

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA FOTOASSISTIDA DE EFLUENTES LÁCTEOS

M. A. TONHELA^{1*}, D. D. P SOUSA¹, D. C. FERREIRA¹, D. M. FERNANDES², A.L.T. FORNAZARI,³ C. F. PINTO¹, B. S. SUGAHARA¹, A. C GRANATO¹, G. R. P. MALPASS¹.

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG.

²Universidade de Uberaba, Uberaba, MG.

³Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica, Santiago, Chile.

RESUMO – Avaliou-se a eficiência dos métodos EC / Cl₂ e EC / UV / Cl₂ para a redução do resíduo lácteo real de um produtor de grande escala na região do Triângulo Mineiro do Brasil, utilizando as técnicas EC / UV / Cl₂ e EC / Cl₂. Um planejamento fatorial completo 2³ foi realizado para as variáveis tempo, pH e corrente. Depois de determinar o pH ideal, um Planejamento de composto central (PCC) foi realizada, onde a hora atual (60.45 minutos) e corrente aplicada (533,42 mA) foram otimizados. O efluente foi submetido, após otimização, ao tratamento EC / Cl₂ e EC / UV / Cl₂ para avaliar o comportamento de parâmetros ambientais específicos ao longo do tempo. O método EC / UV / Cl₂ foi mais eficiente que o tratamento simples com EC / Cl₂. O método EC / UV / Cl₂ resultou em todos os parâmetros dos parâmetros ambientais estudados, mencionados nos padrões estabelecidos pela legislação para descarga de efluentes. Um custo relativamente baixo de tratamento (2,25 kWh m⁻³ de efluente) é obtido. A produção eletroquímica de espécies de cloro livre seguida de fotólise e produção de espécies radicais pode converter um processo eletroquímico simples em um processo de oxidação avançada (POA).

1. INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios está presente em todas as partes do mundo é bem conhecida pela produção de efluentes que apresentam não apenas alta carga orgânica, mas também grandes quantidades de espécies inorgânicas, como os íons cloreto (Cl⁻) [1]. A cadeia leiteira brasileira passou por diversas transformações, em 2013, o Brasil foi o quinto maior produtor com cerca de 31 bilhões de litros de leite, à frente de potências como a China (34 bilhões) e os Estados Unidos (91 bilhões) [2]. Em 2017, o Brasil estava em sexto lugar, com uma produção anual de pouco mais de 26 bilhões de litros, de acordo com o Brazilian Livestock Yearbook [3]. A produção de leite se estende por todo o Brasil, sendo o Estado de Minas Gerais o maior produtor, respondendo por aproximadamente 30% da produção do país. A indústria de laticínios está presente de alguma forma em todos os municípios

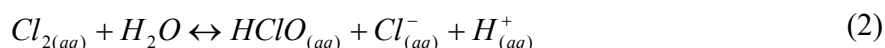
do estado, com uma preponderância de pequenas propriedades [4].

Entre os compostos presentes no efluente de laticínios, o soro é a contribuição mais importante para a Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Carbono Orgânico Total (COT), e tratamento para uma disposição final ambientalmente apropriada é indispensável [5].

Eletrodos compostos de misturas RuO_2 / TiO_2 (Anodos Dimensionalmente Estáveis - DSA[®]), têm sido aplicados no cloro-álcali por anos [6]. Os materiais da DSA[®] combinam excelente atividade para a reação de evolução de cloro (CER) com estabilidade mecânica. Tem sido demonstrado que a geração eletroquímica de cloro e a subsequente formação de espécies livres de cloro (ECL), é uma alternativa interessante para a degradação in situ de poluentes [7,8]. O cloro livre é produzido através da formação anódica de cloro (Cl_2) a partir do íon cloreto (Cl^-) (Eq. 1).

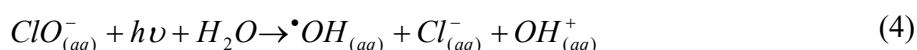


O ácido hipocloroso (HOCl) ou hipoclorito (ClO^-) é formado a partir da dissolução de Cl_2 em H_2O (Eqs. 2 e 3).



A remoção eletroquímica do poluente acoplada ao ECL (EC / Cl_2) é a interação, em solução aquosa, de espécies HClO / ClO^- com matéria orgânica. No processo eletroquímico, os poluentes também podem ser destruídos por oxidação anódica direta, por espécies reativas de oxigênio ou oxidantes gerados pela oxidação anódica de ânions de água ou eletrólitos [9,10].

Uma desvantagem desse método é a possível formação de subprodutos tóxicos organoclorados e outros, como clorito, clorato e perclorato (ClO_2^- , ClO_3^- e ClO_4^-) [11]. No entanto, outros estudos indicam que os intermediários organoclorados podem ser removidos durante o processo de eletro-oxidação [12,13]. Outro fato é que a ECL pode sofrer fotólise quando exposta à radiação UV, resultando na formação do radical hidroxila (OH^\bullet) ([14] - Eq. 4), radical cloro (Cl^\bullet) e até mesmo ozônio (O_3) [15], que são espécies oxidativas altamente reativas capazes de degradar vários poluentes.



Em estudos recentes realizados em nosso laboratório, foi demonstrado que a combinação de degradação eletroquímica, na presença de Cl^- , e irradiação UV simultânea da mistura de reação (EC/UV/ Cl_2) pode reduzir a toxicidade e a produção de organoclorados [12,16]. Outros autores também demonstram a viabilidade de combinar tecnologia eletroquímica e fotoquímica para a remoção eficiente de substâncias recalcitrantes [17,18].

A combinação específica de irradiação UV para a clivagem de espécies reativas de cloro foi estudada com vistas à sua possível aplicação como Processo de Oxidação Avançada [14]. O processo geralmente envolve a adição de hipoclorito à mistura de reação e a irradiação com uma fonte de UV [19,20]. A degradação do Bezafibrato poluente usando UV / cloro foi de ~ 80%, e apresentou constantes de velocidade linearmente aumentadas em uma ampla dosagem de cloro de 0,1 a 1,0 mM, o que implicou que o ClO^{\bullet} gerado a partir das reações do cloro com HO^{\bullet} e Cl^{\bullet} pode reagir rapidamente com os efluentes [21].

Eletroquimicamente produzindo as espécies reativas de cloro in situ nas técnicas EC/UV/ Cl_2 e EC/ Cl_2 , a necessidade de armazenamento, transporte e manuseio de produtos químicos é eliminada. Além disso, observou-se que o cloro produzido eletroquimicamente pode ser até quatro vezes mais eficiente que o hipoclorito comercial para uso antimicrobiano [22].

O objetivo do presente trabalho é estudar o potencial de tratamento de resíduos lácteos reais de um produtor de grande escala na região do Triângulo Mineiro do Brasil, utilizando as técnicas EC / UV/ Cl_2 e EC/ Cl_2 . A produção eletroquímica de ECL seguida por fotólise subsequente e produção de espécies radicais pode converter um processo eletroquímico simples em um processo de oxidação avançada (POA).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Águas residuais

O efluente recebido foi fornecido por um produtor regional de laticínios de grande porte (nome não informado) no estado de Minas Gerais, Brasil, e foi coletado no ponto final do processo de tratamento biológico instalado. A coleta de efluentes foi realizada em dias sem chuva nos últimos 7 dias, a fim de limitar as alterações na composição. Os principais parâmetros do efluente (turbidez, condutividade, cor, pH, cloretos, TOC, DQO e DBO5) foram determinados e os desvios-padrão calculados. A toxicidade do efluente após os tratamentos EC / UV / Cl_2 e EC / Cl_2 , bem como o gasto energético envolvido, também foram avaliados. Todas as análises foram realizadas em pH 5, de acordo com as características do efluente de laticínio.

Reator eletroquímico

Um reator eletroquímico de compartimento único (volume: 250 cm³) foi empregado em modo batch tanto para tratamento EC / UV / Cl_2 como para EC / Cl_2 , como apresentado na literatura [8]. Utilizou-se uma tela Ti / $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ comercial (De Nora Brasil, área = 1,60 cm²) como eletrodo de trabalho e duas placas de Ti (área: 4,0 cm² cada) como eletrodos contrários. A célula foi equipada com uma capa de vidro externa para manter a temperatura constante (25 ± 1 °C). Quando a degradação foto-assistida foi realizada, uma fonte de luz UV (UV Pen Ray[®], λ max = 254 nm, UVP LLC, 9W) foi inserida no reator.

Procedimento experimental

Um planejamento experimental inicial 2^3 foi realizado usando como variáveis pH (5-9), corrente (500-1500 mA) e tempo de degradação (15-45 min). A remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi utilizada como variável de resposta. Duas repetições foram realizadas em todos os pontos e, a partir das variáveis de resposta; um intervalo de confiança de 95% foi adotado. A otimização subsequente foi realizada utilizando um PCC (Planejamento Composto Central), em pH 5, onde os menores (-) e maiores (+) níveis foram modificados em relação ao tempo (30, 45 e 60 min) e mantidos em relação ao a corrente (mA) com adição de pontos central e axial.

Análises

- A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada utilizando o método de refluxo fechado, colorimétrico e as leituras foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Perkin Elmer, $\lambda 25$). As amostras foram analisadas no início e no final de cada ensaio de degradação. Todas as amostras foram diluídas para reduzir o efeito de espécies reativas de cloro e íons cloreto nos resultados obtidos.
- As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas utilizando um analisador de TOC (Sievers InnovOx, General Electric Company) e as amostras foram analisadas no início e no final de cada ensaio de degradação.
- Ensaio de fitotoxicidade foram realizados com base em métodos usando sementes de alface (*Lactuca sativa*) como o organismo de teste.
- As concentrações de HOCl/OCl⁻ foram determinadas de acordo com o método apresentado na literatura [23]. Adicionalmente, o pH, turbidez, cor e condutividade de cada amostra foram analisados antes e após cada ensaio.
- As principais características do efluente foram determinadas por métodos padrão [23]: turbidez (TECNOPON), condutividade (medidor de condutividade DDS 120W), cor (colorímetro Policontrol), pH (HANNA), cloretos e DBO5 (OXITOP[®] 5210D).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar as melhores condições de abatimento de efluentes, foi realizado um planejamento experimental inicial 2^3 utilizando como variáveis as variáveis pH (5, 7 e 9), corrente (500, 1000 e 1500 mA) e tempo de degradação (15, 30 e 45 min). A remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi utilizada como variável de resposta. Duas repetições foram realizadas em todos os pontos e, a partir das variáveis de resposta; um intervalo de confiança de 95% foi adotado. Verificou-se que a corrente, tempo de tratamento e pH foram estatisticamente significantes. No entanto, no caso do pH, observou-se que o aumento real da remoção de DQO de pH = 5 para pH = 9 foi <10%. Como resultado, após discussão com o produtor de laticínios que forneceu o efluente, foi decidido que não valeria a pena ajustar o pH do efluente de 5 para 9 ao considerar a necessidade da adição dos produtos químicos necessários. Além disso, observou-se que o pH aumenta durante a eletrólise - provavelmente devido ao consumo de Cl⁻ e reajuste subsequente do equilíbrio ácido-base.

Para o estágio de otimização, foi realizado um Projeto Composto Central, onde os níveis inferior (-) e superior (+) foram modificados em relação ao tempo (30, 45 e 60 min) e mantidos em relação à corrente (mA). Isso porque os níveis de remoção de DQO no delineamento experimental 2^3 não atingiram níveis satisfatórios, considerando a legislação pertinente, no tempo empregado. O melhor resultado alcançado para o planejamento fatorial foi $\sim 72\%$ de remoção de DQO (500 mA, pH = 5 e $t = 45$ min), correspondendo a um valor residual de $242,28 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, que ainda está acima do limite estipulado para a disposição em corpos d'água ($180 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) no Brasil / Minas Gerais.

Os valores ótimos obtidos foram 60,45 minutos e 533,42 mA, para tempo e corrente, respectivamente. Com tempo otimizado e dados atuais, uma porcentagem máxima de degradação pode ser alcançada para o PCC proposto. Para esse planejamento, a porcentagem de DQO removida é de 89,46%, o que corresponde a uma DQO de $91,20 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, bem abaixo do estipulado pela legislação para o descarte de corpos d'água ($180 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Após realização do PCC, os ensaios de degradação estendida (120 min) foram realizados sob as condições atuais otimizadas. Dois tratamentos distintos foram realizados:

- Cloro livre gerado eletroquimicamente combinado com radiação UV (EC / UV / Cl_2) e
- Cloro livre gerada eletroquimicamente (EC / Cl_2)

Pode-se observar que a remoção de COT e DQO é reduzida em $> 90\%$ em ambos os tratamentos após 120 minutos. No entanto, o tempo necessário para atingir este nível de remoção é muito reduzido para o processo foto-assistido e isso é exemplificado pelas constantes de taxa de 1ª ordem. Para remoção de TOC, as constantes de velocidade são $5,5 \times 10^4$ e $5,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para as técnicas EC / UV / Cl_2 e EC / Cl_2 , respectivamente. No caso da remoção de DQO, os valores são $10,0 \times 10^4$ e $6,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para as técnicas fotoassistida e puramente eletroquímica, respectivamente.

Outro parâmetro importante é a relação DQO / TOC, que fornece informações sobre como as substâncias químicas presentes no meio reacional se tornam mais oxidadas. Quanto menor essa proporção, mais oxidada é a amostra. A diminuição na relação DQO / TOC indica que o tratamento levou a um aumento na suscetibilidade oxidativa da matéria orgânica solúvel. Isso é mais pronunciado no caso da técnica EC/UV/ Cl_2 , devido aos fortes agentes oxidantes, como os radicais hidroxila e cloro. Este tipo de comportamento evidencia que a matéria orgânica é suscetível à oxidação química pelas técnicas EC/UV/ Cl_2 e EC/ Cl_2 e que esta é mais aparente em $t < 60$.

Os valores da relação DQO / DBO5 após a degradação apresentam valores < 2 e isso mostra que os processos eletroquímicos e foto-assistidos aumentam a biodegradabilidade do efluente. Alguns POAs aumentam a tratabilidade biológica, uma vez que a relação COD / BOD5 diminui durante os processos de tratamento. O presente estudo demonstra que a tratabilidade biológica pode ser melhorada com os tratamentos EC / UV / Cl_2 e EC / Cl_2 .

Em termos de consumo de energia, ambas as técnicas apresentam valores semelhantes considerando os tempos de degradação de 15, 30, 60 e 120 min. Embora ambos os métodos tenham eficiências similares, é observado uma maior remoção de DQO pela técnica fotossensível. Isto resulta

do fato de que a lâmpada UV de baixa pressão empregada neste estudo contribui com 9 W para o consumo total de energia, mas o efeito sinérgico é muito maior do que a contribuição individual da lâmpada.

Um parâmetro importante no tratamento de efluentes é a toxicidade residual. Isto é especialmente verdadeiro quando os efluentes complexos estão sob investigação e a identificação de compostos individuais e seus produtos de degradação é difícil. No presente estudo, foi necessário investigar se as soluções tratadas foram menos prejudiciais do que as águas residuais iniciais após os diferentes ensaios de degradação.

O valor para o EC50 (%) foi determinado para o efluente recebido e para todas as soluções tratadas. Os valores de EC50 (%) para as soluções tratadas para cada um dos valores do método de tratamento são apenas ligeiramente melhorados em comparação com a solução de partida. Esta toxicidade residual é provavelmente devida à presença de produtos de degradação pequenos, tóxicos e clorados. Estes dados são compatíveis com resultados anteriores, onde a eletrólise prolongada foi posteriormente capaz de remover toxicidade residual.

O índice de germinação de sementes (IG (%)) foi determinado para a solução inicial e para as soluções tratadas a 0, 15, 30, 60 e 120 min de tratamento com EC / UV / Cl₂ e EC / Cl₂.

Os resultados mostram que os tratamentos EC / UV / Cl₂ e EC / Cl₂ diminuíram ligeiramente a toxicidade da solução inicial após 15 min e, com uma duração mais longa do tratamento, 30, 60 e 120 min, houve um aumento significativo na EC50 valor, principalmente para o EC / UV / Cl₂. Os POAs podem contribuir para uma diminuição na toxicidade do efluente tratado, mas tal eficácia depende não apenas do método, mas também das substâncias presentes no efluente.

5. CONCLUSÃO

A redução de efluentes empregando os tratamentos EC/UV/Cl₂ e EC/Cl₂ foi capaz de mineralizar e reduzir a carga de DQO e TOC do efluente de leite. Observou-se que o método EC / UV / Cl₂ foi mais eficiente na remoção de DQO (97,80%) e TOC (94,62%) do que o EC/Cl₂ e o método isolado para remoção de DQO (95,78%) e TOC (92,18%). Em todos os parâmetros monitorados (pH, cor, turbidez, teor de cloreto) o método EC/UV/Cl₂ foi mais eficiente que o método EC/Cl₂. Os dados apresentados, principalmente após o tratamento com CE/UV/Cl₂, demonstram que a matéria orgânica é suscetível à oxidação química, que é mais pronunciada nos primeiros 60 minutos.

A biodegradabilidade aumentou para ambos os processos, sendo melhor para o método EC/UV/Cl₂. Após 30 minutos de degradação, para o método EC/UV/Cl₂, o efluente apresentou valores de DQO (120,2 mg O₂ L⁻¹) inferiores aos exigidos pela legislação. O consumo de energia para (CE) foi de 2,25 kWh m⁻³.

Os tratamentos utilizados diminuiram a fitotoxicidade da solução inicial após 15 minutos e, com uma duração de tratamento mais longa, 30, 60 e 120 minutos, houve uma diminuição significativa, principalmente para o método EC/UV/Cl₂. A eficiência do método EC/UV/Cl₂ pode ser atribuída à fotólise de espécies reativas de cloro para produzir radicais altamente reativos. Este é um ponto importante, porque dessa forma transforma um processo eletroquímico comum em um processo de oxidação avançada.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Kasmi M, Hamdi M, Trabelsi I. Eco-friendly process combining physical–chemical and biological technics for the fermented dairy products waste pretreatment and reuse. *Water Science and Technology* [Internet]. 2017;75:39–47. Available from: <http://wst.iwaponline.com/lookup/doi/10.2166/wst.2016.477>.
- [2] Silva MF da, Silva AC da. Produção De Leite : Análise Dos Dados No Brasil , Estado De Milk Production : Analysis Of Data In Brazil , State Of Minas Gerais , Zona Da Mata And Microregion Of Viçosa. *Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável*. 2011;3:74–83.
- [3] Anualpec. 2017. Anuário da Pecuária Brasileira, 24th edn. Instituto FNP, São Paulo, SP, Brasil.
- [4] Marcatti Neto A, Gonçalves Filho Af, Godoy M, et al. Diagnóstico Do Município De Barroso [Internet]. Belo Horizonte; 2007. p. 24. Available from: www.epamig.br.
- [5] Güven G, Perendeci A, Tanyolaç A. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157:69–78.
- [6] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochimica Acta*. 1991;36:225–241.
- [7] Malpass GRP, Miwa DW, Santos RL, et al. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. *Environmental Chemistry Letters*. 2012;10:177–182.
- [8] Florêncio T de M, Araújo KS, Antonelli R, et al. Photo-assisted electrochemical degradation of simulated textile effluent coupled with simultaneous chlorine photolysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23:19292–19301.
- [9] Martínez-Huitle CA, Andrade LS. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova* [Internet]. 2011 [cited 2017 Feb 20];34:850–858. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000500021&lng=en&nrm=iso&tlng=en.
- [10] Brillas E, Mart CA, Pii H, et al. *Ac ce p te d t*. 2014;
-

- [11] Nowell UL, Hoigné J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths — II . Hydroxyl radical production. 1354:593–598.
- [12] Alves PA, Johansen HD, Neto SA, et al. Photo-Assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2014;225.
- [13] Florênncio T de M, de Araújo KS, Antonelli R, et al. Photo-assisted electrochemical degradation of simulated textile effluent coupled with simultaneous chlorine photolysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23:19292–19301.
- [14] Jin J, El-Din MG, Bolton JR. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process. *Water Research* [Internet]. 2011;45:1890–1896. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.008>.
- [15] Remucal CK, Manley D. Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology* [Internet]. 2016;2:565–579. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6EW00029K>.
- [16] Pinto CF, Antonelli R, de Araújo KS, et al. Experimental-design-guided approach for the removal of atrazine by sono-electrochemical-UV-chlorine techniques. *Environmental Technology* (United Kingdom). 2017;3330:1–11.
- [17] Aquino JM, Miwa DW, Rodrigo MA, et al. SC. ECSN [Internet]. 2017; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.154>.
- [18] Zhang J, Liu H, Wang B, et al. Preparation of Pd/GO/Ti electrode and its electrochemical degradation for 2,4-dichlorophenol. *Materials and Design* [Internet]. 2015;86:664–669. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.146>.
- [19] Kong X, Jiang J, Ma J, et al. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Research*. 2016;90:15–23.
- [20] Xiang Y, Fang J, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Research* [Internet]. 2016;90:301–308. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.069>.
- [21] Shi XT, Liu YZ, Tang YQ, et al. Kinetics and pathways of Bezafibrate degradation in UV/chlorine process. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:672–682.
- [22] Helme AJ, Ismail MN, Scarano FJ, et al. Bactericidal efficacy of electrochemically activated solutions and of commercially available hypochlorite. *British Journal of Biomedical Science*. 2010;67:105–108.
- [23] Clescerl LS, Greenberg AE, Eaton AD. Standard Methods for the Examination of Water and
-

Wastewater. American Public Health Association. 1999.