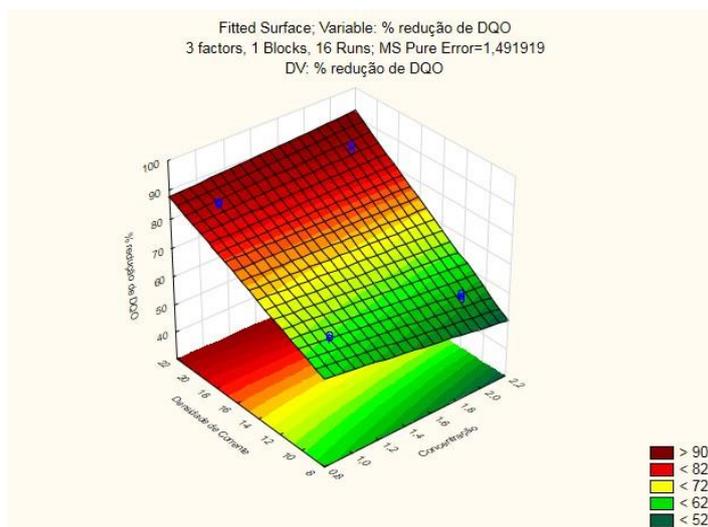
Fonte: Autor,2019.

No gráfico de Pareto observa-se que a densidade de corrente foi a variável que apresentou maior significância, seguida da vazão. Já a massa, ou seja, a concentração de soverte tem uma significância negativa, comportamento previsível, uma vez que maior a concentração do agente poluidor maior quantidade de energia para remoção.

Vazão e a concentração do efluente sintético, junto a um controle de pH provocaram um aumento significativo. Onde esse aumento é expressivo graças a interação do pH do meio com o fluxo do processo, se o fluxo aumenta, os íons formados a partir dos eletrodos se tornariam mais lentos e teriam ensejo de formar e agregar flocos. Onde esses flocos estão hábeis para adsorver mais moléculas (DANESHVAR et al., 2004).

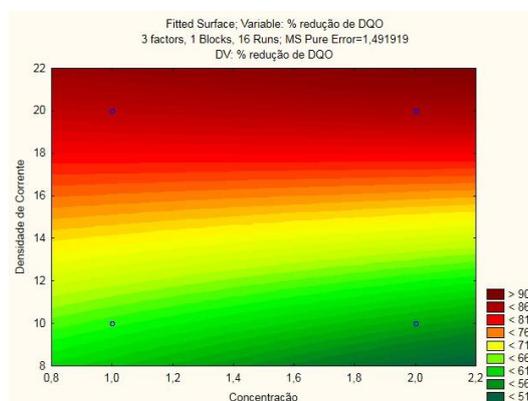
Com posse do modelo válido, gerou-se a superfície de resposta, ilustrado nas Figuras 13 e 14.

**Figura 13** - Superfície de resposta da matriz de planejamento experimental para DQO.



Fonte: Autor, 2019.

**Figura 14**- Níveis estatísticos das curvas experimentais.



Fonte: Autor, 2019.

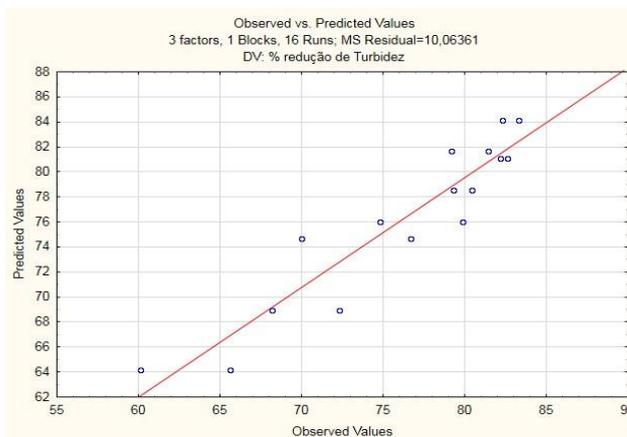
Ao analisar a superfície de resposta, ilustrados nas Figuras 13 e 14, observa-se que a remoção de DQO é fortemente dependente da densidade de corrente aplicada em comparação com a concentração do efluente que pouco influencia.

Já Taxa de Remoção de Turbidez (TRT) foi avaliada através da análise de variância das médias obtidas da conversão dos valores experimentais em porcentagem de remoção. A tabela da ANOVA para a TRT, para 95 % de confiança. A variância explicada é  $R = 87,94\%$  e o coeficiente de determinação máxima é  $R^2_{\text{máx}} = 100\%$ . Com isso o modelo empírico que representa a TRT é estatisticamente significativo e preditivo.

O modelo empírico obtido pela regressão dos dados coletados para a TRT em função das variáveis independentes e suas interações com relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo obtido para a TRT é apresentado na

Figura 15. Observa-se que o termo linear da vazão não foi significativo com 5% de significância. Já os demais termos foram significativos com 95% de confiança.

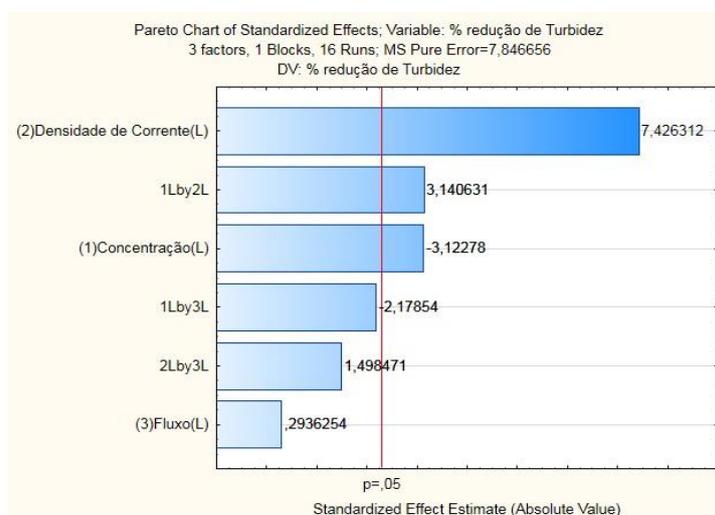
**Figura 15-** Relação dos dados reais com os pretendidos para a turbidez.



Fonte: Autor,2019.

Na Figura 15 verifica-se que os valores estão situados próximos a linha que cruza os extremos, entretanto, a maioria dos pontos está concentrada na região superior daquele, caracterizando um pequeno afastamento da normalidade dos dados. O gráfico de Pareto, representado a seguir pela Figura 16, reafirma com as informações já informada.

**Figura 16 -** Taxa de remoção de turbidez com 95% de confiança.



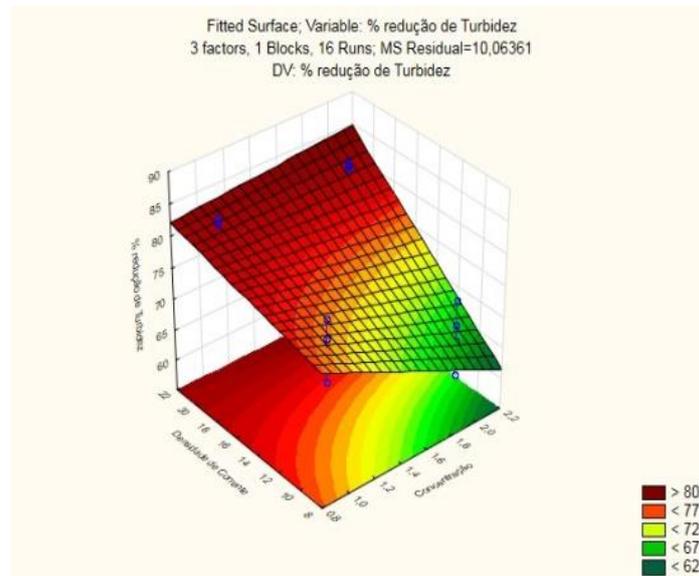
Fonte: Autor,2019.

De acordo com a Figura 16 alguns fatores e interações são significativos. A densidade de corrente é o fator que mais influência na remoção de turbidez e apresenta

um efeito positivo sobre a variável resposta, ou seja, a elevação da densidade de corrente contribui de forma eficiente para a remoção da turbidez. O fator de concentração do efluente contribui de forma negativa ao processo.

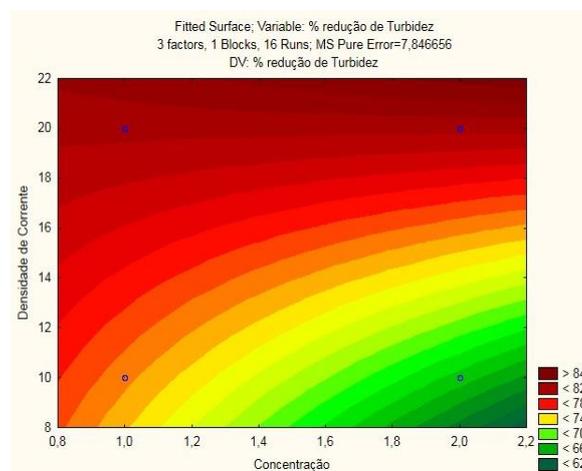
Nas Figuras 17 e 18 apresentam-se a superfície de resposta para a taxa de remoção de turbidez em função do tempo espacial e da diferença de potencial.

**Figura 17** - Superfície de resposta da matriz de planejamento experimental para turbidez.



Fonte: Autor,2019.

**Figura 18**- Níveis estatísticos das curvas experimentais.



Fonte: Autor,2019.

Apesar da vazão ser a variável independente que apresenta o menor efeito frente a TRT, a mesma é fundamental para se alcançar uma boa remoção.

Ao analisar as superfícies de resposta, ilustrado nas Figuras 17 e 18, observa-se que as melhores condições para a remoção de Turbidez estão numa maior concentração do efluente sintético e corrente máxima.

De maneira analítica, podemos verificar que de fato o modelo de resposta para redução de DQO é linear satisfazendo a hipótese inicial, pois como,  $\frac{MQ_R}{MQ_r} = 11,99$  evidenciando uma média quadrática de resíduo muito alta mas essa equação é altamente significativa. E a relação  $\frac{MQ_{fal}}{MQ_{ep}} = 2,07$  com  $F_{3,7}=4,26$ .

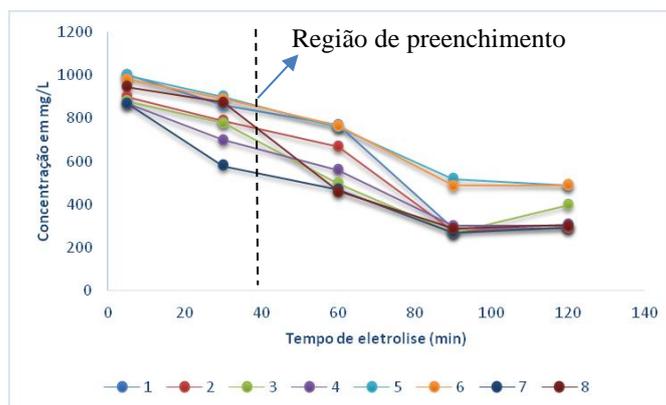
Já para a turbidez, podemos verificar que de fato o modelo de resposta para redução de turbidez satisfaz a hipótese inicial, pois como,  $\frac{MQ_R}{MQ_r} = 0,43$  evidenciando uma média quadrática de resíduo muito alta mas essa equação é altamente significativa. E a relação  $\frac{MQ_{fal}}{MQ_{ep}} = 1,74$  com  $F_{3,7}=4,26$ .

### 5.2.3 Efeito do Tempo de Eletrolise

Sabendo que durante toda a eletrolise o fluxo é dispersivo, temos verificações iniciais para a determinação do tempo de eletrolise para medir a redução de DQO e de turbidez num processo eletroquímico, onde foi necessário observar seus valores ao longo de uma faixa de tempo determinada.

Na Figura 19, cada ponto do gráfico representa um ensaio da matriz do planejamento experimental, onde se observa o comportamento encontrado para a redução de DQO em relação ao tempo de eletrolise. Na Figura 19 verifica-se que há uma diminuição significativa nas taxas de DQO, logo nos primeiros trinta minutos de eletrólise. Nos primeiros 30 minutos da reação é o período de preenchimento do reator. Entre 30 e 90 minutos tem-se um aumento graduação da eficiência da reação para todas as condições experimentais estudadas. Após 90 minutos o sistema tende a um equilíbrio entre o fluxo de alimentação do reator e a cinética do tratamento do efluente.

**Figura 19** – Efeito do tempo de eletrólise na DQO e no seu percentual de remoção baseado no planejamento.

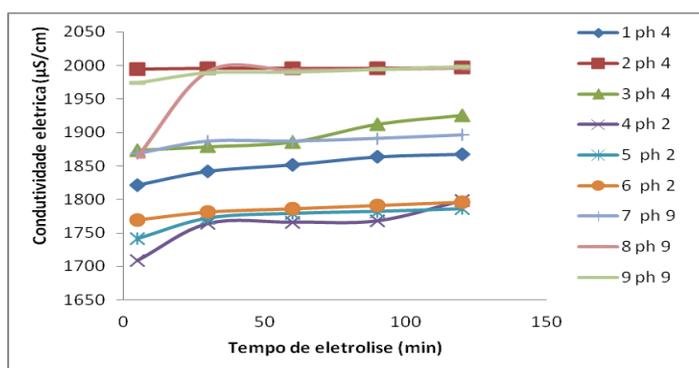


Fonte: Autor, 2019.

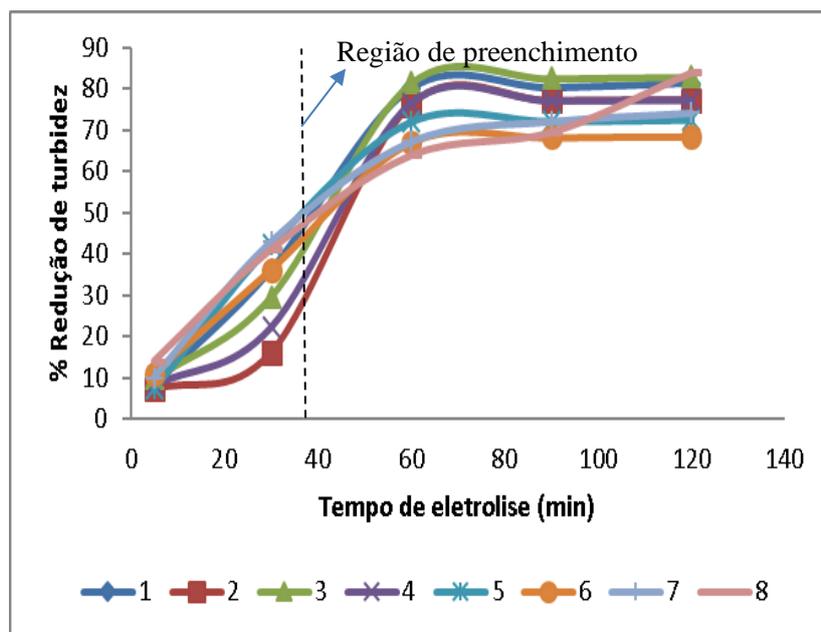
A eficiência do tratamento é associada a dois fatores, a flotação do material particulado pelas bolhas eletrogeradas e a eletrooxidação direta e indireta do poluente na base do reator. A região flotante promove um pré tratamento do efluentes removendo material suspenso e a região dos eletrodos promove a oxidação do material solúvel. Essa configuração do reator evita que o material gorduroso entre contato com a superfície do eletrodo, bloqueando os sítios ativos, envenenando os eletrodos.

Na Figura 20 pode-se verificar que a condutividade da solução em função do tempo de eletrólise que se mantém constante, já a turbidez (Figura 21) apresenta comportamento semelhante ao da redução da DQO, ou seja, o aumento da redução da turbidez até 60 minutos de reação e em seguida os valores tende-se manter constante, indicando equilíbrio entre o fluxo de alimentação do reação e a cinética do tratamento.

**Figura 20** – Efeito do tempo de eletrólise na condutividade elétrica das amostras.



Fonte: Autor, 2019.

**Figura 21** – Efeito do tempo de eletrólise na turbidez das amostras.

Fonte: Autor, 2019.

### 5.3 Tratamento do Efluente em Batelada

Nas condições otimizadas, onde temos uma máxima densidade de corrente 20 mA.cm<sup>-2</sup> e uma concentração de efluente máxima de 2g.L<sup>-1</sup> determinadas no sistema em fluxo decidiu-se avaliar a eficiência do sistema em batelada. As reações foram realizadas em triplicatas e no mesmo tempo reacional do sistema contínuo. Os dados de redução da DQO e da turbidez são apresentados na tabela 16.

Tabela 16- Ensaios em batelada, sobre a condição ótima de operação.

Ensaios	% de redução de DQO (mgL <sup>-1</sup> )	% de redução de Turbidez
1	72%	82%
2	71%	82,7%
3	71,26%	83%
Média	71,42%	82,57%

Fonte: Autor,2019.

Pela Tabela 16 é possível verificar uma eficiência média para a % de redução de DQO e Turbidez de 71,42% e 82,57% respectivamente, uma eficiência próxima do tratamento em fluxo contínuo. Vale ressaltar que as condições operacionais foram as mesmas e a quantidade de eletrólito envolvida também foi a mesma.

A elevada eficiência de tratamento tanto em fluxo contínuo como em batelada comprovam a eficiência do sistema associada eletroflotação/eletrooxidação. A coluna flotante mostrou-se bastante eficiente, em função da quantidade de gases eletrogerados, já a eficiência da eletrooxidação está associada ao mesmo princípio reacional sobre os ânodos DSA como Ti/RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Em tais eletrodos pode ocorrer por oxidação indireta devido aos radicais  $\bullet\text{OH}$  adsorvido no óxido catalítico (Eq. 4 e 5) ou por oxidação direta do composto orgânico no sítio ativo do óxido catalítico (Eq. 6 e 7). Como o eletrólito envolvido foi o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> existe a possibilidade de formar outros agentes oxidantes como (SO<sub>4</sub>) $\bullet$  e S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> que contribuem na degradação dos compostos orgânicos presente no efluente sintético do sorvete. Essas espécies são formadas pelas reações apresentadas nas equações 12 e 13:.



Vale salientar que as mesmas espécies são formadas no sistema em batelada quando em fluxo contínuo e o mesmo equilíbrio foi obtido.

#### 5.4 Eficiência energética

Para avaliar o consumo de energia por volume de efluente tratado, seu valor foi calculado e representado em kWh.m<sup>-3</sup>. O cálculo do consumo de energia é realizado pela Equação (11). Baseado na condição ótima evidenciada no planejamento experimental, encontrou-se uma densidade de corrente de 20mA/cm<sup>2</sup>, concentração do efluente de 2g/L e uma vazão de 370mL/s. Pela equação (11), em tais condições o consumo calculado foi de 1,3104kW/hm<sup>3</sup>. O consumo energético é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, assim, a definição da densidade de corrente ótima utilizada no processo de degradação é de crucial importância, para evitar gastos econômicos desnecessários.

## 6 CONCLUSÃO

A tecnologia eletroquímica com eletrodos de DSA (composição  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ) mostrou ser uma técnica bastante eficaz para o tratamento de efluente da indústria de sorvetes, apresentando resultados significativos na redução da DQO e turbidez, tendo sido obtida a redução máxima de 84,67% da DQO e de 84,66 de Turbidez.

O reator eletroquímico utilizado foi projetado posicionando os eletrodos na base do reator, possibilitando a formação de uma região flotante, dessa formar tanto a flotação quanto a eletrooxidação contribuíram para a eficiência do tratamento.

O reator eletroquímico foi operado em fluxo contínuo e em batelada tendo sido obtido a mesma eficiência reacional. No sistema contínuo o equilíbrio entre o fluxo de entrada e a velocidade cinética do tratamento foi atingida após 90 minutos de reação.

Quanto à análise estatística, foi verificado que os fatores mais significativos em comum aos em saios foram à combinação da densidade de corrente e a concentração do efluente. E nessas condições foi possível estimar o consumo elétrico de  $1,3104 \text{ kWh m}^{-3}$ , onde em Alagoas em baixa tensão o custo do kWh é de R\$0,55050, gerando um custo operacional de R\$ 0,72072 por  $\text{m}^3$  de efluente tratado.

De maneira geral é possível concluir que a metodologia empregada e apresentada nesse trabalho oferece proveitosa contribuição no que tange ao tratamento eletroquímico de efluentes de alta carga orgânica, uma vez que é comprovada a alta eficiência e a mesma apresenta um baixo custo energético para o  $\text{m}^3$  de efluente tratado.

## 7 PESPECTIVAS

- ✓ Variar a composição eletródica objetivando aumentar ainda mais a redução da DQO e turbidez.
- ✓ Avaliar a eficiência do processo na redução de outros parâmetros como óleos e graxas entre outros, verificando a adequação do efluente para descarte dentro das normas do CONAMA.

## 8 REFERÊNCIAS

ALBERTON, Dayane. **Produção de lipases por fermentação no estado sólido visando à aplicação no tratamento de efluente de laticínios**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, p. 20-28, Curitiba, dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil) (ANEEL). **Banco de Informações de Geração: BIG**. Disponível em: . Acesso em: 31 maio 2019.

APHA (2017) Standard Methods for examination of water and wastewater. 23rd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; Washington, DC pp. 1504. ISBN 978-0-87553-287-5

ANDRADE, L.H. **Tratamento de Efluente de Indústria de Laticínios por Duas configurações de Biorreator com Membranas e Nanofiltração Visando o Reúso**. Tese- Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

ANDRADE, N. J.; MACEDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2011. 182 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DE SORVETES. Sorvete. 2018. Disponível em: [http:// www.abis.com.br/estat.asp](http://www.abis.com.br/estat.asp). Acesso em: 30 março de 2019.

BASKARAN K., L.M. Palmowski, B.M. Watson, **Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry**, Water Sci. Technol. Water Supply 3 (2003) 85–91.

BEZERRIL, P.M. **Tratamento de Efluente Lácteo Associando os Métodos de Aeração e Eletroquímico Empregando ADE e Superfactante**. Mossoró, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2018. Dissertação de Mestrado.

BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993, 764 p.

BRASIL. Resolução RDC nº 266, de 22 de setembro de 2005. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o “regulamento técnico para gelados comestíveis e preparados para gelados comestíveis”. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/e-legis>. Acesso em 22 abril de 2019.

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

BRITZ, T. J.; VAN SCHALKWYK, C.; HUNG, Y.T. **Treatment of dairy Processing Wastewater**. 2006.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. **Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BRUM, L.F.W.; SANTOS JÚNIOR, L.C.O.; BENEDETTI, S. **Reaproveitamento de Água de Processo e Resíduos da Indústria de Laticínios**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, Brazil, 22 nd, May 20 th 2017.

CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. **A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2195- 2210, 2006.

COMNINELLIS, C. H., SCHALLER, V., SIMOND, O. **Theoretical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes**. *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 2009-2012, 1997.

CRESPILHO, Nelson. F; REZENDE, Maria. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**, 2004.

CRUZ, L.M.O. **Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbio preenchido por casca de coco verde (Cocos nucifera) combinado com filtro de areia**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 163p. Dissertação de Mestrado.

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

EMBASA- Empresa Baiana de Águas e Saneamento. Planejamento Estratégico. Salvador, 2000.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Gado de Leite. Disponível em: <http://www.cnpq.embrapa.br>. Acessado em 20 de maio de 2019.

FARAH, M. A. **Petróleo e Seus Derivados** – Petrobras. 1 ed, LTC, 2012. ISBN: 978-85-216-2052-5.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. **Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone.** Environ. Technol. v. 21, 717, 2000b.

GANDHI, Giordano. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais**, UERJ, Rio de Janeiro, 2004.

GRANGER, C; LEGER, A; BAREY, P; LANGENDORFF, V. CANSELL, M. **Influence of formulation on the structural network in ice cream.** International Dairy Journal, v.15, p 255-262, 2005c.

Gusset, M., Maddock, A.H., Gunther, G.J., Szykman, M., Slotow, R., Walters, M., Somers, M.J. **Conflicting human interests over the re-introduction of endangered wild dogs in South Africa.** Biodivers. Conserv. 17, 83–101, 2008.

HANAFI, N. BENSADOK, K.; LAPICQUE, F. **Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system.** Desalination, v. 280, p. 244-251, 2011.

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

KUNZ, A.; FREIRE, R.S.; ROWEDLER, J.J.R.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J.; DURAN, N. **Novas tendências no tratamento dos efluentes têxteis**. Rev. Quim.Nova. São Paulo, n. 1, p. 78-82, 2002

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Blücher, 2000.

LOUREIRO, L. R. **Caracterização do chorume segundo alguns parâmetros e aplicação do método de eletrofloculação**. Monografia de Conclusão de Curso. Curso de Química pela Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

MAGANHA, M.F.B. **Guia Técnico Ambiental da indústria de produtos lácteos**. São Paulo: CETESB, 2006.

MENDES, A.A.; CASTRO, H.F.; PEREIRA, E.B.; FURIGO JR., A. **Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídios**. Química Nova, v. 28, n. 2, São Paulo, mar/apr 2005.

NAIME, R.; GARCIA, A.C. **Utilização de enraizadas no tratamento de efluentes agroindustriais**. Estudos Tecnológicos, v. 1, n. 2, p. 11, jul/dez 2016.

PEIRANO, M. M. F. **Tratamento de efluentes em laticínios**. Revista Leite e Derivados, n. 21, 1995.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, p. 262-279, publicada no Diário Oficial da União, n. 53, Seção 1, p. 58-63, de 18 de março de 2005. Disponível em <http://www.saneago.com.br/novasan/leis/conama.pdf>. Acesso em: 04 de março de 2019.

RIBEIRO, M. A.; GUERRA, N. M. M.; BIDOIA, E. D. Arq. Inst. Biol., v. 71, P.255, 2004.

SARKAR, B. et al. **Wastewater treatment in dairy industries- possibility of reuse**. Desalination, n.195,p. 141-152, 2006.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br>. Acesso em 15 de maio de 2019.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2010.

SILVA, F.R. **Degradação de Compostos Orgânicos Oriundos da Água da Piscicultura Utilizando Diferentes Materiais Eletrocatalíticos.** Mossoró, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2014. Dissertação de Mestrado.

SPERLING, M.V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 2. Ed. Lagoas de Estabilização. Belo Horizonte : Editora UFMG, v.3, 2002.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

STEWART, R. **Oxidation Mechanism.** 1964, New York: Benjamin.

THEBALDI, M. S. SANDRI, D. ALBERTO, B. ROCHA, M.S. NETO, S.A. **Qualidade da água de um córrego sob influência de efluente tratado de abate bovino. Revista brasileira de Engenharia agrícola e ambiental.** v.15, n.3, p.302–309, 2011.

TISA, F.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. **Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review.** J. Environ. Manage., v146, p. 260-275, 2014.

TOCCHETTO, M.R.L. Tratamento de efluentes líquidos. QMC 1036 – Química Ambiental e Gerenciamento de Resíduos. Departamento de Química, Santa Maria, RS, p. 15-33, março 2008.

TRASATTI, S. **Electrocatalysis: Understanding the success of DSA.** Electrochimica Acta. 2011. 45(15-16).

TRIPATHI, S.; TRIPATHI, D. M.; TRIPATHI, B. D. **Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation.** Hydrology Current Research, v. 2, p. 1-6, 2011.