



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN**  
**MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN**



**PATRÍCIA MAFRA BEZERRIL**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO ASSOCIANDO OS MÉTODOS DE  
AERAÇÃO E ELETROQUÍMICO EMPREGANDO ADE E SURFACTANTE.**

**MOSSORÓ - RN**

**Março/2015**

PATRÍCIA MAFRA BEZERRIL

**TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO ASSOCIANDO OS MÉTODOS DE  
AERAÇÃO E ELETROQUÍMICO EMPREGANDO ADE E SURFACTANTE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janete Jane Fernandes Alves.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, meu agradecimento a Deus, ser onipresente que me permitiu caminhar e vencer mais uma jornada diante de tantos obstáculos.

Aos meus amados filhos Cecília (*in memoriam*), Guilherme e Natália Mafra Bezerril de Vasconcelos que são meus pilares, minha força, minha inspiração, meu refúgio, minha alegria, minha fonte de juventude.

Aos meus pais, que são meus referenciais, meus heróis, que sempre me apoiaram, me deram carinho, atenção e que nunca me deixaram desistir dos meus sonhos.

Ao meu esposo e minha sogra por fazerem parte de mais uma conquista.

A Vilani, grande amiga, companheira e segunda mãe que me ajudou bastante no início do mestrado.

A prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janete Jane Fernandes Alves pelo acolhimento de ser sua discente neste programa de pós-graduação, pela amizade e brincadeiras nas horas de descontração.

A prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suely Souza Leal de Castro pelas sugestões dadas ao trabalho.

Ao prof. Dr. Alcides Wanderley de Oliveira Neto pela colaboração destinada ao trabalho e ao Dr. Thiago Miele pelas sugestões dadas.

A Crislânia Carla Moraes pela sapiência destinada no desenvolvimento deste trabalho, corroborando com auxílio nos experimentos e com sua valiosa e generosa amizade.

A Larissa e Lyliane pessoas na qual construí uma afetividade imensa, amigas de ontem, hoje e para sempre, minha eterna gratidão.

Ao técnico de química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Rodrigo, pelas palavras colocadas no decorrer do trabalho e pelo auxílio no desenvolvimento do projeto.

Aos companheiros de laboratório, principalmente ao Jeferson B. de Medeiros, que acompanharam e contribuíram para realização das análises.

A Indústria Leite do Sertão S/A pelo fornecimento do efluente, permitindo a aplicabilidade da metodologia proposta.

À FAPERN pelo suporte financeiro.

Aos que fizeram parte direta ou indiretamente na construção e desenvolvimento do projeto.

## RESUMO

O desenvolvimento industrial e urbano se deu ao longo dos rios devido à disponibilidade hídrica para abastecimento, bem como, à possibilidade de utilizá-los como corpo receptor dos dejetos. O descarte de resíduos sem tratamento prévio tem comprometido a qualidade dos recursos hídricos bem como a biota aquática. A indústria látea é um dos setores que mais tem crescido no mundo devido à quantidade e variedade de produtos que fabrica, acarretando a geração de uma grande quantidade de efluentes que se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica, óleos e graxas, provenientes de várias etapas de processamento. As tecnologias eletroquímicas, dentre elas os processos eletroquímicos de oxidação avançada, têm se tornado promissoras para o tratamento de efluentes com essas características. A modificação no meio reacional, promovendo a solubilização de compostos imiscíveis em meio aquoso também vem sendo bastante investigada, além da utilização do oxigênio como oxidante. O foco deste trabalho foi desenvolver uma metodologia eficiente para o tratamento do efluente lácteo utilizando aeração, o surfactante dodecil sulfato de sódio no meio, além da tecnologia dos processos eletroquímicos de oxidação avançada. As eletrólises foram realizadas em diferentes densidades de corrente, utilizando como material eletrocatalítico o ânodo dimensionalmente estável a base de óxido de irídio. Alguns parâmetros físico-químicos avaliados como DBO<sub>5</sub>, DQO, COT e TOG foram medidos com o objetivo de mostrar a eficiência do método na porcentagem de remoção da carga orgânica. A densidade de corrente de 60 mA cm<sup>-2</sup> aplicada no efluente emulsionado e aerado previamente se mostrou muito eficiente com remoção na DQO de 91 % em duas horas de eletrólise e uma remoção de COT de 100 % em 105 minutos. Os resultados nos indicam que a aeração prévia e a utilização do surfactante que promoveu uma modificação do meio reacional, permitiu que a oxidação anódica se mostrasse eficiente na degradação da matéria orgânica. O consumo energético mostrou-se relativamente elevado, o que acarretaria um custo alto para o setor industrial, quanto ao tratamento de seus efluentes. Todavia, o método eletroquímico apresentado nos possibilita a utilização de fontes geradoras de energia renovável como as células eólicas ou solares.

Palavras-chave: tratamento eletroquímico, processos oxidativos avançados, efluente lácteo, surfactante.

## ABSTRACT

The industrial and urban development occurred along the rivers due to water supply availability, as well as, the ability to use them as a receiving body of wastewater. The disposal of such waste without prior treatment has compromised the quality of water resources and aquatic biota. The dairy industry is one of the fastest growing sectors in the world due to the amount and variety of products which manufactures, resulting on generation of a large amount of effluents which are characterized by having high organic content, oils and greases from various steps of processing. The electrochemical technologies, such as the electrochemical advanced oxidation processes have become promising for the treatment of effluents with these characteristics. The change in the reaction medium, which promotes solubilization of immiscible compounds in aqueous media, has also been extensively investigated. The focus of this work was to develop an efficient method for the treatment of dairy wastewater aeration using the surfactant sodium dodecyl sulfate in the medium besides the electrochemical advanced oxidation process technology. The electrolyses were carried out at different current densities, using dimensionally stable anode materials based on iridium oxide as the electrocatalytic. Some physical and chemical parameters were evaluated. BOD<sub>5</sub>, COD, TOC and TOG were measured in order to show its efficacy in the percentage of removal of organic matter. A current density of 60 mA cm<sup>-2</sup> applied to the emulsified effluent and previously aired proved to be very efficient with a removal COD of 91 % in two hours of electrolysis and removal of 100 % TOC in one hundred and five minutes. The results indicate that the use of surfactant promoted a modification of the reaction medium, allowing the anodic oxidation to be effective in the degradation of organic matter. The energy consumption was found to be relatively high, which implies a high cost for the industrial sector regarding the treatment of their effluents. However the electrochemical method presented allows the use of renewable energy sources such as wind or solar cells.

Keywords: electrochemical treatment, advanced oxidation processes, dairy effluent and surfactant.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Esquema de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (a,b,c,d) e não-ativos (a,e,f). M representa um sítio ativo do ânodo.	26
Figura 2.	Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. “P” representa um poluente e “A” um reagente.	28
Figura 3.	Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25° e 1 atm.	30
Figura 4.	Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) A oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; (b) A transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; e (c) A oxidação indireta irreversível por meio de radicais cloro obtidos a partir dos íons cloreto.	30
Figura 5.	Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.	32
Figura 6.	Processo de formação de micela.	33
Figura 7.	Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo.	33
Figura 8.	Decantoflotador, localizado na empresa de laticínios Nutrivida Indústria de Laticínios LTDA do Sertão.	37
Figura 9.	Sistema de eletrólise: A) fonte de Alimentação, B) eletrodo ADE C) barra magnética, D) agitador magnético e E) Termômetro.	39
Figura 10.	Eletrodo utilizado como ânodo no tratamento eletroquímico do efluente da Indústria Láctea.	39
Figura 11.	Curva de polarização linear do ADE Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> em solução aquosa de (—) SDS à 0,1 %, (—) SDS 0,1 % no efluente e (—) no efluente <i>in natura</i> .	43
Figura 12.	Concentração micelar crítica do SDS em meio aquoso (■) e no efluente lácteo (●).	44
Figura 13.	Influência da densidade de corrente sobre o % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente <i>in natura</i> com tensoativo nas densidades de corrente de 20 mA cm <sup>-2</sup> (■), 40 mA cm <sup>-2</sup> (●) e 60 mA cm <sup>-2</sup> (▲).	45
Figura 14.	Influência da densidade de corrente sobre % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente <i>in natura</i> com aeração nas densidades de corrente de 20 mA cm <sup>-2</sup> (■), 40 mA cm <sup>-2</sup> (●) e 60 mA cm <sup>-2</sup> (▲).	46
Figura 15.	Influência da densidade de corrente sobre a % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente <i>in natura</i> aerado em sistema emulsionado nas densidades de corrente de 20 mA cm <sup>-2</sup> (■), 40 mA cm <sup>-2</sup> (●) e 60 mA cm <sup>-2</sup> (▲).	47

Figura 16	Influência da densidade de corrente de $60 \text{ mA cm}^{-2}$ sobre a % de remoção do COT em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente <i>in natura</i> aerado em sistema emulsionado nas densidades de corrente de $60 \text{ mA cm}^{-2}$ (●).	49
Figura 17	CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente aerado.	50
Figura 18	CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente aerado.	51
Figura 19.	CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente aerado e emulsionado.	52

## LISTA DE TABELA

Tabela 1	Potencial redox de alguns agentes oxidantes.	20
Tabela 2	Sistemas típicos de Processo Oxidativos Avançados.	21
Tabela 3	Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.	27
Tabela 4	Principais agentes tensoativos	35
Tabela 5	Resultados da caracterização físico-química do efluente da Indústria Láctea.	42
Tabela 6	Parâmetros físico-químicos do efluente emulsionado e aerado na densidade de corrente de $60 \text{ mA cm}^{-2}$ .	49

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ADE® – Ânodos dimensionalmente estáveis
- AgNO<sub>3</sub> – Nitrato de prata
- APHA – American public health association
- CE<sub>v</sub> – Consumo energético
- CMC – Concentração micelar crítica
- CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono
- CYTED - Programa Libero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento
- CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente
- COT – Carbono orgânico total
- DBO<sub>5</sub> – Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO – Demanda química de oxigênio
- EC – Eficiência de corrente
- ΔE<sub>c</sub> – Média do potencial aplicado
- e<sup>-</sup> – Elétron
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - ácido sulfúrico
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Dicromato de potássio
- O/A - óleo em água
- OD – Oxigênio dissolvido
- OH–Radical hidroxila
- PEOAs – Processos eletroquímicos de oxidação avançada
- POAs – Processos oxidativos avançados
- RDCI – Reação de desprendimento de cloro
- RDO – Reação de desprendimento de oxigênio
- TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio
- TOG – Teor de óleos e graxas
- SDS – Dodecil Sulfato de Sódio
- UV-visível – Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Indústria láctea e seus efluentes .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Tratamento de efluentes industriais.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Tratamento de efluentes da indústria láctea.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Processos Oxidativos Avançados.....</b>	<b>20</b>
<i>2.4.1 Fundamentos dos processos de oxidação avançada (POA).....</i>	<i>20</i>
<i>2.4.2 Fundamentos dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs).....</i>	<i>23</i>
<b>2.5 Mecanismo de oxidação eletroquímica.....</b>	<b>24</b>
<i>2.5.1 Reações de desprendimento de oxigênio (RDO).....</i>	<i>26</i>
<i>2.5.2 Oxidação eletroquímica direta e indireta.....</i>	<i>27</i>
<i>2.5.3 Reações de desprendimento de cloro (RDCl).....</i>	<i>29</i>
<b>2.6 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE's).....</b>	<b>31</b>
<b>2.7 Tensoativos.....</b>	<b>31</b>
<i>2.7.1 Classificação dos tensoativos.....</i>	<i>34</i>
<i>2.7.7.1 Tensoativos aniônicos.....</i>	<i>34</i>
<i>2.7.7.2 Tensoativos catiônicos.....</i>	<i>34</i>
<i>2.7.7.3 Tensoativos anfóteros.....</i>	<i>34</i>
<i>2.7.7.4 Tensoativos não-iônicos.....</i>	<i>35</i>
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>36</b>
<i>3.1 Geral.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2 Específicos.....</i>	<i>36</i>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
<i>4.1 Reagentes e soluções.....</i>	<i>36</i>
<i>4.2 Equipamentos utilizados.....</i>	<i>36</i>
<i>4.3 Procedimento experimental.....</i>	<i>37</i>
<i>4.4 Caracterização do efluente.....</i>	<i>38</i>
<i>4.5 Processo de eletrólise.....</i>	<i>38</i>

<b>4.6 Procedimento experimental.....</b>	<b>39</b>
4.6.1.1 <i>Cálculo da eficiência e do custo energético.....</i>	39
4.6.1.2 <i>Procedimento eletroquímico.....</i>	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Caracterização físico-química do efluente.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Tratamento eletroquímico usando ADE de Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>43</b>
<b>5.3 Consumo energético.....</b>	<b>49</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das atividades industriais nos últimos anos tem provocado inúmeros impactos ao ambiente e à saúde humana. A diversidade de produtos industriais tem gerado uma grande quantidade de poluentes, que se caracterizam por terem uma grande carga orgânica representada em DQO, gorduras e óleos (NIRENBERG e FERREIRA, 2005). De acordo com a natureza do resíduo, orgânico ou inorgânico, o descarte sem tratamento prévio em poços, lagoas, rios, mares ou oceanos tende a ser proibido gradualmente, pois além de potencialmente tóxico, pode reduzir os níveis de oxigênio dissolvido, impedindo o desenvolvimento da fauna e flora aquática.

Dentre as diversas atividades industriais que compõem a economia mundial, o setor laticinista ocupa papel de destaque devido à grande quantidade e flexibilidade de multiprodutos que fabrica, consumindo um elevado volume de água nas etapas de processamento e limpeza, que removem resíduos orgânicos e minerais (RURAL CENTRO, 2011). Os impactos aos recursos naturais gerados por estas indústrias podem ser reduzidos pela otimização e controle dos processos envolvidos (WASEN, 1998; MACHADO *et al.*, 2001), inclusive do tratamento de seus efluentes. Na literatura têm sido reportados inúmeros métodos de tratamento de efluentes, sendo que a maioria baseia-se em processos biológicos, devido ao baixo custo. Entretanto, a implantação de processos biológicos normalmente requer grandes áreas, bem como elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo (EL-GOHARY *et al.*, 2009).

Uma alternativa promissora na degradação de compostos orgânicos de diversas matrizes ambientais têm sido os Processos Oxidativos Avançados (POA's) (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; ROCHA *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2013), os quais se baseiam na geração *in situ* de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são espécies altamente oxidantes e muito instáveis atuando de modo não seletivo na oxidação desses compostos levando a formação de intermediários mais biodegradáveis e, muitas vezes, a total mineralização dos poluentes, ou seja, a conversão em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (HANSAN *et al.*, 2012). Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), uma vez gerados, reagem com as moléculas orgânicas de três maneiras: (i) a abstração de um átomo de hidrogênio para formar água, (ii) a adição eletrofílica a uma ligação insaturada, e (iii) a transferência de elétrons (BRILLAS, 2009). Os POAs podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos, nos quais nos processos homogêneos a geração de

radicais se dá em uma única fase, como no Processo Fenton, enquanto nos processos heterogêneos empregam-se catalisadores na forma sólida, sendo o principal catalisador estudado o  $\text{TiO}_2$  (SILVA, 2011). Portanto, os POAs se baseiam na formação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) via processo químico, eletroquímico ou fotoquímico.

Nos últimos anos a tecnologia eletroquímica vem sendo bastante utilizada no tratamento de águas residuais por apresentar como vantagem principal o uso de um “reagente limpo”, o elétron (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO 2006; BRILLAS *et al.*, 2009). O processo eletroquímico se dá mediante a aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica, composta por um ou mais pares de eletrodos, e, quando polarizados, produzem reações de oxidação-redução. Nesse processo, o material anódico que é revestido por óxidos metálicos são capazes de promover a geração de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ). Dentre os materiais eletródicos encontram-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), os quais consistem de uma base metálica recoberta com uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, como  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , apresentando vantagens tais como: potencial anódico reduzido; resistência mecânica; elevada área eletroquimicamente ativa (GUERRINI e TRASATTI, 2006), além de suas propriedades catalíticas poderem ser melhoradas introduzindo outros componentes à composição, favorecendo a aplicação em eletro síntese e degradação de compostos orgânicos (CARVALHO e ANDRADE, 2006).

Outras vantagens relacionadas a estes processos inclui a possibilidade de combinar os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA's) com métodos comuns para o tratamento de efluentes, com intuito de alcançar uma operação economicamente viável, uma adaptação fácil e a utilização em escala industrial. Outra aplicação em larga escala dos PEOAs é o EctoSys®, que consiste na desinfecção da água de maneira ecológica, confiável, sustentável e extremamente eficiente por meio da aplicação de energia elétrica a eletrodos especiais, produzindo, a partir da água, desinfetantes responsáveis por eliminar as bactérias e os organismos patogênicos (SIRÉS, 2014).

Em virtude do efluente de laticínio apresentar um elevado teor de óleos e graxas, o uso de tensoativo na área da química analítica tem se tornado bastante expressivo, com a finalidade de solubilizar compostos orgânicos que se apresentam imiscíveis em meio aquoso. Tal fato nos possibilitou utilizar o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) como agente capaz de solubilizar as espécies orgânicas presentes em meio aquoso no efluente lácteo, para posterior tratamento eletroquímico.

Em vista disso, foi desenvolvida uma metodologia de tratamento de um efluente da indústria láctea, que consistiu no tratamento eletroquímico de um sistema emulsionado formado a partir deste efluente, utilizando ânodo dimensionalmente estável em diferentes densidades de corrente, no qual foi avaliado a porcentagem remoção da demanda química de oxigênio e o carbono orgânico total.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### ***2.1 Indústria Láctea e seus efluentes.***

Segundo Botelho (2010), o leite tem sido utilizado pelo homem desde a antiguidade, e provavelmente, é um dos únicos alimentos que provem nutrientes e proteção imunológica para o recém-nascido, devido ao seu alto valor nutricional. O leite é uma mistura composta em média por: proteínas, gorduras, carboidratos, vitaminas A, D, E, K e caroteno, sais minerais e, aproximadamente, 87 % de água (SANTOS, *et al.*,2009; BOTELHO, 2010). Devido à composição diversificada, este alimento torna-se imprescindível na dieta dos seres humanos.

Na produção de leite, o Brasil é o quinto maior produtor mundial, se destacando como grande consumidor do produto e, principalmente, dos seus derivados (RURAL CENTRO, 2011). Na década de 90, se iniciou o crescimento na produção de leite, crescendo em média 4,29 % ao ano (BELO, 2008).

A indústria láctea fabrica uma elevada quantidade de multiprodutos, como queijos, requeijão, manteiga, leite pasteurizado, qualhada, dentre outros. Segundo Belo (2008) a indústria de laticínios se encontra inserida no ramo alimentício que mais utiliza água nas suas etapas de processamento, acarretando um elevado volume de águas residuais por dia. Esses efluentes são caracterizados por apresentarem uma alta concentração de matéria orgânica representada em demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas, pH, nitrogênio e fósforo, além da alta concentração de substratos fermentáveis que produzem fortes odores, contribuindo significativamente para poluição dos corpos receptores (ROHLFES *et al.*,2011; DALLANGO *et al.*, 2012).

Salazar (2009) reporta que no processo de beneficiamento do leite e de seus derivados, a disposição final de resíduos líquidos como soro, leiteiro e leite ácido é um dos maiores problemas enfrentado pela indústria, principalmente, devido ao seu alto poder poluente.

- ✓ Soro: é um subproduto da fabricação do queijo e de outros produtos de leite acidificado, onde sua composição varia de acordo com o leite talhado (FARIA *et al.*, 2004);
- ✓ Leiteiro: é um subproduto originado da fabricação da manteiga, apresentando um alto teor de fosfolípidos (FARIA, *et al.*, 2004);
- ✓ Leite Ácido: corresponde a fração do leite contaminada durante o manejo que altera a acidez do leite (FARIA, *et al.*, 2004).

O soro gerado é pouco reaproveitado, sendo uma parcela empregado no complemento de ração animal. A outra parcela acaba sendo incorporada às águas residuais da indústria, prática essa considerada comum, que corresponde a maior fonte de poluição e um problema para o setor laticínista em termos de tratamento (SALAZAR, 2009).

A literatura tem reportado que a maioria dos componentes que fazem parte do efluente lácteo é biodegradável, no entanto, óleos e graxas são de difícil biodegradabilidade, o que torna o sistema de tratamento complexo. Assim, óleos e graxas presentes em efluentes, causam sérios problemas ambientais, como por exemplo, a formação de uma camada oleosa na superfície dos corpos receptores impedindo a difusão do oxigênio para água, prejudicando a vida do ecossistema aquático (MONGKOLTHANARUK e DHARMSTHITI, 2002).

Detergentes e sanitizantes são componentes que também contribuem com os problemas ambientais (BELO, 2008) e são bastante utilizados pelas indústrias, principalmente, a de alimentos, já que esta requer um elevado padrão de limpeza e qualidade.

De acordo com Azolini e Fabro (2013), as indústrias lácteas são consideradas as mais poluentes, devido à geração de uma considerável quantidade de efluentes líquidos em suas etapas de processamento. Segundo Mendes e Castro (2004) a problemática se agrava se for considerado que 90 % das empresas de laticínio são de pequeno e médio porte. Para Vidal (2000), águas residuais provenientes dessas indústrias são produzidas de forma intermitente, sendo seu fluxo e as características do efluente dependente dos produtos que são processados, o que torna ainda mais difícil o tratamento desses resíduos.

As águas residuais da indústria leiteira contém uma DQO em torno de 3.000 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, e em setores que há a produção de derivados do leite e não há o reaproveitamento do soro onde a DQO pode chegar a 50.000 mg L<sup>-1</sup> (VALENTE, 2012).

Além dos impactos ambientais causados por essas indústrias devido ao descarte de efluentes líquidos no solo ou em corpos hídricos, a geração de resíduos sólidos e as emissões atmosféricas agravam ainda mais os problemas (MACHADO, *et al.*, 2001). Dessa maneira, o setor lácteo se caracteriza por ser uma das indústrias alimentícias mais poluentes, contudo, a otimização e o controle nos processos industriais poderiam minimizar os impactos ambientais (WASEN, 1998) e (MACHADO, *et al.*, 2001).

## ***2.2 Tratamento de efluentes industriais.***

Segundo Braga *et al.*(2005) e Santos (2007), os efluentes apresentam diferentes origens, portanto, deve-se levar em consideração alguns aspectos como o tipo de material a ser removido e a eficiência de sua remoção. Assim, os tratamentos de efluentes podem ser classificados como:

- ✓ *Tratamento preliminar:* prepara as águas residuais para tratamento posterior, eliminando ou minimizando as características não favoráveis que poderiam impedir o funcionamento ou aumentar significativamente a manutenção dos equipamentos e processos à jusante. Estas características incluem sólidos, odores, abrasivos e óleos e graxas;
- ✓ *Tratamento primário:* geralmente empregado na remoção de sólidos suspenso, da matéria orgânica por meio de processos físicos e reajuste de pH, atuando como precursor para o tratamento secundário. O efluente do tratamento primário é caracterizado por apresentar uma elevada demanda bioquímica de oxigênio;
- ✓ *Tratamento secundário:* é aquele empregado para a remoção da matéria orgânica biodegradável por meio da ação de microorganismos, remanescente do tratamento primário;
- ✓ *Tratamento terciário:* é empregado na remoção do material solúvel que ainda permanece no efluente após o tratamento primário e secundário, tais como fósforo, nitrogênio, metais pesados ou recalcitrantes.

### 2.3 Tratamento do efluente da indústria láctea

O tratamento dos resíduos líquidos gerados pela indústria láctea engloba alguns processos que são indispensáveis para remover a matéria orgânica presente. Alternativas biológicas, físicas e químicas vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de minimizar a toxicidade desses efluentes, para que os mesmos possam ser devidamente descartados.

Os tratamentos biológicos são os mais consagrados devido à elevada quantidade de material biodegradável presente e por requererem menor custo (MARTIN, *et al.*, 2000; VYMAZAL, 2008). Geralmente, os métodos biológicos utilizados são: lodos ativados, aeração, filtros biológicos aeróbios ou anaeróbios, reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB), entre outros (VALENTE, 2012).

Alguns trabalhos reportam sistemas híbridos para tratar efluentes de laticínios. Tawfic *et al.*, (2006) propuseram a utilização de um sistema híbrido composto por um reator anaeróbico de fluxo ascendente com retenção de 24 h e, posteriormente, o uso de um sistema de lodo ativado para tratar efluente doméstico e lácteo simultaneamente. Os valores iniciais de DQO eram em torno de 1,9 a 4,4 kg DQO/m<sup>3</sup>; após o tratamento se observou uma redução na DQO de 69 % e DBO de 79 %.

Salazar *et al.*, (2011) realizaram estudos com águas residuais de laticínio utilizando sistemas de tratamento aeróbicos. Foi realizada uma diluição de 1:3 v/v (lácteos águas residuais / água destilada) diminuindo o tempo de retenção hidráulica para os sistemas, resultando numa remoção de DQO de  $88,31 \pm 2,16$  %, o que representou uma redução de DQO de  $3342.2 \pm 184,2$  mg.L<sup>-1</sup> para  $390,6 \pm 32,2$  mg.L<sup>-1</sup>.

Contudo, tais sistemas apresentam desvantagens, pois requerem grandes áreas, não degradam compostos refratários, apresentam elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo (EL-GOHARY *et al.*, 2009) e se limitam a operar com eficiência em faixa restrita de pH. Além disso, as características físico-químicas do efluente podem sobrecarregar o sistema de tratamento e o intumescimento de lodo (JANCZUKOWICZ *et al.* 2008).

Outros métodos reportados na literatura são aqueles que se caracterizam pela separação de fases; dentre eles, se encontram os processos de sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação dos resíduos. Os tratamentos físicos empregados nas

indústrias laticinistas apresentam a finalidade de remover os sólidos suspensos utilizando caixas com peneiras chamadas de decantoflotadores, para posterior tratamento biológico. Couto *et al.*, (2004) relataram a utilização de flotação para partículas sólidas em efluentes lácteos, apresentando uma eficiência de 90 %. Vilar *et al.*,(2009) utilizaram efluentes sintéticos e aplicaram a técnica de flotação em coluna para a remoção de sólidos suspensos, onde seus resultados demonstraram uma remoção de 93 %.

Porém, os tratamentos físicos, segundo Freire *et al.*, (2000), promovem somente uma mudança de fase do poluente, não erradicando completamente o problema ambiental. A problemática tende a se agravar quando o efluente a ser tratado possui partículas coloidais, os quais apresentam grande estabilidade devido a sua pequena dimensão e a existência de cargas superficiais que promovem a sua repulsão, o que torna os tratamentos físicos de separação pouco efetivos (VILAR, 2009).

Processos químicos também são aplicados no tratamento das águas residuais industriais. Segundo Gandhi (2005), tais processos fazem uso de produtos químicos como: agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção em diferentes etapas do sistema de tratamento, com o intuito de aumentar a eficiência na remoção de substâncias. Na maioria das vezes, esses métodos são aplicados concomitantemente como, por exemplo, os processos físico-químicos coagulação/floculação.

DALLANGO *et al.*, (2012) realizaram estudos aplicando a técnica da eletrofloculação no tratamento de efluente lácteo utilizando como eletrodo de sacrifício o alumínio, obtendo uma cor verdadeira de 99,17% (redução de 3.750 para 31 mg/L Pt-Co), para turbidez de 99,95% (redução de 2.200 para 1 NTU) e para DQO de 80,46% (redução de 4.351 para 870 mg/L O<sub>2</sub>).

Os métodos de tratamentos podem ser biológicos, físicos ou químicos. Esses métodos apresentam algumas desvantagens em comum, como o fato de haver a transferência de fase do poluente e da formação de lodo residual. Todavia, alternativas consideradas emergentes têm sido mencionados, como os processos oxidativos avançados (POAs), com destaque para os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs).

## 2.4 Processos Oxidativos Avançados.

### 2.4.1 Fundamentos dos processos de oxidação avançada (POA)

Os processos de oxidação avançadas (POAs) têm se destacado nos últimos anos na área ambiental. Tais métodos, segundo Brito e Silva (2012), visam diminuir o impacto ambiental causado pelo descarte de águas residuais sem tratamento prévio. Os POAs têm se destacado por ser um método eficiente para degradar poluentes orgânicos, tornando-os facilmente degradáveis ou modificando sua estrutura química. No Brasil essa tecnologia passou a ser difundida em 1984, a partir do Programa Libero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), dando-se início principalmente com estudos na área da fotocatalise heterogênea (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo Martins (2011) o mecanismo dos POAs é baseado na formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que são agentes altamente oxidantes, não seletivos, reagindo de maneira rápida com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons, já que são eletrófilos e altamente reativos. A Tabela 1 mostra que o radical  $\bullet\text{OH}$  possui um alto potencial de oxidação  $E^\circ = 2,81$  V, perdendo apenas para o flúor, que apresenta um potencial de  $E^\circ = 3,05$  V.

Tabela 1. Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Reação	Volts (V)
Flúor	$\text{F}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3,05
*Radical Hidroxila	$\bullet\text{OH}_{(g)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
Oxigênio Atômico	$\text{O}_{(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,42
Ozônio	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
Cloro	$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	1,28
Iodo	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,53

Fonte: Koppenol & Liebman (1984).

Conforme Elaoud *et al.*, (2011) e Mansilla *et al.*, (1997) esses radicais podem ser gerados mediante reações que envolvem oxidantes fortes, como ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), reagente Fenton e fotocatalise com irradiação ultravioleta e presença de semicondutores ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ). Tais reações podem ocorrer em meios heterogêneos ou homogêneos. Processos nos quais utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, e aqueles onde o catalisador e o substrato se encontram na mesma fase são denominados de homogêneos, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
FOTOQUÍMICOS	NÃO FOTOQUÍMICOS	FOTOQUÍMICOS	NÃO FOTOQUÍMICOS
Processos por oxidação			
UV	Ozonização	$TiO_2/O_2/UV$	Eletro/fenton
UV / $H_2O_2$	Fenton	$TiO_2/H_2O_2/UV$	DDB
UV / $O_3$	Ultrassom (US)	-	ADE
UV / $H_2O_2$ / $O_3$	Oxidação eletroquímica	-	-
UV / ultrassom	Oxidação por água supercrítica	-	-
Foto-Fenton	Ionização por irradiação	-	-
Fotocatalise	Irradiação por via de elétron	-	-
Sonofotocatalise	Oxidação ar-molhado	-	-
UV a vácuo	Plasma pulsado	-	-
Microondas	US / $H_2O_2$ , US / $O_3$ , US / Fenton	-	-
UV/US	-	-	-
Feixe de elétrons	-	-	-

Fonte: Brugnera (2009).

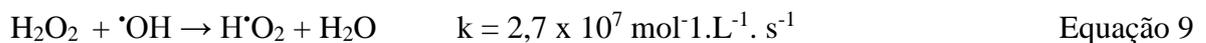
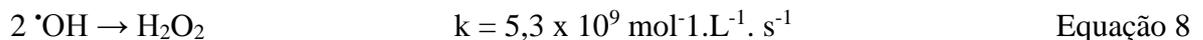
Segundo Araújo (2014) esses radicais reagem rapidamente com o composto orgânico, representado pela letra R, por abstrair um átomo de hidrogênio (alifático) ou por meio da adição de uma ligação insaturada (aromático), para dar início a uma oxidação radicalar em cadeia, conforme mostram as Equações 1-6:



Reações de transferência de elétrons e radicalares também podem ocorrer, contudo não são preferenciais (MARTÍNS, 2011). A transferência de elétrons ocorre quando a reação de abstração do hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, como mostra a Equação 7:



As reações radical-radical também podem ocorrer, todavia, são indesejáveis do ponto de vista da oxidação dos compostos orgânicos. Nessas reações os radicais  $\cdot\text{OH}$  são consumidos, prejudicando a eficiência da fotodegradação (Equações 8 e 9).



As reações representadas pelas Equações 8 e 9 podem predominar dependendo da presença e da concentração do substrato orgânico, bem como de sua biodegradabilidade (MARTÍNS, 2011).

Os processos de oxidação avançada apresentam como vantagens:

- ✓ Promovem a transformação química do contaminante, sendo capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos;
- ✓ São bastante utilizados na destruição de componentes refratários, principalmente, aqueles que persistem aos tratamentos biológicos;
- ✓ Em alguns casos, permite a conversão desses compostos em produtos biodegradáveis, melhorando as propriedades organolépticas da água tratada;
- ✓ Os POAs podem ser utilizados com outros processos, sendo empregado pré ou pós-tratamento;
- ✓ Possibilitam tratamento *in loco*;

- ✓ Alternativa aplicável a efluente industrial com alto grau de toxicidade, que pode causar dificuldades na operação de sistemas biológicos.

Desvantagem do processo:

- ✓ O catalisador pode ser utilizado em suspensão no seio da solução, portanto, havendo a necessidade de se utilizar um método secundário capaz de removê-lo tornando o processo caro.

#### 2.4.2 Fundamentos dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs)

A oxidação eletroquímica de efluentes contendo impurezas orgânicas e inorgânicas tem recebido bastante atenção, especialmente pela versatilidade e, compatibilidade ambiental tendo como principal reagente, o elétron (PANIZZA e CERISOLA, 2007; MARTÍNEZ-HUÍTLE *et al.*, 2012).

De acordo com Xavier (2012), Araújo (2014), Panizza *et al.*, (2008), a técnica eletroquímica é fundamentada na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse como íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. O método se baseia na promoção do radical  $\bullet\text{OH}$  através de uma eletrólise convencional, utilizando como ânodos, eletrodos metálicos revestidos de óxidos de metais nobres, e propiciando a geração desse radical fisicamente adsorvido na superfície do ânodo durante a eletrólise da água (Equação 10).



Dessa forma, esses radicais podem ser gerados sem que ocorra a dissolução ou a perda do material anódico. Esse tipo de material anódico é denominado de ânodo dimensionalmente estável (ADE), comumente conhecido por sua sigla, DSA®-*Dimensionally Stable Anodes*.

Os PEOAs se mostram vantajosos pelo fato do material eletrocatalítico se encontrar ancorado na forma sólida, não havendo a necessidade de um método secundário para remover o material catalítico do meio aquoso. Segundo SIRÉS *et al.*(2014), outra vantagem está relacionada a possibilidade de redução da demanda química de oxigênio total a partir de um valor de várias centenas de gramas de  $\text{O}_2$  por litro para valores de miligramas de  $\text{O}_2$  por litro ou de microgramas de  $\text{O}_2$  por litro, chegando a uma degradação de 99 % de componentes da

água. A desvantagem do método está relacionada ao envenenamento da superfície do eletrodo que pode ser ocasionada por algum material que adsorve na superfície do eletrodo diminuindo a eficiência eletrocatalítica do ânodo.

## 2.5 Mecanismo de oxidação eletroquímica

Segundo Feng e Johnson, (1990) o mecanismo de oxidação da matéria orgânica baseia-se na oxidação eletroquímica com altos potenciais, intermediada pela evolução de oxigênio. O processo envolve a transferência de oxigênio anódico que advém da água para compostos orgânicos através de radicais hidroxilas adsorvidos (Equação 12), gerados pela decomposição ou oxidação da água (Equação 11) (OLIVEIRA, 2012).



Os sítios da superfície são representados por  $S[ ]$ , onde as espécies de  $\bullet OH$  podem estar adsorvidas. Simultaneamente, a reação de evolução de oxigênio se dá a partir da oxidação da água.



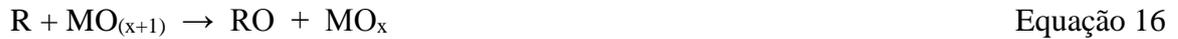
Comninellis (1994) sugeriu um novo mecanismo de oxidação eletroquímica direta de substâncias orgânicas baseado no mecanismo pelo qual a primeira etapa é a oxidação da molécula de água entre outras interações (Equação 14).



Em seguida o mecanismo é baseado na natureza do material eletrodico, que podem ser de dois tipos: ativos e não-ativos. Nos eletrodos ativos, em que os estados de oxidação mais elevados estão disponíveis na superfície do eletrodo, o sítio  $MO_x(\bullet OH)$  forma o chamado óxido superior, de acordo com a Equação 15:



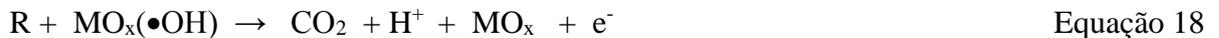
O par redox ( $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+1}$ ) pode atuar como um mediador na conversão ou na oxidação seletiva de compostos orgânicos sobre eletrodos ativos. O óxido superior formado tem a capacidade de oxidar o composto orgânico (R) sem promover sua total mineralização (Equação 16).



Os óxidos superiores podem ser responsáveis por dois proeminentes papéis, sendo o primeiro pela oxidação de substâncias orgânicas, e o segundo por serem responsáveis pelo despreendimento de oxigênio, podendo intervir na eficácia da oxidação dos compostos orgânicos, na medida em que também utilizam a espécie  $\text{MO}_{(x+1)}$  de acordo com a Equação 17:



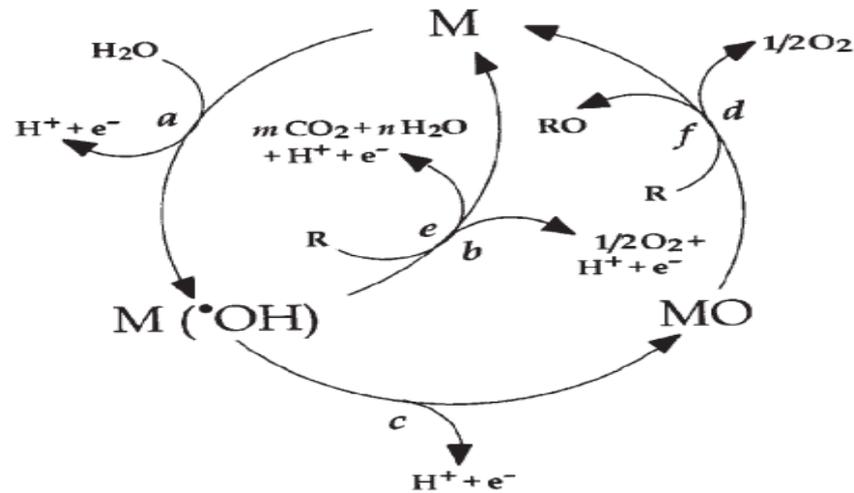
Todas as reações podem influenciar a oxidação da matéria orgânica, bem como as reações de mineralização, ocorrendo em paralelo à evolução de oxigênio, de acordo com a Equação 18:



A reação de evolução de oxigênio ocorre simultaneamente às reações que acontecem nos eletrodos ativos e não-ativos (Equação 19), levando a uma competição durante a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos e, conseqüentemente, a uma redução na eficiência do processo anódico (PANIZZA; CERISOLA, 2009; SOUZA, 2013; ARAÚJO, 2014).



Figura 1. Esquema de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (a,b,c,d) e não-ativos (a,e,f). M representa um sítio ativo do ânodo.



Fonte: Comninellis, (1994).

### 2.5.1 Reações de desprendimento de oxigênio (RDO)

A oxidação eletroquímica pode ocorrer em potenciais abaixo da evolução de oxigênio, porém, a velocidade da reação geralmente apresenta uma cinética baixa, que depende da atividade eletrocatalítica do ânodo. O problema da oxidação eletroquímica ocorrer em valores de potenciais baixos (menor que a RDO), se deve a diminuição da atividade catalítica, devido ao efeito de envenenamento, que ocorre devido à formação de um filme polimérico na superfície do ânodo (PANIZZA, 2007; OLIVEIRA, 2012; XAVIER, 2012).

Panizza e Cerisola (2009) descreveram também que os compostos orgânicos presentes em meio aquoso podem ser oxidados via eletroquímica sem que ocorra a incrustação do eletrodo, desde que a eletrólise seja realizada em altos potenciais anódicos na região da descarga da água, onde há a participação de intermediários da evolução de oxigênio (RDO). Porém, a eletroxidação da matéria orgânica compete com a RDO, diminuindo a eficiência do processo. Tal fato tem despertado interesse dos pesquisadores em desenvolver materiais semicondutores imobilizados em eletrodos, com o intuito de minimizar essa competição (Tabela 3).

Tabela 3. Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O <sub>2</sub> (V)	Força de Adsorção M - (•OH)	Capacidade oxidante do ânodo
RuO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> (DSA – Cl <sub>2</sub> )	1,4 - 1,7	0,18	Forte	Baixa
IrO <sub>2</sub> – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DSA – O <sub>2</sub> )	1,5 - 1,8	0,25	↑	↓
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,30		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 - 2,0	0,50		
SnO <sub>2</sub> –Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 - 2,2	0,70		
p-Si/BDD	2,2 - 2,6	1,30	Fraca	Alta

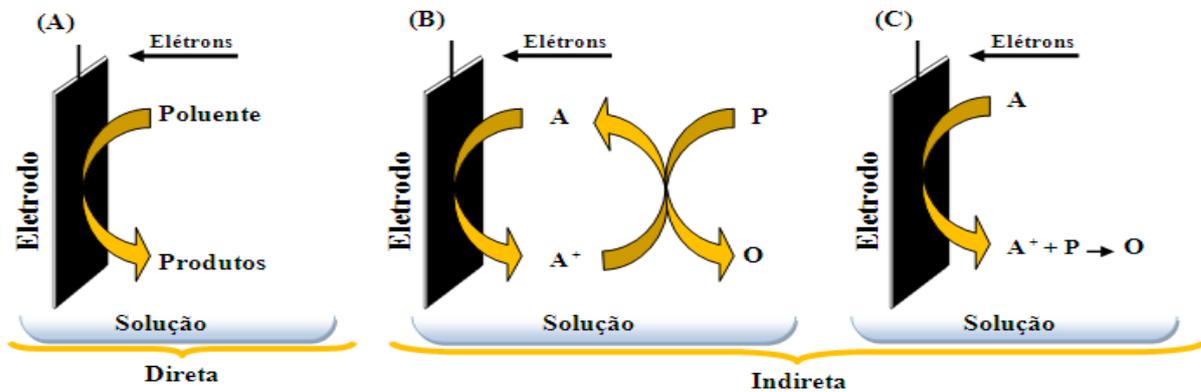
Fonte: Kapalka, *et al.* (2008).

Conforme Kapalka *et al.* (2008), quanto maiores os potenciais de oxidação do eletrodo e de desprendimento de oxigênio, mais fraca será a interação do radical •OH com a superfície do ânodo de diversos materiais eletródicos, em meio ácido (Tabela 3).

### 2.5.2 Oxidação eletroquímica direta e indireta

A oxidação eletroquímica ou oxidação anódica pode ocorrer de forma direta ou indireta. De maneira direta ocorre a transferência de elétrons da superfície do eletrodo com a matéria orgânica (ânodo com alta atividade catalítica) ou ainda a reação com radicais, que estão adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo. De forma indireta, a reação ocorre pela mediação das espécies eletroativas oxidantes geradas no meio, atuando como intermediários para a transferência de elétrons entre o eletrodo e a matéria orgânica, sendo capaz de oxidar os poluentes no seio da solução. Na oxidação indireta pode ocorrer um processo reversível ou irreversível. No primeiro processo, o reagente redox é transformado e reciclado inúmeras vezes, enquanto no processo irreversível, temos produtos oxidantes fortes como no caso do peróxido de hidrogênio, peroxidissulfato, percarbonatos, per(bromatos), radicais hidroxila, cloro, que são gerados *in situ* para oxidar a matéria orgânica (ALVES, 2010; PANIZZA E CERISOLA, 2009; OLIVEIRA, 2012).

Figura 2. Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. “P” representa um poluente e “A” um reagente.



Fonte: Adaptado de Rajeshwar *et al.*, (1997).

O material anódico influencia diretamente na seletividade e na eficiência do processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (FERREIRA *et al.*, 2013). Segundo o modelo proposto por Connellis (1994) tais materiais são divididos em duas classes: (i) eletrodos ativos e (ii) não-ativos.

- (i) Os eletrodos ativos favorecem a oxidação parcial e seletiva de poluentes, apresentam baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio, são bons electrocatalisadores para a eletroxidação direta. Os materiais de eletrodos como óxidos de irídio, óxidos de rutênio, grafite, platina são considerados ânodos ativos.
- (ii) Os eletrodos não-ativos favorecem a combustão completa a CO<sub>2</sub>, apresentam alto sobrepotencial de evolução de oxigênio, sendo considerados catalisadores pobres para a oxidação eletroquímica direta. O óxido de chumbo, óxido de zinco e diamante dopado com boro são exemplos de eletrodos dessa classe.

Com isso, vários tipos de eletrodos como Ti/Pt-Ir, Ti/PbO<sub>2</sub>, titânio revestido com óxido de Ru/Ir/Ta, entre outros, têm sido estudados nos últimos anos, com a finalidade de encontrar aquele mais eficiente (ARAÚJO, 2014; OLIVEIRA, 2012).

Os efluentes industriais comumente apresentam uma elevada concentração de cloreto, em consequência da manufatura de algum produto (alimentício, têxtil, entre outros). A maioria dos trabalhos reporta a utilização desses oxidantes electrogerados na degradação da matéria orgânica. Em virtude disso, espécies como cloro e hipoclorito que são oxidantes,

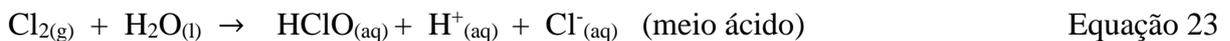
podem ser geradas por eletrolise *in situ* utilizando ânodos de ADE, possibilitando a oxidação do poluente no seio da solução.

### 2.5.3 Reações de desprendimento de cloro (RDCl)

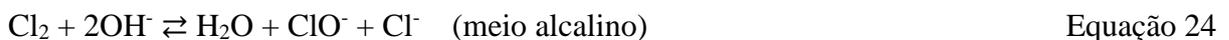
A oxidação eletroquímica da matéria orgânica na presença de íon cloreto se inicia com a etapa da descarga de água (Equação 20), formando o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo.



O íon cloreto sofre oxidação direta no ânodo, produzindo cloro solúvel (Equação 21); quando a quantidade de cloro solúvel é alta há a formação de bolhas de gás cloro. Este pode reagir com o íon cloreto e formar o íon tricloreto ou ser hidrolisado formando o ácido hipocloroso e íons cloreto (Equação 22 e 23), (HERNLEM, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009).



Uma vez gerado o ácido hipocloroso, ele pode se dissociar, originando o ânion hipoclorito, de acordo com a Equação 24:

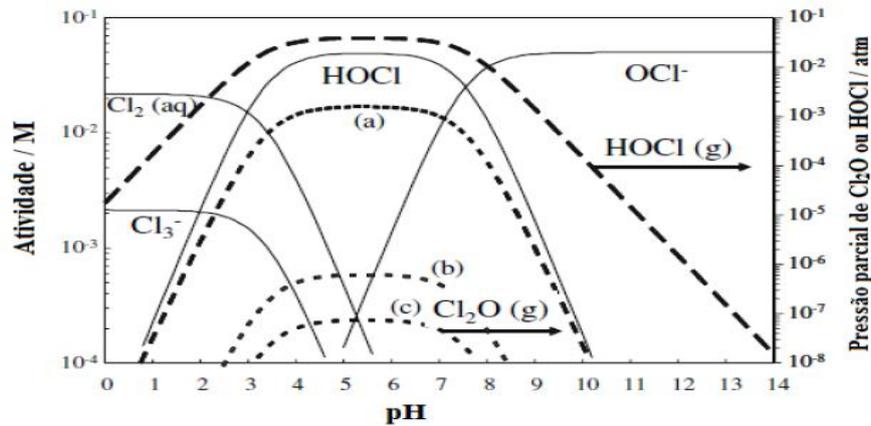


A desprotonação do ácido hipocloroso produzindo hipoclorito pode ser observada na Equação 25:



As espécies de cloro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) são dependentes do pH conforme podemos observar na Figura 3. O cloro predomina em meio ácido ( $\text{pH} < 3$ ), os íons hipocloritos se encontram presentes em meio alcalino  $\text{pH} > 7,5$  e o ácido hipocloroso em  $\text{pH} < 7,5$  ( $K_a = 2,95 \times 10^{-8}$ ) (CHEN *et al.*, 2004).

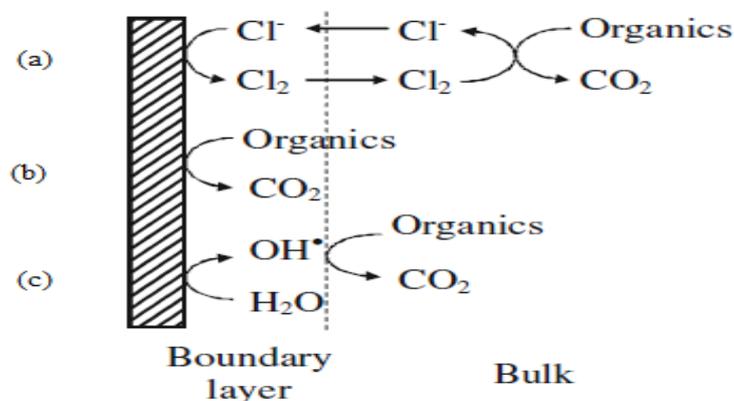
Figura 3. Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25° e 1 atm.



Fonte: Cheng, (2007).

Geralmente, o cloreto é encontrado em águas residuais, onde podem ser facilmente oxidados a cloro em diversos tipos de ânodos. Panizza *et al.* (2010) reportaram que os poluentes orgânicos, lixiviados nos aterros, podem ser oxidados por muitas reações. Podemos observar os mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo de acordo com a Figura 4.

Figura 4: Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) A oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; (b) A transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; e (c) A oxidação indireta irreversível por meio de radicais cloro obtidos a partir dos íons cloreto.



Fonte: Panizza et al., 2010

## 2.6 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs)

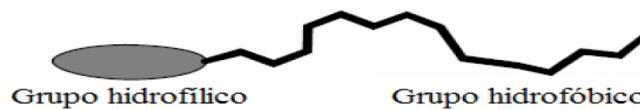
Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs, do inglês - *Dimensionally Stable Anodes* (DSA<sup>®</sup>)) têm sido estudados desde 1969. Os ADEs são basicamente constituídos por um suporte metálico, comumente de titânio, sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metais nobre (metais de transição), geralmente por meio de um processo térmico. Esse tipo de ânodo é formado por uma camada de óxidos eletrocataliticamente ativos como RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> e um ou mais óxidos adicionados para promover a estabilidade mecânica e a seletividade (TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZrO<sub>2</sub>). Além disso, aditivos moduladores (SnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PtO<sub>x</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) são adicionados a fim de melhorar as propriedades elétricas e, conseqüentemente, a eficiência eletroquímica (CARVALHO e ANDRADE, 2006).

A produção de cloro e de oxigênio, de supercapacitores, medidores de pH e a oxidação de substâncias orgânicas são algumas das inúmeras aplicações tecnológicas dos ADEs. Os materiais eletrocatalíticos de RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> são bastante utilizados na reação de desprendimento de cloro, sendo o primeiro mais ativo; por outro lado, o IrO<sub>2</sub> é anodicamente mais estável. Portanto, a presença do IrO<sub>2</sub> reduz a atividade catalítica do RuO<sub>2</sub> (SOUZA, 2013). O componente típico do eletrodo de ADE é o TiO<sub>2</sub>, em virtude de melhorar a capacidade de adesão dos filmes de óxido metálico, sendo o Ti frequentemente utilizado como suporte.

## 2.7 Tensoativos

Os tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são compostos naturais ou sintéticos que contém na sua estrutura molecular dois grupos estruturais distintos, um grupo polar ou hidrofílico (solúvel em água) e outro apolar ou hidrofóbico (insolúvel em água) (Figura 5). Segundo GALGANO (2010), grande parte dos estudos científicos é voltado para o emprego de tensoativo em meio aquoso; sendo assim, é bastante comum se utilizar as denominações hidrofílicas e hidrofóbicas ao invés de liofílico e liofóbico. A parte apolar apresenta uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou partes cíclicas) e a parte polar pode ser formada por grupos de átomos que apresentam concentrações de carga, com formação de um polo negativo ou positivo (DALTIM, 2011).

Figura 5. Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.

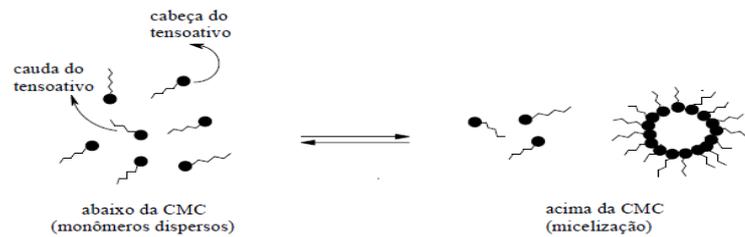


Fonte: Gomes, 2009.

Geralmente são empregados no setor industrial, em virtude de importantes propriedades. Dentre estas, podemos citar: modificação do meio reacional aumentando a solubilidade de compostos pouco solúveis em meio aquoso; capacidade de promover um novo meio reacional modificando a velocidade da reação; redução da tensão superficial e interfacial; molhabilidade; produção de espuma; detergência. Devido a estas propriedades, os tensoativos têm sido aplicados na formulação de tintas, indústria têxtil, em lubrificantes, sendo sua maior aplicação no setor de recuperação de petróleo (DALTIM, 2011; OLIVEIRA, 2007; DANTAS *et al.*, 2009). Conforme Costa (2011) os surfactantes também são amplamente empregados no tratamento de efluentes e de solos que apresentam contaminação por compostos orgânicos persistentes, levando a um aumento na solubilidade aparente destes em meio aquoso e sua biodisponibilidade, para posterior oxidação com fungos *P. chrysosporium*.

A propriedade de formação de ambientes micelares é uma característica intrínseca ao uso dos tensoativos. Enquanto que as moléculas de tensoativo em soluções diluídas se encontram dispersas (monômeros), em soluções mais concentradas organizam-se em agregados moleculares, denominados micelas. Segundo Rizzatti e Zannette (2009), o processo onde se inicia a formação das micelas é denominado de concentração micelar crítica (CMC) (Figura 6), responsável pela catálise micelar e solubilização de gorduras. De acordo com Costa (2011), isso ocorre em meio aquoso através de forças eletrostáticas (cargas negativas e positivas presentes na estrutura do surfactante) e do efeito hidrofóbico com as moléculas da vizinhança.

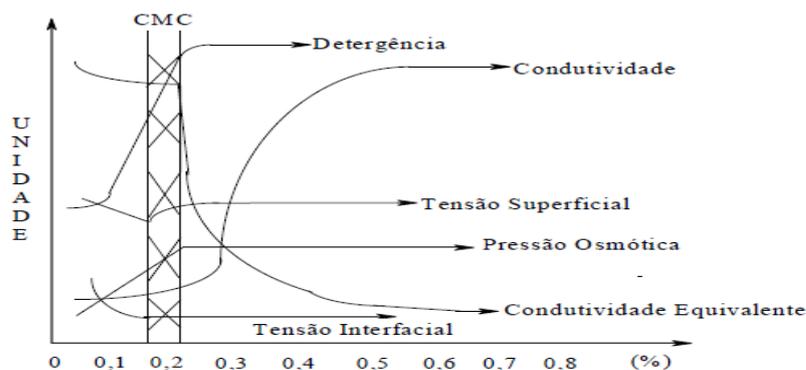
Figura 6. Processo de formação de micela.



Fonte: Rossi *et al.*, 2006.

A formação da micela é característica de cada tensoativo e depende de fatores como temperatura, concentração do tensoativo, salinidade do meio e pH. Em meio aquoso, as moléculas de tensoativo se dirigem, inicialmente, à superfície da solução formando uma monocamada, de maneira que a parte apolar mantenha o mínimo contato superficial com a água tornando a interação entre a porção hidrofóbica e o ar possível, enquanto a parte polar se encontra direcionada para o meio aquoso. Sendo o meio apolar, os tensoativos apresentam comportamento inverso. À medida que a concentração do tensoativo é aumentada em meio aquoso, as moléculas tensoativas atingirão a capacidade máxima de saturação e migrarão para o seio da solução, formando estruturas micelares com o mínimo de interações desfavoráveis com o meio (DANTAS *et al.*, 2009). Abaixo da CMC, o tensoativo se encontra na forma de monômeros; próximo da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas e em concentrações acima da CMC, ocorre a formação de agregados moleculares (MANIASSO, 2001).

Figura 7. Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo.



Fonte: Benito *et al.*, (1997).

Algumas propriedades físicas em soluções podem ser avaliadas para determinar a CMC tais como a tensão superficial, a condutância, a pressão osmótica, o índice de refração dentre outras. Benito *et al.* (1997) em seus estudos, mostraram a representação gráfica das propriedades físicas do dodecil sulfato de sódio em meio aquoso.

### **2.7.1 Classificação dos tensoativos**

Os tensoativos podem ser divididos de acordo com a ionização do seu grupo polar, sendo classificados como iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não iônicos.

#### *2.7.1.1 Tensoativos aniônicos*

A classe de tensoativos aniônicos é a mais frequentemente empregada, principalmente pelo seu baixo custo financeiro. Possui fórmula  $R_nX^-Y^+$ , onde R representa a cadeia hidrofóbica,  $X^-$  é a espécie capaz de formar uma estrutura aniônica e  $Y^+$  é um contra-íon. São constituídos por sais de ácidos carboxílicos monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (MANIASSO 2001; COSTA 2011; DALTIM 2012). O dodecil sulfato de sódio (SDS) é o mais utilizado no setor industrial, principalmente por ser um agente espumante e umectante efetivo tanto em soluções alcalinas quanto ácidas, além de ser bastante utilizado na solubilização de proteínas e lipídeos.

#### *2.7.1.2 Tensoativos catiônicos*

Os tensoativos catiônicos possuem fórmula  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas,  $X^+$  é a espécie capaz de formar uma estrutura catiônica e  $Y^-$  é um contra-íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi ou halogênios.

#### *2.7.1.3 Tensoativos anfóteros*

Os tensoativos anfóteros são assim denominados por apresentarem na sua estrutura ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico. Dependendo do pH do meio da solução poderá prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína como também álcool amino

fosfatidil e ácidos. Em valores de pH inferiores a 4, o tensoativo apresenta caráter catiônico, em valores de pH entre 9 e 10 funcionam como aniônicos e na faixa de pH entre 4 e 9, os tensoativos atuam como não-iônicos (MANIASSO, 2001; CASTRO *et al.*, 2009; DALTIM, 2012).

#### 2.7.1.4 Tensoativos não-iônicos

Esses tensoativos se caracterizam pela ausência de interação eletrostática e sua solubilidade depende da formação de uma região mais polarizada na parte polar da molécula devido às ligações polares existentes. São derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquilfenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou de poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (MANIASSO, 2001; DALTIM, 2012).

A Tabela 4 mostra a classificação dos principais agentes tensoativos empregados para o estabelecimento de ambientes organizados visando a melhoria de desempenho em métodos analíticos.

Tabela 4. Principais agentes tensoativos

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: Maniasso (2001).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Promover a degradação da matéria orgânica presente em um efluente lácteo emulsionado utilizando os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs).

#### **3.2 Específicos**

- ✓ Realizar a caracterização físico-química do efluente: demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), carbono orgânico total (COT), teor de óleos e graxas (TOG), oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE), fósforo e nitrogênio total, cloreto, pH, temperatura e turbidez;
- ✓ Avaliar o percentual de remoção de DQO e determinar a eficiência dos diferentes sistemas estudados;
- ✓ Estimar a viabilidade econômica.

### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 Reagentes e soluções**

O Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o n-hexano foram adquiridos da Sigma-Aldrich, USA, e utilizado conforme recebido. O nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) da Vetec, Brasil foram utilizados da como recebidos. Todas as análises foram feitas utilizando-se reagentes e soluções de grau de pureza analítica e as soluções foram preparadas com água deionizada.

#### **4.2 Equipamentos utilizados**

As análises de pH, condutividade (CE), temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD) foram feitas utilizando o Medidor Multiparamétrico Digital modelo 5 Star da marca Orion. As medidas de voltametria linear foram feitas utilizando um Potenciostato/Galvanostato

$\mu$ Autolab III da marca Metrohm, e uma célula eletroquímica contendo os eletrodos de trabalho (ADE), auxiliar (ADE) e de referência ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ ).

As medidas de tensão superficial foram realizadas à partir do método da pressão máxima da bolha utilizando o tensiômetro SensaDyne QC-6000 da Chem-Dyne Research Corp., utilizando fluxo de nitrogênio gasoso.

Os ensaios de eletrólise foram feitos utilizando uma fonte geradora de corrente MLP-3305 e um multímetro ET-1110, ambos da marca Minipa; uma célula de compartimento único contendo uma ânodo (ADE) intercalado entre dois cátodos (placa de titânio), ambos comerciais e de uso industrial fornecido pela De Nora do Brasil, e, um agitador magnético STIRRER modelo OP-91213.

### ***4.3 Procedimento experimental***

O processo de coleta foi realizado após a etapa final de produção da indústria, a partir do decantoflotador, onde havia o material gorduroso e o efluente, conforme podemos observar na Figura 8.

Figura 8. Decantoflotador, localizado na empresa de laticínios Nutrivida Indústria de Laticínios LTDA do Sertão.



Fonte: autoria própria.

A indústria trabalha com os processos de pasteurização de leite e de fabricação de seus derivados, gerando uma quantidade de 30 000 litros/dia de efluente. A coleta foi realizada em uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície. Em seguida, as amostras foram refrigeradas e conservadas para posterior análise e tratamento. O tipo de frasco, forma de

preservação e prazo para realização das análises de cada parâmetro foi realizado segundo estabelecido na metodologia padrão (APHA, 2005).

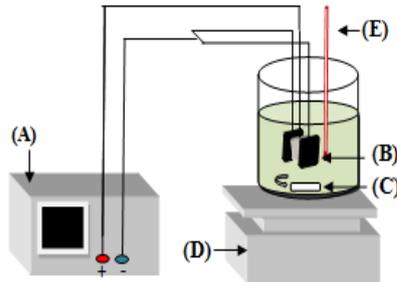
#### ***4.4 Caracterização do efluente***

As análises de pH, CE, T e OD foram feitas *in situ* utilizando o Medidor Multiparamétrico. As análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) foram feitas através do método adaptado do Sthandard Methods 5210-B. As análises de DQO foram feitas pelo método Calorimétrico Refluxo Fechado (adaptado do Sthandard Methods 5220-D). As análises de fósforo total (P<sub>total</sub>) foram realizadas através da determinação de fósforo como fosfato pelo método da Redução com Ácido Ascórbico (Sthandard Methods 4500-P F.). O cloreto foi determinado pelo método de MOHR (Sthandard Methods 4500B – P.4-67) e a análise do teor de óleos e graxas (TOG) foi feita pelo método gravimétrico (adaptado por Sthandard Methods 5520B). Os valores de carbono orgânico total (COT) foram determinados por titulação volumétrica (EMBRAPA, 2005) utilizando um método adaptado de Yeomans e Bremner (1988), que utiliza um agente oxidante forte como dicromato em meio ácido.

#### ***4.5 Processo de eletrólise***

As eletrólises foram realizadas em uma cela eletroquímica de compartimento único, com capacidade para 250 mL do efluente, de acordo com a Figura 9. No processo de eletrólise foi utilizado uma fonte geradora de corrente Minipa, modelo MLP-3305, um multímetro para controle do potencial anódico, modelo Minipa ET-1110 e um agitador magnético STIRRER, modelo OP-912/3. O material eletrocatalítico empregado foi o ânodo dimensionalmente estável Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, com formato de chapa, comercial, de uso industrial, fornecido pela De Nora do Brasil (Figura 10), com uma área aproximada de 36,3 cm<sup>2</sup> que foi mantido em paralelo entre os dois cátodos de titânio de mesma área, 37 cm<sup>2</sup>. Inicialmente, os eletrodos utilizados foram lavados com água destilada para retirar o excesso de substâncias depositadas na superfície do eletrodo e, posteriormente, eram imersos em uma solução de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, aplicada uma corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup> durante 5 minutos e, ao final, foi lavado utilizando água destilada.

Figura 9. Sistema de eletrólise: A) fonte de alimentação, B) eletrodo ADE C) barra magnética, D) agitador magnético e E) termômetro.



Fonte: Oliveira, 2014.

Figura 10. Eletrodo utilizado como ânodo no tratamento eletroquímico do efluente da Indústria Láctea.



Fonte: autoria própria.

## 4.6 Procedimento Experimental

### 4.6.1 Tratamento eletroquímico do efluente da Indústria Láctea.

#### 4.6.1.1 Cálculo da eficiência e do custo energético

Segundo Billas *et al.* (2009), o processo de descontaminação de poluentes orgânicos é monitorado a partir da redução da demanda química de oxigênio (DQO) e/ou de valores de carbono orgânico total (COT). A partir desses dados, os percentuais de decaimento podem ser calculados de acordo com as Equações 36 e 37:

$$DQO(\%) = \frac{\Delta_{DQO}}{DQO_0} \times 100 \quad \text{Equação 36}$$

$$COT(\%) = \frac{\Delta_{COT}}{COT_0} \times 100, \quad \text{Equação 37}$$

onde  $\Delta_{DQO}$  ou  $\Delta_{COT}$  são as variações de demanda química de oxigênio ou carbono orgânico total, respectivamente, no tempo inicial ( $t = 0$ ) e final ( $t$ ), em  $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ , e  $DQO_0$  e  $COT_0$  são os valores iniciais da demanda química de oxigênio e carbono orgânico total, respectivamente, antes do tratamento.

Os dados de DQO também permitem calcular a eficiência do processo eletroquímico em termos de carga elétrica consumida, utilizando a Equação 38 (BRILLAS *et al.*, 2009).

$$\% \text{ EC} = \frac{(\Delta_{DQO}) \cdot F \cdot V_s}{8 \cdot I \cdot t} \times 100, \quad \text{Equação 38}$$

onde  $\Delta_{DQO}$  é o decaimento da demanda química de oxigênio ( $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ),  $I$  é a média da corrente aplicada (A),  $F$  é a constante de Faraday ( $96,487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de eletrólito ( $\text{dm}^3$ ),  $8$  é a massa equivalente de oxigênio ( $\text{g eq.}^{-1}$ ) e  $t$  (s) é o tempo de eletrólise.

Com a Equação 39 foi possível calcular o consumo de energia por unidade de kWh ( $\text{kgDQO}^{-1}$ ) removida (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009):

$$\text{CE} = \frac{\Delta_{Ec} \cdot I \cdot t}{\Delta_{DQO} \cdot V_s}, \quad \text{Equação 39}$$

onde  $I$  é a média da corrente aplicada (A),  $\Delta_{Ec}$  é a média do potencial da célula (V),  $t$  é o tempo de eletrolise (h),  $V_s$  é o volume da solução ( $\text{dm}^3$ ),  $\Delta_{DQO}$  é o decaimento da demanda química de oxigênio ( $\text{g dm}^{-3}$ ).

Para avaliar o consumo de energia por unidade de volume da água da indústria láctea ( $\text{kWh m}^{-3}$ ) utilizou-se a Equação 40 (MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009 e 2012):

$$\text{CE} = \frac{\Delta_{Ec} \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V}, \quad \text{Equação 40}$$

onde  $\Delta_{Ec}$  é a média do potencial aplicado (V),  $I$  é a corrente (A),  $t$  é o tempo de eletrólise (h) e  $V$  é o volume ( $\text{m}^3$ ).

Uma vez obtido o consumo de energia (CE) em  $\text{kWh m}^{-3}$ , foi possível saber o valor monetário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado. A equação é dada pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kWh local, dado pela Equação 38 (RAMALHO, *et al.*, 2010):

$$\text{Custo (R\$/m}^3) = \text{CE} \cdot \text{taxa} \quad \text{Equação 38}$$

Adicionalmente, durante as eletrólises foram monitorados o potencial da célula e do eletrodo. A média do potencial da célula foi utilizada para a determinação do CE e a eficiência dos processos eletroquímicos de degradação foi avaliada em termos de porcentagem de degradação e consumo energético (RAMALHO, *et al.*, 2010).

#### 4.6.1.2 Procedimento eletroquímico

Os experimentos de oxidação eletroquímica foram realizados a temperatura ambiente, sob constante agitação, durante 6 h, para cada densidade de corrente aplicada. Foram avaliadas as densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm<sup>-2</sup> em sistemas com e sem a presença de tensoativo no meio. Em determinados intervalos de tempo, medidas físico-químicas foram feitas *in situ* durante o processo de eletrólise. Em determinados experimentos, antes de iniciar as eletrólises foi feita uma aeração por 30 min no sistema.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização físico-química do efluente

Podemos observar na Tabela 5 os parâmetros físico-químicos obtidos do efluente da indústria laticinista. O efluente coletado apresentou odor e cor característicos da fermentação da matéria orgânica proveniente do processamento do leite, bem como material flutuante oriundo dos derivados do leite processados na indústria. A DBO<sub>5</sub> é o parâmetro padrão utilizado para avaliar o potencial poluidor de efluentes líquidos, no caso em questão da indústria láctea, constituído predominantemente de matéria orgânica biodegradável. Esse valor é referência fundamental para definir o tipo de sistema de tratamento mais adequado para este tipo de efluente. Outro parâmetro importante avaliado foi à relação entre DBO<sub>5</sub>/DQO, usado para descrever os efluentes da seguinte forma (MACHADO *et al.*, 2002):

- ✓ Os efluentes líquidos *in natura* de laticínios apresentam valores de DBO<sub>5</sub>/DQO na faixa de 0,50 – 0,70 e, quanto maior esse valor, maior é a fração biodegradável dos efluentes; portanto, mais indicado será o seu tratamento por processos biológicos;

- ✓ A relação  $DBO_5/DQO$  se encontrar fora da faixa de 0,50 – 0,70 são indicadores de efluentes incomuns, como aqueles contaminados por amônia ou glicol oriundos das instalações de água fria, ou por outras substâncias tóxicas ao teste de  $DBO_5$ ;
- ✓ Para o parâmetro de carbono orgânico total (COT) ainda existem poucos valores registrados no que se refere à indústria de laticínios, sendo que os publicados pela IDF (1981) variam de 0,30 – 0,90.

Tabela 5. Resultados da caracterização físico-química do efluente da Indústria Láctea.

<b>Parâmetros físico-químicos</b>			
<b>COR</b>	Presente	<b>Salinidade (mg L<sup>-1</sup>)</b>	706,66
<b>ODOR</b>	Presente	<b>DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	8.436,39
<b>MATERIAL PARTICULADO</b>	Presente	<b>P<sub>total</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	6,45
<b>DBO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	628,24	<b>Cond. (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	3,13
<b>pH</b>	6,80	<b>Turbidez (NTU)</b>	705,25
<b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,32	<b>COT (mg C L<sup>-1</sup>)</b>	867,94
<b>Cloreto (mg L<sup>-1</sup>)</b>	428,8	<b>TOG (mg L<sup>-1</sup>)</b>	773,6

Fonte: autoria própria (2014).

De acordo com os valores obtidos, a relação  $DBO_5/DQO$  igual a 0,074 indica que o tratamento biológico não será efetivo, caracterizando esse efluente como incomum. A referência CETESB já tem reportado que, para se usar o tratamento biológico, é comum fazer a relação  $DQO/DBO_5$  de 3/1. Segundo este referencial, valores muito acima desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso por parte do tratamento biológico, uma vez que a fração biodegradável é pequena. Por meio da relação  $DQO/DBO_5$ , evidenciamos que o tratamento químico é o mais indicado para o efluente da indústria laticinista, analisado neste trabalho. O valor da condutividade do efluente mostrou-se adequado para as condições de aplicabilidade da técnica (PEOAs), não havendo a necessidade da utilização de eletrólito suporte.

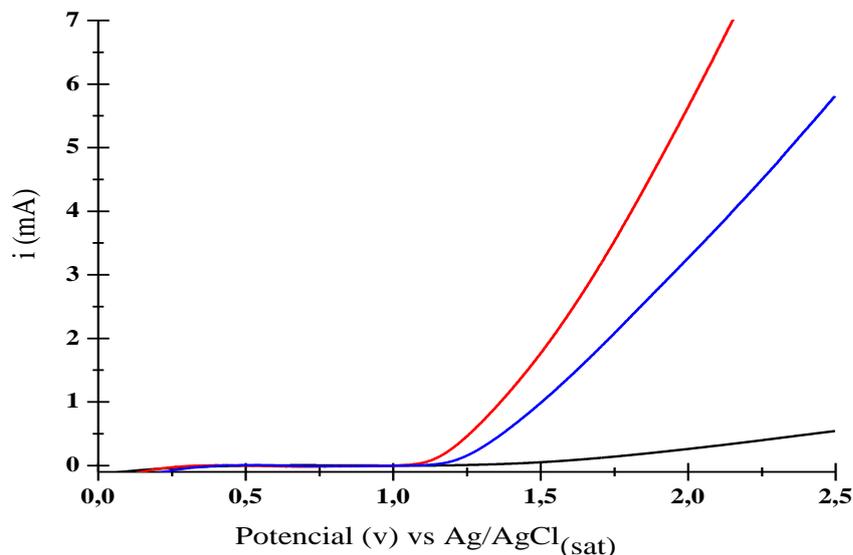
De acordo com os dados da Tabela 5, podemos notar que o efluente a ser tratado apresentou uma quantidade de eletrólito suficiente para conduzir corrente, não havendo a necessidade de se adicionar eletrólito suporte.

Em seguida, a amostra foi aerada por 30 min com a finalidade de se fazer um pré-tratamento, ressaltando o papel do oxigênio como oxidante (SANTOS, 2007).

## 5.2 Tratamento eletroquímico usando ADE de Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

A Figura 11 mostra o comportamento das curvas de polarização linear do eletrodo de ADE com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, obtidas a partir de uma solução de 0,1 % de SDS em meio aquoso, do efluente com SDS 0,1 % e do efluente *in natura*. A curva mostra um potencial de evolução de oxigênio a partir de 1,3 V Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> para o eletrodo de ADE de Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Isto significa que o ADE apresenta baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio e, conseqüentemente, se comporta como um bom eletrocatalisador para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (PANIZZA E CERISOLA, 2009). Além disso, podemos evidenciar que adição do tensoativo ao sistema foi responsável por estender a faixa de potencial de RDO.

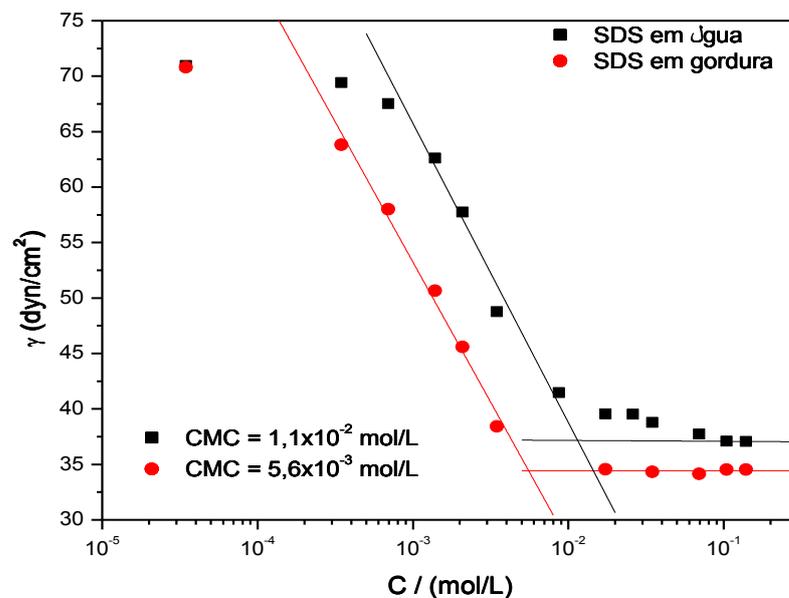
Figura 11. Curva de polarização linear do ADE Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> em solução aquosa de ( — ) SDS à 0,1 %, ( — ) SDS 0,1 % no efluente e ( — ) no efluente *in natura*.



Fonte: autoria própria (2014).

A fim de investigar a concentração micelar crítica (CMC) do SDS foi realizado um estudo de tensão superficial em meio aquoso a partir da análise da tensão superficial, bem como o estudo com o efluente lácteo, visto que a presença de sais poderia influenciar na formação da CMC na presença de tensoativo iônico (JAKUBOWSKA, 2014). De acordo com a Figura 12, foi observado que a CMC do tensoativo em meio aquoso se encontrava em torno de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e no efluente em torno de  $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, houve uma diminuição no valor da CMC quando o meio disperso foi o efluente lácteo, evidenciando o fato de a salinidade influenciar a formação da micela, onde estruturas micelares foram obtidas com uma quantidade menor de tensoativo. A presença de sal tende a minimizar as repulsões eletrostáticas entre os grupos polares das moléculas do tensoativo, tornando-os mais hidrofóbicos (SANTOS *et al.*, 2009). Dessa maneira, o aumento da hidrofobicidade faz com que as moléculas do tensoativo se agreguem em concentrações mais baixas, diminuindo a CMC, principalmente com tensoativos iônicos (FREITAS *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2009; DANTAS *et al.*, 2009). Podemos, portanto, prever que a micelização será determinante para que o processo de degradação eletroquímica se torne eficiente. A partir dessa avaliação, foi determinada a utilização de SDS a uma concentração de 0,1 %.

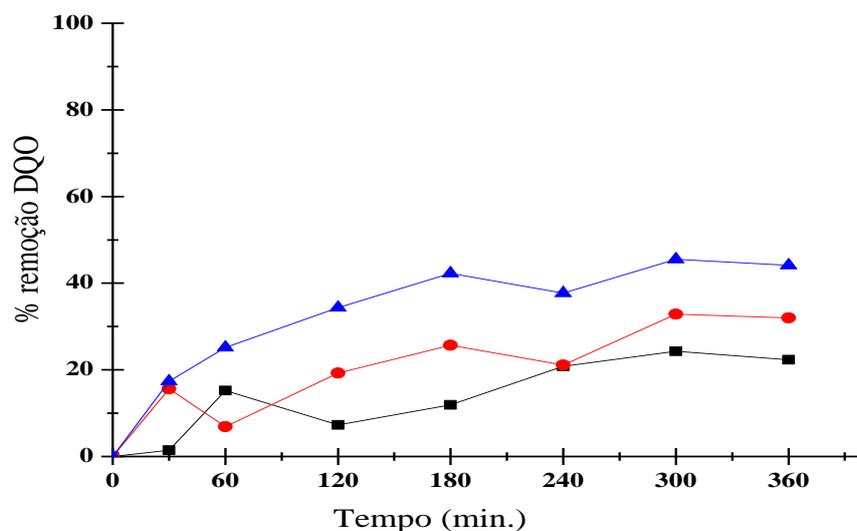
Figura 12. Concentração micelar crítica do SDS em meio aquoso (■) e no efluente lácteo (●).



Fonte: autoria própria (2014).

A Figura 13 mostra o efeito da densidade de corrente sobre o percentual de remoção da DQO em função de tempo para o efluente *in natura* em sistema emulsionado. Podemos observar que o aumento na remoção da DQO foi proporcional ao aumento da densidade de corrente. Nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm<sup>-2</sup> os percentuais de remoção foram de 24, 32 e 45 %, o que representou um custo energético de R\$ 6,22/h, R\$ 15,06/h e R\$ 24,88/h, respectivamente. A DQO inicial do efluente era de 5527,00 mg L<sup>-1</sup>. Após adicionar o tensoativo dodecil sulfato de sódio a uma concentração de 0,1 %, a DQO passou a ser de 7535,00 mg L<sup>-1</sup>. De acordo com os resultados, a melhor densidade de corrente para esse sistema foi de 60 mA cm<sup>-2</sup>.

Figura 13. Influência da densidade de corrente sobre o % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente *in natura* com tensoativo nas densidades de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> (■), 40 mA cm<sup>-2</sup> (●) e 60 mA cm<sup>-2</sup> (▲).



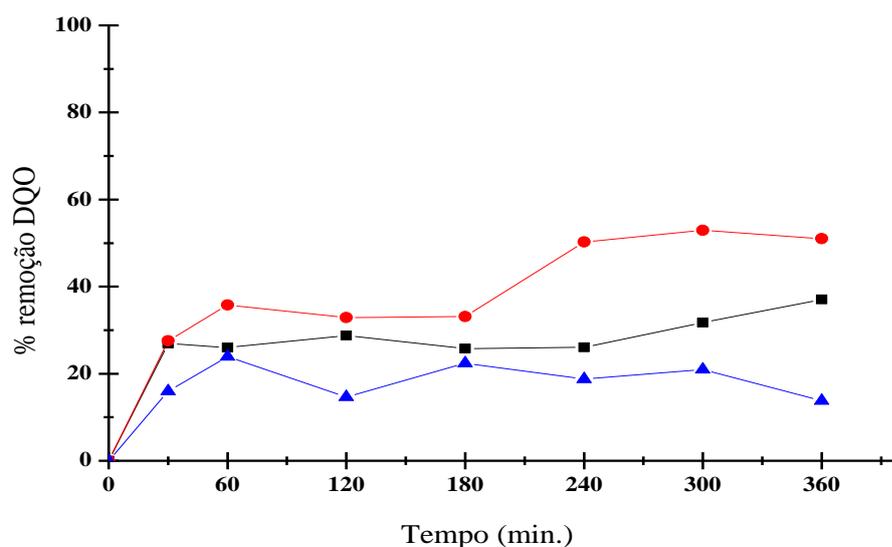
Fonte: autoria própria (2014).

Uma vez que os ADEs são considerados eletrodos ativos, a oxidação da matéria orgânica é feita através dos óxidos superiores gerados (Equação 15); em maiores densidades de corrente, esses óxidos são gerados em maior quantidade, favorecendo o processo de degradação (COMNNILIS, 1994; MOOK *et al.*, 2012). Os tensoativos têm sido amplamente utilizados em diversos campos, tais como processos de separação, reações químicas e desenvolvimento de materiais devido à sua capacidade de solubilizar espécies imiscíveis em

meio aquoso (DANTAS *et al.*, 2009). Apesar das micelas serem responsáveis por carrear o material lipídico no sistema com o objetivo de melhorar a eficiência catalítica do processo eletroquímico, este método não se mostrou eficiente, pois a partir de cinco horas de tratamento o percentual de remoção da DQO tornou-se constante e a quantidade de matéria orgânica ainda se mostrou bastante elevada, visto que em  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  a DQO ainda se encontrava em  $4214,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse comportamento é um indicativo da formação de subprodutos de difícil degradação que adsorveram na superfície do eletrodo ocasionando a sua passivação (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

A Figura 14 mostra os resultados referentes ao efluente *in natura*, aerado, sem o tensoativo. O processo de aeração foi utilizado com o intuito de se conseguir uma maior remoção da DQO na tentativa de facilitar o tratamento eletroquímico. A DQO inicial do efluente foi de  $8436,39 \text{ mg L}^{-1}$ , após a aeração houve uma diminuição da DQO para  $6929,68 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas densidades de corrente de 20, 40 e  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  os percentuais de remoção foram de 37, 51 e 14 %, o que representou um custo energético de R\$ 5,84/h, R\$ 14,97/h e R\$ 35,99/h, respectivamente.

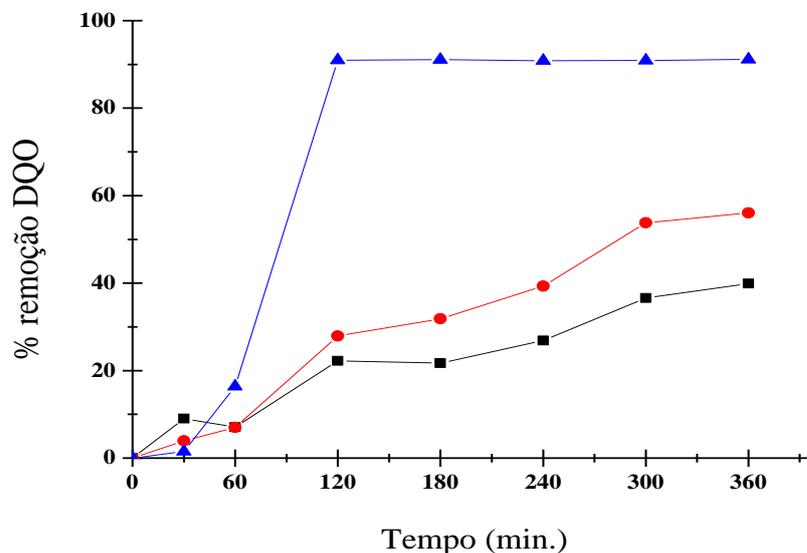
Figura 14. Influência da densidade de corrente sobre % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente *in natura* com aeração nas densidades de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (■),  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  (●) e  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  (▲).



Fonte: autoria própria (2014).

O fato dos ADEs compostos por óxidos de rutênio e de irídio serem bons eletrocatalisadores de  $\text{Cl}_2$  e favoráveis nas reações de desprendimento de oxigênio, provavelmente levou a uma diminuição da efetividade eletrocatalítica do ânodo, resultando, portanto, em um baixo percentual de remoção da DQO, principalmente em elevada densidade de corrente. Isso pode ser explicado pelo favorecimento das reações secundárias de evolução de oxigênio que competem pelos sítios ativos do ânodo com a matéria orgânica. PANIZZA e CERISOLA, 2009, já têm reportado que a eficiência na remoção da matéria orgânica é diminuída pela reação secundária de evolução de oxigênio que compete com o processo de oxidação da matéria orgânica. Outro fator que pode ter contribuído para a diminuição da eficiência da oxidação anódica foi a presença de material lipídico que, durante a eletrólise, adsorveu na superfície do ânodo diminuindo sua eficiência.

Figura 15. Influência da densidade de corrente sobre a % de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente *in natura* aerado em sistema emulsionado nas densidades de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (■),  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  (●) e  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  (▲).



Fonte: autoria própria (2014).

A Figura 15 mostra o efeito da densidade de corrente sobre o percentual de remoção da DQO em função do tempo, para o efluente *in natura* emulsionado e aerado. Podemos observar que, nas densidades de corrente de  $20$  e  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  os percentuais de remoção foram de  $40$  e  $56$  %, o que representou um custo energético de R\$  $18,92/\text{h}$  e R\$  $55,33/\text{h}$ ,

respectivamente. Na densidade de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  a remoção foi de 91,0 % com um custo de R\$ 26,38 nas duas primeiras horas de eletrólise. A DQO do efluente inicialmente era de  $7848,70 \text{ mg L}^{-1}$ ; ao adicionar o tensoativo dodecil sulfato de sódio a uma concentração de 0,1 %, a DQO passou a ser de  $10089,91 \text{ mg L}^{-1}$ . Usando a densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ , a remoção da matéria orgânica deste efluente se mostrou bastante efetiva, demonstrado pela DQO ao final do processo de  $893,76 \text{ mg L}^{-1}$ . Tal fato sugere que a diminuição no valor da DQO se encontra relacionado a três aspectos: ao papel do oxigênio como oxidante, à capacidade do tensoativo de modificar o meio reacional e à eletroflotação. O oxigênio fornecido a partir da aeração ao sistema foi capaz de promover uma lise e/ou a oxidação molecular, no que diz respeito às moléculas lipídicas, deixando-as menores e, conseqüentemente, facilitando a formação das estruturas micelares.

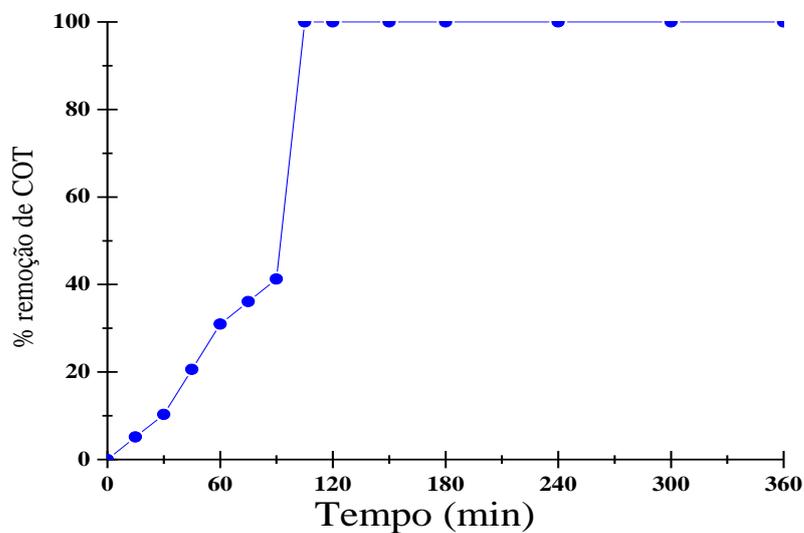
A aplicabilidade dos ambientes micelares na solubilização de compostos orgânicos e inorgânicos já podia ser observada nos trabalhos desenvolvidos por Pelizzetti e Pramauro (1985) e Quina e Hinze (1999). As principais propriedades do uso de tensoativos nestes sistemas são a solubilização de espécies de baixa solubilidade e a modificação da velocidade reacional devido ao aumento da velocidade de transferência eletrônica. Dessa maneira, destaca-se o emprego de ambientes micelares principalmente sob dois aspectos: o primeiro, no qual se busca a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade para compostos inorgânicos e orgânicos com ênfase nas reações catalíticas no meio reacional; e o segundo, relacionado às etapas de concentração e/ou separação, nas quais são empregados surfactantes em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, troca iônica) que ocorrem devido à separação em duas fases isotrópicas (MANIASSO, 2001).

Outro fator importante se encontra relacionado ao emprego de eletrodos especiais, como o ADEs. Segundo Santos *et al.*, 2007, quando tais materiais são utilizados em sistemas eletroquímicos são geradas bolhas que são responsáveis pela flotação de partículas reduzindo a carga orgânica e eliminando muitos compostos tóxicos. A partir de duas horas o processo se torna constante, não ocorrendo mais a degradação da matéria orgânica, uma vez que o processo eletroquímico não consegue degradar o material refratário presente.

A Figura 16 mostra o gráfico de % de remoção do COT em função do tempo na densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  para o sistema aerado e com tensoativo, visto que tal sistema obteve o melhor resultado na remoção da DQO. Podemos observar que, a partir de 105 min, temos 100% de remoção do COT, o que corrobora com os dados referentes ao

percentual de remoção da DQO. De acordo com os valores obtidos após o tratamento o efluente apresentava algumas características interessantes, como a ausência de cor e de material particulado, a DQO ao final do processo em era de  $893,767 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e uma completa remoção do COT como observado na Figura 16.

Figura 16. Influência da densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  sobre a % de remoção do COT em função do tempo de eletrólise, usando o ADE no efluente *in natura* aerado em sistema emulsionado nas densidades de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  (●).



Fonte: autoria própria (2014).

Foi escolhido o sistema que obteve um resultado bastante significativo para acompanhar alguns parâmetros físico-químicos após o tratamento. A Tabela 6 mostra alguns parâmetros avaliados no efluente emulsionado e aerado, antes e após a eletrólise na densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do efluente emulsionado e aerado na densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ .

	Antes da eletrólise	Após a eletrólise		Antes da eletrólise	Após a eletrólise
<b>COR</b>	Leitoso	Ausente	<b>Salinidade (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	751,49	93,61
<b>ODOR</b>	Presente	Presente*	<b>DQO (<math>\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}</math>)</b>	10.089,91	893,767
<b>MATERIAL PARTICULADO</b>	Ausente	Ausente	<b>P<sub>total</sub> (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	8,05	7,62

<b>DBO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	-	-	<b>Cond. (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	3,28	3,52
<b>Ph</b>	6,80	7,6	<b>Turbidez (NTU)</b>	194,078	11,41
<b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,32	6,75	<b>COT (mg C L<sup>-1</sup>)</b>	770,39	0
<b>Cloreto (mg L<sup>-1</sup>)</b>	456,0	56,8	<b>TOG (mg L<sup>-1</sup>)</b>	-	-

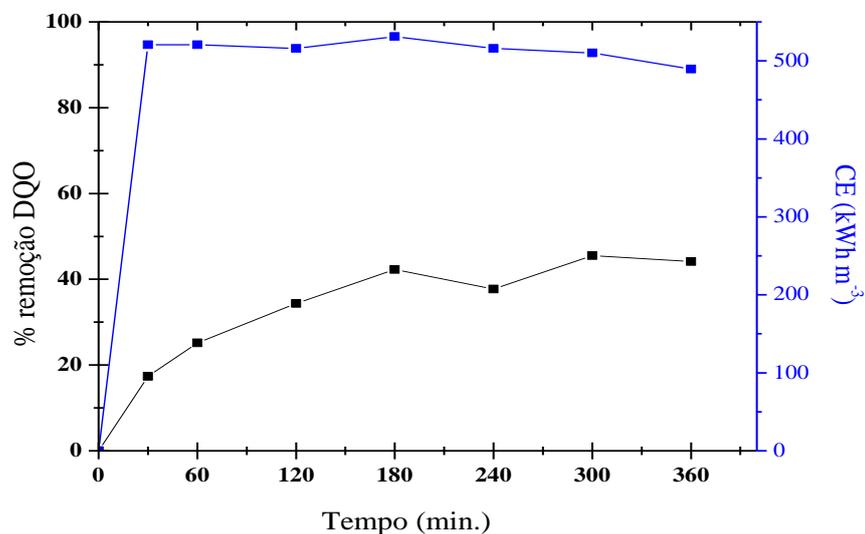
\* Após a eletrólise o odor era presente, porém bem menos do que o odor inicial.

Fonte: autoria própria (2014).

### 5.3 Consumo Energético (CE).

Para a análise do consumo energético, foram escolhidas as densidades de corrente de 40 e 60 mA cm<sup>-2</sup>, para o cálculo do gasto energético em relação ao percentual de remoção da DQO. A Figura 17 mostra o consumo energético em relação ao percentual de remoção da DQO em função do tempo para a densidade de corrente de 60 mA cm<sup>-2</sup> no efluente emulsionado. A remoção de 44 % de DQO foi observada a para um consumo energético de 490,00 kWh m<sup>-3</sup>, representando um valor elevado, visto que, a remoção da DQO se mostra insatisfatória ao final do processo eletroquímico.

Figura 17. CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente



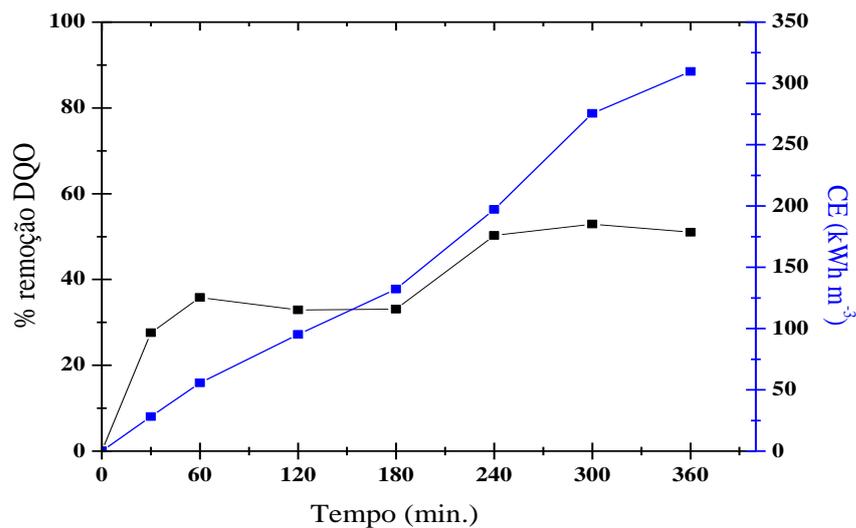
emulsionado.

Fonte: autoria própria (2014).

A Figura 18 representa o consumo energético comparado ao percentual de remoção da DQO em função do tempo para a densidade de corrente de 40 mA cm<sup>-2</sup> no efluente aerado.

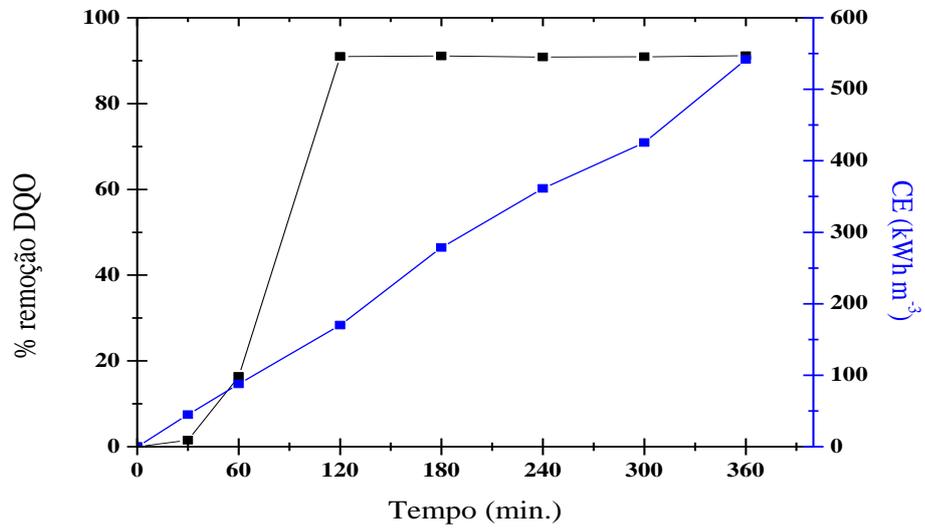
Podemos observar uma remoção da DQO de 51,0 % para um consumo energético de 309,72 kWh m<sup>-3</sup>, o que representa um valor relativamente alto para um baixo percentual de remoção da DQO. A Figura 19 demonstra o consumo energético comparado ao percentual de remoção da DQO em função do tempo para a densidade de corrente de 60 mA cm<sup>-2</sup> para o sistema aerado e emulsionado. Podemos observar a elevada efetividade desta densidade de corrente na remoção da matéria orgânica decorridos apenas 2 h de eletrólise. Neste intervalo de tempo, o processo apresentou um percentual de remoção de 91 % e um valor de DQO de 893,8 mg L<sup>-1</sup>, com um consumo energético de 170,12 kWh m<sup>-3</sup>. Apesar de um valor de CE relativamente moderado, temos a remoção de DQO bastante satisfatória com a presença do tensoativo no meio reacional.

Figura 18. CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente aerado.



Fonte: autoria própria (2014).

Figura 19. CE na % de remoção da DQO em função do tempo para o efluente aerado e emulsionado.



Fonte: autoria própria (2014).

## 6 Conclusão

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada tendem a se tornarem uma importante alternativa aos processos biológicos, atualmente bastante utilizados na indústria de laticínios. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de tratamento eletroquímico de efluente lácteo, associada ao processo de aeração e utilização de tensoativo a fim de dotar o sistema de estruturas micelares.

A presença do tensoativo SDS a uma concentração de 0,1 % e o processo de aeração, utilizados isoladamente, não foram capazes de remover satisfatoriamente a matéria orgânica, visto que, ao final do tratamento eletroquímico, a DQO ainda se encontrava elevada.

O sistema no qual foi realizado, de maneira associada, o pré-tratamento com aeração, o processo de eletroflotação e a presença do SDS tornaram o processo bastante efetivo. O papel do oxigênio foi fundamental na lise das moléculas lipídicas, facilitando a formação de micelas com o tensoativo e, conseqüentemente, favorecendo a degradação eletroquímica, de acordo com os dados de remoção de DQO e COT.

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 possibilitará a utilização de fontes geradoras de energia renovável como as células eólicas ou solares.

## Referências bibliográficas

ANDRADE, Laura Hamdan de. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

ALVES, Patricia Aparecida. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, 21th ed., 2005.

ARAÚJO, D. M. **Estudo da participação das Espécies Fortemente Oxidantes produzidas durante a oxidação eletroquímica de corantes usando eletrodo de diamante dopado com boro: Função das propriedades eletroquímicas do eletrodo e condições experimentais**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Agosto, 2014.

AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F.; Monitoramento da Eficiência do Sistema de Tratamento de efluentes de um Laticínio da Região Meio-Oeste de Santa Catarina. **Unoesc & Ciência - ACET**, Joaçaba, v. 4, n. 1, p. 43-60, jan./jun. 2013.

BELO, Micheline Oliveira de Menezes. **Degradação hidrolítica dos concentrados obtidos pelos processos de flotação de efluente da indústria láctea**. 68p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Universidade Católica de Pernambuco –Recife, 2008.

BENITO, I.; GARCÍA, M. A.; MONGE, C.; SAZ, J. M.; MARINA, M. L. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 125, p. 221-224. 1997.

BOTELHO, Ana Caroline Nunes. **Estudo preliminar de método de análise para detecção de *Streptococcus agalactiae* em amostras de leite contaminado para futura aplicação em um biossensor**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 336 p. ISBN: 8576050412.

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

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chem. Ver.** v. 109, p.6570–6631, 2009.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. Revista **Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n.3, p.36-47, abril/2012.

BRUGNERA, M. F.. **Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodo de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> autoorganizados**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química 2009.

CARVALHO, L.A.; ANDRADE, A. R.. Epectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 796-804, 2006.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, p. 11-41, 2004.

COMNINELLIS, Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion / combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COSTA, P.B.A. **SÍNTESE E PROPRIEDADES DE SURFACTANTES DI-ANIÓNICOS: Interação com íons trivalentes**. Dissertação (Mestrado em Química Área de especialização Controle da Qualidade e Ambiente, Universidade de Coimbra, Setembro 2011.

COUTO, H.J.B.; MELO, M. V.; MASSARANI,G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n.1, p. 83-91,2004.

DALANGO, R. M. et al. Eletrofloculação aplicada dão tratamento de efluente de laticínio. Revista **PERSPECTIVA**, Erechim. v.36, n.135, p.101-111, setembro/2012.

DALTIN, Decio Tensoativos: química, propriedades e aplicações / Decio Daltin. – São Paulo: **Blucher**, 2011.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; GOMES, D. A. A.; ROSSI, C. G. F. T.; GURGEL, A. . Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2312-2319, 2010.

DANTAS, T. N. C.; OLIVEIRA, K. R.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P A. The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. **Langmuir**, no prelo.

DANTAS, T. N. C.; VALE T. Y. F.; DANTAS NETO A. A.; SCATENA Jr H.; MOURA M. C. P. A.. Micellization study and adsorption properties of an ionic surfactant synthesized from hydrogenated cardanol in air–water and in air–brine interfaces. **Colloid Polym Sci** (2009) 287:81–87.

ELAOUUD, S. C.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; MHIRI, T. Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode. **Desalination**, v. 272, p. 148-153, 2011

EL-GOHARY, F. A.; BADAWY, M. I.; EL-KHATEEB, M. A.; EL-KALLINY, A. S. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162, 1536.

FARIA, E.A.; RODRIGUES, I.C.; BORGES, R. V. **Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínios de Minas Gerais**. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente). Belo Horizonte. UFMG – 2004.

FERREIRA, M.B; ROCHA, J.H.B; De MELO, J.V; MARTINEZ-HUITLE, C.A; ALFARO, M.A.Q. Use of a dual arrangement of flow cells for electrochemical decontamination of aqueous solutions containing synthetic dyes. *Electrocatalysis* 4:274–282, 2013.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

FREITAS, M. M. C.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R. H. L.; NÓBREGA, G. A. S.; NUNES, S. K. S..Avaliação da interferência de salinidade e dureza da água no processo de micelização com sabão base. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 8, n.4, p.136 - 146, out-dez, 2013.

GAO, Y-M., Shen, H-S., Dwight, K., Wold, A. Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films. *Mater. Res .Bull.*, v.27, p.1023-1030, 1992.

GALGANO, P. D., Micelar properties of surface active ionic liquids. A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 345, p. 1-11,2010.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: **CYTED**. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.

GUERRINI, E.; TRASATTI, S.; *Russ. J. Electrochem.*, 2006, 42, 1017.

GHANDI, G. (2005). Tratamento e controle de efluentes industriais. P.5-46.

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.. Oxidative mineralization of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 90; pp.298-307, 2012.

H. BEYENAI, S. SEKER, A. TANYOLAC and B. SALIH. *AIChE J.*, 43 (1997) 243.

JAKUBOWSKA, A. Interactions of Univalent Counterions with Headgroups of Monomers and Dimers of an Anionic Surfactant. *Langmuir*, 2014. In press

JANCZUKOWICZ, W., ZIELINSKI, M. & DEBOWSKI, M., 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected section of dairy productions. **Bioresource Technology**, 99 (10): 4199 – 4205.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 07–16, 2008.

MACHADO R. M. G.; SILVA C. P.; FREIRE V. H. Controle ambiental em indústrias de laticínios. **Revista BRASIL ALIMENTOS**, nº 7, Março/Abril, 2001.

MACHADO, R.M.G.; FREIRE, V.H.; SILVA, P.C.; FIGUERÊDO, D.V.; FERREIRA, P.E. **Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios**. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223p.

MANIASSO, N.. AMBIENTES MICELARES EM QUÍMICA ANALÍTICA. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MANSILLA, YEBER, M.C.; FREER, · RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J.Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the and paper industry. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARTÍN, C.A.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO , A.E.; Photocatalytic reactors I. Optical behavior of titanium of particulate suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.76, n.3, p. 199-2008, 1993, (2000).

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A, BRILLAS, E.. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 03–04, p. 105–145, 2009

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.

MARTINEZ-HUITLE, C.A.; Dos SANTOS, E.V.; De ARAÚJO, D.M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **J Electroanal Chem** 674:103–107, 2012.

MARTINS, L.M. **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reúso**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA), Teresina-PI, 2011.

MATTHEWS, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.1**,v.80, p.457-471, 1984.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F. de. Redução do teor de lipídeos presentes em efluentes das indústrias de produtos lácteos empregando lipase pancreática. **Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal**, v. 5, n. 1, jun. 04.

MONGKOLTHANARUK, W.; DHARMSTHITI, S., Biodegradation of lipid-rich wastewater by mixed bacterial consortium – **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 50, pp. 101-105, 2002.

MOOK, W. T.; CHAKBRABARTI, M. H.; AROUA, M. K.; KHAN, G. M. A.; ALI, B. S.; SLAM, M. S.; ABU HASSAN, M. A. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology. A review. **Desalination** v. 285, p.1 -13, 2012.

MORAIS, Larissa Ariana Roveroni. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NIRENBERG, L. P.; FERREIRA, O. M. **Tratamento de Águas Residuárias de Indústria de Laticínios: Eficiência e Análise de Modelos Matemáticos do Projeto da Nestlé**. Goiania: Universidade Católica de Goiás, 2005. Disponível em: <<http://www.pucgoias.edu.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/TRATAMENTO%20DE%20C3%81GUAS%20RESIDU%20C3%81RIAS%20DE%20IND%20C3%9ASTRIA%20DE%20LATIC%20C3%8DNIOS%20E%20A6.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2014

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, 1998.

OLIVEIRA, Bárbara de. **Estudo eletroquímico do efeito de surfactantes na eletrogeração de peróxido de hidrogênio**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. SP 2007.

RODRIGUES DE OLIVEIRA, GUSTAVO ; KERZIA COSTA DE ARAUJO, CYNTHIA ; ALBERTO MARTINEZ-HUITLE, CARLOS; RIBEIRO DA SILVA, DJALMA. Complementary Mechanism Model for the Electrochemical Mineralization. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 1957-1959, 2012.

OLIVEIRA, Jacineumo Falcão; ALVES, Sandra Maria Campos; BATISTA, Rafael Oliveira; LIMA, Valéria Ingrith; Di SOUZA, Luiz. Avaliação de sistema de tratamento de laticínio e o efeito do efluente gerado nos atributos físico-químico de um argissolo vermelho. **REVENG**, v. 22, n. 1, p. 58-66, Engenharia na agricultura – Viçosa/MG.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985.

PANIZZA, M.; SIRÉS I.; CERISOLA, G. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. **J Applied Electrochem** v.38, p.923–929 (2008).

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v.109, p. 6541-6569, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p.95-101, 2007.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, 169, 1.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4150.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R.. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531–534, 2010.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 2, 518-521, 2009.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, vol. 96, pp.80-87, 2012.

RODRÍGUEZ, J., CANDAL, R.J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M. A.; El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. **Solar Safe Water**, p. 135-152, 2006.

RURAL CENTRO. **Feileite 2011**: plataforma de pastagem DowAgroSciences.2011. Disponível em:<<http://www.ruralcentro.com.br/noticias/49905/feileite-2011-plataforma-de-pastagem-dow-agrosciences>>.Acessado: 12/11/2014

SALAZAR, R. F. S. IZÁRIO FILHO, H. J.. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. **Analytica** (São Paulo), v. 45, p. 60-61, 2010.

SALAZAR, R. F. S.; CARROCCI, J. S.; IZÁRIO FILHO, H. J. Employment of factorial design to evaluate the organic loading and aeration of biological systems in the degradation of dairy wastewater. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 3, p. 98-109, 2011.

SANTOS, A. B. dos. *Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos*. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 206p

SANTOS, A. C.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação. **4º PDPETRO**, Campinas, SP 2007.

SANTOS, A.M.; SILVA, R. S.; CARVALHO, S.H.V.; SOLETTI, J.I. Tratamento de efluentes lácteos através da coagulação e sedimentação. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 7 a 30 de Junho de 2009, Uberlândia – MG.

SANTOS, F. K. G.; NETO, E. L. B.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 333, p.156–162, 2009.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation process: today and tomorrow. A review. **Environ SciPollut Res**. Acessado em 28 de Novembro de 2014.

SILVA, A. C. F.. **Redução do Cromo Hexavalente pelo Processo Foto-Fenton**. Dissertação de Mestrado, Abril, 2011; Itajubá-MG.

SOUZA, F. L.**Processos eletro-oxidativos aplicados a degradação de dimetil ftalato**. Tese (Doutorado) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo Comparativo de tipos diferentes de processo oxidativos avançados**. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil 2002.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. **Caderno temático**, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TAWFIK, A; SOBHEY, M.; BADAWY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up – flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS System). **Desalination**, v. 227, n. 1 – 3, p. 167 – 177, 2006

WASEN, I. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.53, n.304, p. 283-293, 1998.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B.. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. **Journal of Environmental Science and Health**. Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, v. 47, p. 355-361, 2012.

VILAR, Andréa. **Utilização da flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria láctea**. Dissertação (Mestrado) Universidade Católica de Pernambuco, 2009.

VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontals sub-surface flow for various types of wastewater. **Ecological Engineering**, v. 35, p. 1-17, (2009).

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre/RS 2012.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, Oct. 1988.

ZANTA, C.L.P.S.; De ANDRADE, A.R.; BOODTS, J.F.C. Electrochemical behaviour of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry** 30: 467-474, 2000.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F., "Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>", **Química Nova**, v. 21 (3), p 319-325, 1998.