



Remoção de fósforo e nitrogênio em efluente de indústria de laticínios por eletrocoagulação

Phosphorus and nitrogen removal in the dairy industry effluent by electrocoagulation

G. Taufer, C. S. Müller, M. Hilgemann*

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário UNIVATES, CEP 95900-000, Lajeado-RS, Brasil

**mauricio.hilgemann@univates.br*

(Recebido em 17 de maio de 2016; aceito em 20 de julho de 2016)

O tratamento de efluentes é uma problemática que vem sendo estudada nos últimos anos devido ao grande potencial degenerativo ao ambiente. Na indústria de laticínios, o efluente possui grande poder poluidor em função da grande disponibilidade de nutrientes, tais como nitrogênio (N) e fósforo (P), que causam a eutrofização. A eletrocoagulação (EC), que é uma técnica de simples aplicação, baixo custo e gera menos passivos que o tratamento convencional, consiste em aplicar uma determinada corrente entre os eletrodos para a formação de colóides e remoção de poluentes. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o uso da técnica de EC para a remoção de fósforo e nitrogênio do efluente líquido de uma indústria de laticínios. Um reator de eletrocoagulação em escala de bancada, com capacidade para 400 mL, foi utilizado em conjunto com duas placas de eletrodos de alumínio (Al), colocados paralelamente a uma distância de 3 cm. Durante o experimento de eletrocoagulação, aplicou-se uma corrente de 1 A durante 20 minutos, utilizando-se como resposta os parâmetros turbidez, condutividade, pH, nitrogênio total e fósforo total. Nestas condições, obteve-se uma redução de 95,6 % para fósforo total, 71,8 % para nitrogênio total e 94,6 % para a turbidez, e com concentrações compatíveis para o descarte do efluente conforme legislação CONSEMA 128/2006, evidenciando claramente que o método é muito promissor para a aplicação industrial na remoção destes nutrientes.

Palavras-chave: eletrocoagulação, tratamento de efluente, remoção de nutrientes

The wastewater treatment is an issue that has been studied in recent years due to the great degenerating potential to the environment. In the dairy industry, the effluent has great power polluter due to the wide availability of nutrients such as nitrogen (N) and phosphorus (P), which cause eutrophication. The electrocoagulation (EC), which is a simple application technique, low cost and generates less passive than conventional treatment consists of applying a certain current between the electrodes for forming colloids and removal of pollutants. The objective of this study was to evaluate the use of EC technique for phosphorus and nitrogen removal from a dairy industry effluent. An electrocoagulation reactor in bench scale with a capacity of 400 mL was used in conjunction with two electrode plates of aluminum (Al), placed parallel at a distance of 3 cm. During the electrocoagulation experiment, it was applied a current of 1 A for 20 minutes, using as response the parameters turbidity, conductivity, pH, total nitrogen and total phosphorus. Under these conditions there was obtained a reduction of 95.6% for total phosphorus, 71.8% for total nitrogen and 94.6% for turbidity and compatible concentrations for the disposal of effluent as CONSEMA 128/2006 law, showing clearly that the method is very promising for industrial application in the removal of these nutrients.

Keywords: electrocoagulation, effluent treatment, nutrients removal

1. INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios gera grandes volumes de efluente, numa proporção que varia entre 1,1 e 6,8 m³ de efluente para cada m³ de leite processado, contendo muitos nutrientes – como nitrogênio (N) e fósforo (P) –, poluentes orgânicos resistentes – como lipídios –, e agentes infectantes [1]. Altas concentrações de nutrientes causam a decomposição de corpos hídricos devido à eutrofização, ou seja, devido ao crescimento de algas, impossibilitando, assim, a passagem de luz para o leito, o que diminui a disponibilidade de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, leva à restrição da biodiversidade aquática [2]. Embora o N também seja responsável pela eutrofização, o fator agravante para a ocorrência da mesma geralmente é o P,

que, mesmo estando presente naturalmente no leite, é adicionado para vários fins, tais como estabilizar a proteína do leite, promover a emulsificação ou acidificar alguns produtos [3].

Atualmente muitos métodos físico-químicos e biológicos são utilizados no tratamento de efluentes de laticínios com o intuito de reduzir o volume de lodo gerado [4]. No processo físico-químico convencional, altos custos com reagentes, baixa redução de matéria orgânica e risco de contaminação secundária por causa dos produtos coadjuvantes são as principais desvantagens[5].

A remoção de fósforo por *wetlands* construídos ocorre pela interação do efluente com as plantas e microrganismos, porém estudos evidenciam que a eficiência de remoção de P decai significativamente ao longo do tempo de operação do sistema, em que foi observada a dessorção do elemento [6]. A maioria dos métodos biológicos, como geração de biogás, apresenta alta eficiência na remoção de matéria orgânica, entretanto apresentam baixos rendimentos na remoção de fósforo e nitrogênio, salientando a necessidade de intervenções químicas ou eletroquímicas [7].

A eletrocoagulação (EC), também chamada de eletroflotação, é uma proposta menos onerosa e mais eficiente, alternativa à coagulação química no tratamento de efluentes, incluindo remoção de fósforo e metais pesados [8]. Durante o processo de EC, há a contínua geração de gás hidrogênio (H_2) no cátodo e a dissolução do ânodo através do processo de oxidação, sendo que os íons gerados neste processo levam à desestabilização dos sistemas coloidais presentes na amostra [9].

Aplicando uma corrente elétrica no sistema, o ânodo joga íons metálicos na solução que reagirão com a água formando hidróxidos insolúveis que adsorverão os poluentes presentes. As reações que ocorrem durante o processo de EC se resumem nas equações 1 e 2 [10].



Em que M é o material metálico do ânodo e n é o número de elétrons envolvidos na reação.

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido de uma empresa de laticínios que possui uma geração diária de 200 m³, para a remoção de fósforo e nitrogênio visando aos parâmetros estaduais legais de lançamento, contidos na resolução CONSEMA 128/2006 [11].

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta e conservação das amostras

Foram coletadas oito alíquotas de 1 L da estação de tratamento de uma empresa de laticínios da cidade de Estrela – RS em dias distintos. Estas amostras foram coletadas após o flotor e foram armazenadas em recipientes plásticos a 4 °C até a sua utilização.

2.2. Ensaio de eletrocoagulação

Neste estudo foram utilizados eletrodos de alumínio (Al, Merck) com dimensões de 5,5 × 3,0 × 0,03 cm com 33 cm² de área superficial efetiva. Antes de cada experimento, os eletrodos eram previamente lavados com água deionizada, imersos em solução de HCl 5% (v/v) por um período de 30 minutos e então novamente lavados com água deionizada. A célula utilizada foi um recipiente de vidro com capacidade de 0,5 L.

Para a realização dos ensaios de eletrocoagulação, transferiu-se 0,4 L do efluente para a célula de EC. Foram inseridos os dois eletrodos (cátodo e ânodo) na célula, mantendo-se uma distância de 3,0 cm entre eles, e estes foram conectados a uma fonte de corrente contínua (ICEL PS-7000), com a qual foi aplicada uma corrente constante de 1,0 A durante 20 minutos.

2.3. Análise do efluente

Para caracterizar e demonstrar a eficiência do tratamento proposto, foram realizadas análises de determinação de pH, fósforo total (PT), condutividade, turbidez e de nitrogênio total (NT) nas amostras de efluentes bruto e após o tratamento por EC.

As análises de pH, condutividade e turbidez foram realizadas em pHmetro DM-22 (Digimed), condutivímetro DM-32 (Digimed) e em turbidímetro DM-TU (Digimed), respectivamente. Todas as leituras foram realizadas a 25 ± 1 °C.

A determinação de fósforo total foi determinada pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio [12], utilizando-se um espectrofotômetro Lambda 25 (Perkin Elmer).

O nitrogênio total foi determinado em aparelho modelo TNM-1 da marca SHIMADZU [13].

As análises de condutividade, turbidez e fósforo total foram realizadas em intervalos de 5 minutos, enquanto as análises de nitrogênio total foram realizadas após 20 minutos de experimento.

2.4. Análise estatística

Embora os gráficos de barras sejam bastante populares e onipresentes na análise de dados quantitativos, nem sempre eles oferecem a melhor visualização para um conjunto de dados. Assim, optou-se por utilizar os gráficos do tipo *box-plot*, também conhecidos por gráficos *Box-and-Whisker*. Mais sobre este assunto pode ser encontrado em [14, 15].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 é apresentada a caracterização das oito amostras de efluentes antes do tratamento por eletrocoagulação. Pela Tabela 1, pode-se constatar a grande variabilidade de valores de um mesmo parâmetro para cada amostra, o que é típico para efluentes industriais, que não possuem uma composição fixa e constante.

Tabela 1: Caracterização das oito amostras de efluente bruto

Amostra	Parâmetros avaliados				
	Condutividade (mS cm ⁻¹)	Turbidez (UNT)	pH	PT (mg L ⁻¹)	NT (mg L ⁻¹)
Amostra1	2312	169	7,57	10,6	69,5
Amostra2	1919	443	7,78	10,4	49,1
Amostra3	2201	367	6,53	12,3	44,8
Amostra4	2119	329	6,50	11,2	42,5
Amostra 5	2216	370	8,91	8,1	74,4
Amostra 6	2216	320	8,92	6,8	71,1
Amostra 7	2668	208	8,45	8,3	80,0
Amostra 8	2638	508	8,76	10,7	68,4

Na Figura 1 são mostrados os resultados obtidos para o processo de EC para os parâmetros condutividade (Figura 1a) e turbidez (Figura 1b).

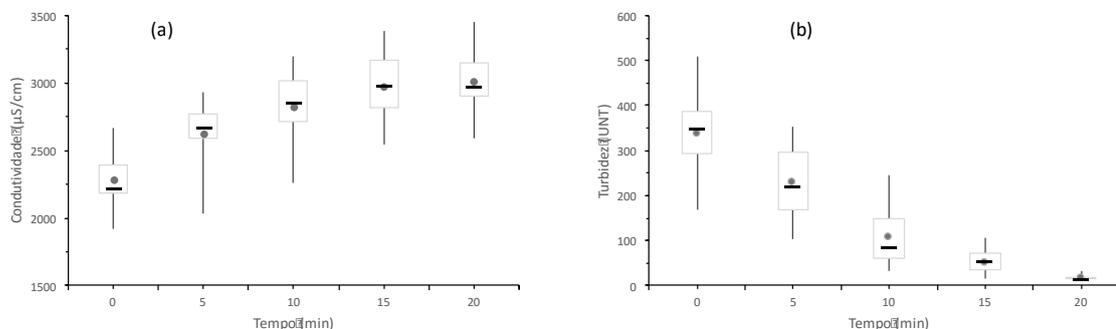


Figura 1: Gráficos Box plot para os valores de (a) condutividade e (b) turbidez em função do tempo. (-) indica o valor da mediana e (●) indica o valor da média.

Mesmo que a legislação atual não fixe valores máximos permitidos em efluentes para o seu descarte, eles fornecem informações úteis sobre o conteúdo do efluente. Os valores de condutividade indicam a quantidade de íons presentes em solução, enquanto os valores de turbidez fornecem informação sobre o aspecto visual da amostra. Como esperado, os valores de condutividade aumentam em função do tempo de eletrólise, uma vez que mais íons Al^{3+} estão sendo colocados em solução com o passar do tempo. As amostras de efluentes apresentaram, em média, uma condutividade de $2286 \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo que a mediana apresentou um valor levemente inferior ($2216 \mu\text{S cm}^{-1}$). Ao final do processo, média e mediana apresentaram valores muito próximos (3007 e $2978 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente). Quanto à turbidez, apesar da grande variabilidade inicial, todas as amostras obtiveram altos índices de remoção após 20 minutos de eletrólise, obtendo-se, em média, uma redução de 94,6% para este parâmetro. Ao final do processo, todos os valores de turbidez estiveram abaixo de 40 UNT, que é o valor máximo de turbidez permitido para águas doces de classe 1 [16], que são águas destinadas ao consumo humano. Assim, o processo de EC gerou um efluente contendo pouco material em suspensão.

Os resultados do processo de EC para os parâmetros pH, PT e NT são mostrados na Figura 2. A EC possui a característica de aumentar o valor do pH do efluente tratado. Este fato pode ser visto na Figura 2a, e os valores iniciais de pH se encontram em uma ampla faixa, variando de 6,50 a 8,92. Com o decorrer do processo, o pH do meio aumenta em função do consumo de íons H^+ decorrente da formação de gás hidrogênio no cátodo proveniente da eletrólise do solvente, chegando a um valor médio de $8,87 \pm 0,32$. Como se pode perceber na figura, algumas amostras encontram-se acima do limite permitido (9,0) pela legislação para o descarte de efluentes líquidos. No entanto, isto só ocorreu com as amostras que apresentaram um valor de pH inicial acima de 8,70. Conseqüentemente, realizar uma pequena correção no pH inicial do efluente garante uma condição apropriada para o seu descarte após o processo de EC, sem comprometer a remoção dos nutrientes (P e N).

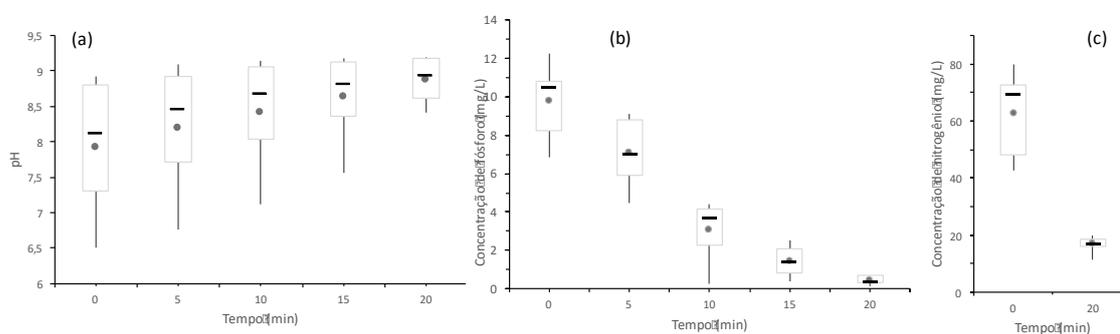


Figura 2: Gráficos Box plot para os valores de (a) pH, (b) fósforo e (c) nitrogênio em função do tempo. (—) indica o valor da mediana e (•) indica o valor da média.

Quanto à concentração de fósforo (Figura 2b), pode-se ver que, após 15 minutos de eletrólise, todas as amostras já apresentam valores abaixo de 3 mg L^{-1} , valor este estipulado pela resolução CONSEMA 128/2006 [11] para vazões entre 100 e 1000 m^3 . E, após 20 minutos de eletrólise, obteve-se, em média, uma remoção de 95,6% desse parâmetro, e, em duas das oito amostras, o resultado obtido esteve abaixo do limite de detecção ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) do método espectrofotométrico. Para o nitrogênio (Figura 2c), obteve-se uma redução média de 71,8% após 20 minutos de eletrólise. Mesmo assim, todos os valores finais estiveram abaixo de 20 mg L^{-1} , valor este estipulado pela resolução CONSEMA 128/2006 [11].

Como se pode observar, por se tratar de um efluente industrial, há a dificuldade de se manter um resultado homogêneo de remoção de contaminantes. Isso pode ser comprovado em todas as amostragens realizadas, em função da grande variação de cargas poluentes e dos resultados alcançados de EC.

Os resultados mostraram a eficiência do processo no tratamento de efluentes de laticínios, em que foi possível alcançar altos índices de remoção de poluentes (95,6% para fósforo total, 71,8% para nitrogênio total e 94,6% para a turbidez), deixando, por conseguinte, uma menor

concentração residual de poluentes na amostra tratada. Além disso, uma vez que o próprio processo de EC gera o agente coagulante e o gás H_2 responsável pela flotação do resíduo gerado, esta técnica apresenta-se como uma alternativa interessante para o tratamento de rejeitos em função da sua simplicidade e baixo custo [17].

Henrique et al. [18] avaliaram a remoção biológica de fósforo em 5 dias, e os melhores resultados foram de 82%. Neto e Costa [19] avaliaram a remoção de fósforo e nitrogênio em um reator híbrido em bateladas sequenciais, em que obtiveram resultados de 45 a 67% e 59 a 71%, respectivamente. Em outro estudo utilizando EC [20] foi avaliada a remoção de fósforo de um efluente sintético, variando-seo pH inicial e a corrente aplicada. O tratamento mostrou bons índices de remoção com um pH inicial de 6,2 e uma densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} . Em concentrações menores que 50 mg L^{-1} , a remoção de fósforo ultrapassa 80% em apenas 5 minutos, enquanto soluções com 100 e 200 mg L^{-1} necessitam pelo menos de 10 e 15 minutos, respectivamente. Comparando os resultados obtidos com os trabalhos citados acima, observa-se que se obteve uma melhor remoção destes nutrientes.

A técnica de EC dispensa o consumo elevado de reagentes químicos em comparação com o tratamento convencional, que envolve a adição de agentes coagulantes e floculantes, como polímeros e sais de alumínio e ferro. Tais tratamentos podem causar impactos negativos ao ambiente em função da toxicidade das substâncias utilizadas [21]. Dessa forma, a EC é um método alternativo, eficiente e promissor para o tratamento deste tipo de efluente.

4. CONCLUSÃO

O estudo realizado permite concluir que a EC é um método eficiente no tratamento de efluente de indústria de laticínios, pois foi possível alcançar índices de remoção de 95,6% para fósforo total, 71,8% para nitrogênio total e 94,6% para a turbidez, e com concentrações compatíveis para o descarte do efluente conforme legislação CONSEMA 128/2006.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saraiva CB, Mendonça RCS, Santos AL, Pereira DA. Consumo de água e geração de efluentes em uma indústria de laticínios. *Rev. Inst. Latic. CândidoTostes* 2009 Mar/Jun;64(367/368):10-8.
2. Koukkanen V, Koukkanen T, Rämö J, Lassia U, Roininen J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. *Journal of Water Process Engineering*. 2015 Dec;8(1):50-7, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.11.008.
3. Molins RA. *Phosphates in Food*. Boca Raton: CRC Press, 2000. 265p.
4. Sivrioglu Ö, Yonar T. Determination of the acute toxicities of physicochemical pretreatment and advanced oxidation processes applied to dairy effluents on activated sludge. *Journal of Dairy Science*. 2015 Apr;98(4):2337-44, doi.org/ 10.3168/jds.2014-8278.
5. Demirel B, Yenigun O, Onay TT. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*. 2005 Jul;40(8):2583-95, doi:10.1016/j.procbio.2004.12.015.
6. Ju X, Wu S, Huang X, Zhang Y, Dong R. How the novel integration of electrolysis in tidal flow constructed wetlands intensifies nutrient removal and odor control. *Bioresource Technology*. 2014 Oct;169(1):605-13, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.051.
7. Tchamango S, Nanseu-Njiki CP, Ngameni E, Hadjiev D, Darchen A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of The Total Environment*. 2010 Jan;408(4):947-52, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.026.
8. Tsioptsias C, Petridis D, Athanasakis N, Lemonidis I, Deligiannis A, Samaras P. Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. *Journal of Environmental Management*. 2015 Dec;164(1):104-13, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.09.007.
9. El-Shazly AH, Daous AM. Kinetics and Performance of Phosphate Removal from Hot Industrial Effluents Using a Continuous Flow Electrocoagulation Reactor. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2013 Jan;8(1):184-94.

10. Palácio SM, Fagundes-Klen MR, Oliveira CC, Garcia JC, Manenti DR. Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. *Engvista*2015;17(3):407-20.
11. ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). 2006. Resolução nº 128, de 07 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.
12. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: American Public Health Association; 2012. 1496 p.
13. Braun A, Hilgemann M. Avaliação de diferentes coagulantes para a remoção de fósforo em efluente de indústria de laticínios. *Tecno-lógica*. 2014 Jan-Jun;18(1):19-23.
14. [103] Lem S, Onghena P, Verschaffel L, Dooren WV. The heuristic interpretation of box plots. *Learn. Instr.* 2013 Aug;26(1):22-35, doi:10.1016/j.learninstruc.2013.01.001.
15. Nuzzo RL. The Box Plots Alternative for Visualizing Quantitative Data. *PM&R* 2016 Mar;8(3):268-72, doi:10.1016/j.pmrj.2016.02.001.
16. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2005. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
17. Cerqueira AA. Aplicação da técnica de eletroflotação no tratamento de efluentes têxteis [dissertação]. Rio de Janeiro (RJ): Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2006. 111 p.
18. Henrique IN, Sousa JT, Ceballos BSO, Brasil DP. Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. *Eng. Sanit. Ambient.* 2010 Apr-Jun;15(2):197-204, doi: 10.1590/S1413-41522010000200012.
19. Neto LGL, Costa RHR. Tratamento de esgoto sanitário em reator híbrido em bateladas sequenciais: eficiência e estabilidade na remoção de matéria orgânica e nutrientes (N, P). *Eng. Sanit. Ambient.* 2011 Oct-Dec;16(4):411-20, doi: 10.1590/S1413-41522011000400013.
20. Bektas N, Akbulut H, Inan H, Dimoglo A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2004 Jan;106(2-3):101-5, doi: 10.1016/j.jhazmat.2003.10.002.
21. Crespilho FN, Rezende MOO. *Eletroflotação: princípios e aplicações*. São Carlos: RiMa Editora; 2004. 96 p.