



## **Comportamento do processo eletrolítico em efluente de frigorífico de aves**

**Luis Eduardo Magnan<sup>1</sup>, Marcelo Hemkemeier<sup>2</sup> Jeferson S. Piccin<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos/ Universidade de Passo Fundo

(luis.magnan@hotmail.com)

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos/ Universidade de Passo Fundo (marceloh@upf.br)

<sup>3</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos/ Universidade de Passo Fundo

(jefersonpiccin@upf.br)

### **Resumo**

A água de resíduo das indústrias frigoríficas de aves, apresentam alto grau de constituintes em solução, requerendo um tratamento que resolva os efeitos e potencialize formas adequadas de reaproveitamento da água ou excepcional disponibilidade para corpos receptores. O processo de eletrofloculação foi utilizada para o tratamento do efluente oriundo de um frigorífico de aves, sob às seguintes condições de operação: pH inicial (3, 5 e 7), densidade de corrente (60, 120 e 180 A/m<sup>2</sup>) e tempo de eletrólise fixa de 1 h, utilizando eletrodos de aço carbono dissociáveis, em um reator monopolar - série para remoção de Nitrogênio Total (NTK), e os dados confrontados com as legislações vigentes (Estadual e Federal), com apoio de um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>. As informações obtidas foi que houve efeito significativo para ( $p < 0,05$ ) tanto para pH como para interação pH e DC pelo gráfico de pareto, também sendo significativo para o teste de curvatura, onde a superfície de resposta os pontos centrais ficaram acima do plano, tendo a possibilidade de ter melhores regiões de remoção para o processo de eletrofloculação. O ponto central obteve remoção superior a 90% se enquadrando de acordo com as legislações. Assim, há indícios concretos sobre direto potencial de forma de tratamento para este efluente tendo eficiente influência na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Palavras-chave: Remoção Nitrogênio, Legislação Ambiental, Passivação.

Área Temática: Águas Residuárias.

## **Behavior of the electrolytic process in wastewater of poultry slaughterhouse**

### **Abstract**

*The wastewater from poultry slaughterhouse industries, a high degree of constituents in solution, requiring a treatment that addresses the effects and leverage appropriate ways to reuse water or exceptional willingness to receiving bodies. The electroflocculation process was used for the treatment of effluent coming from a poultry slaughterhouse under the following operating conditions: initial pH (3, 5 and 7), current density (60, 120 and 180 A/m<sup>2</sup>), and time electrolysis fixed 1 h using dissociated carbon steel electrodes in a monopolar reactor - series for removal of Total Nitrogen (NTK), and data confronted with the current legislation (State and Federal), supported by a full factorial design 2<sup>2</sup>. The information obtained was that there was a significant effect ( $p < 0.05$ ) for both pH and for pH and DC interaction by Pareto chart, also being significant for the bend test, where the response surface were the focal points above the plane having the possibility to have better removal regions for the electroflocculation*



*process. The centerpiece got higher removing the 90% it fits under the legislation. Thus, there is substantial evidence of direct potential form of treatment for this effluent having efficient influence on the removal of organic and inorganic pollutants.*

**Key words:** *Nitrogen removal, environmental legislation, passivation.*

**Theme Area:** *Wastewaters.*

## 1 Introdução

Os frigoríficos de aves, os usos da água inclusive por parte dos funcionários, contribuem de forma significativa para a carga de resíduos e geração de um elevado volume. Este fluido residual têm quantidades elevadas de dejetos líquidos, semi- sólidos e sólidos com quantidades variáveis do teor de matéria orgânica e inorgânica solúvel e insolúvel em sua maioria composta de sangue, resíduo gastrointestinal, gordura, penas, elementos provenientes da higiene de veículos e espécies de microrganismos incluindo patogênicos, tendo a necessidade de um adequado e eficiente sistema de tratamento, para que alcancem condições adequadas de lançamento em corpos receptores (HAMAWAND, 2015).

A eletrofloculação compreende o mecanismo eletroquímico (dissociação do ânodo metálico em íons mediante a geração de bolhas de gás hidrogênio no cátodo). Além do mecanismo físico-químico de (desestabilização dos compostos coloidais que estão em constante movimento browniano, por intermédio dos íons metálicos, formando metal hidróxidos espécies que agem como coagulantes produzidos in situ). Estes formam micelas com as partículas coloidais e com subsequente separação da fase líquida for flotação. Isso a partir da aplicação de uma ddp (diferença de potencial), que promove semi- reações eletroquímicas nos eletrodos, que variam comportamento com o pH, condutividade elétrica do meio, compostos ou substâncias presentes e suas propriedades como: tamanho das partículas, natureza orgânica ou inorgânica e fatores físico-químicos (DEOKATE, 2015).

O trabalho propôs avaliar o processo de tratamento por eletrólise, com base nos parâmetros de avaliação de eficiência do reator e custos de tratamento para análise da performance de remoção de poluente Nitrogênio Total NTK ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e (%) remoção, com base na legislação estadual (nº 128/2006) e Federal (nº 430/2010), pelo uso de um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>.

## 2 Material e Métodos

### 2.1. Efluente, Eletrodos, Reator, Processo Eletrolítico e Planejamento Fatorial

O efluente foi coletado em um frigorífico de aves localizado na região norte do estado do Rio Grande do Sul, após a remoção grosseira dos constituintes do efluente em peneira estática. A amostra foi recolhida em um recipiente previamente higienizado com capacidade de 20 litros. A Tabela 1, apresenta os dados da caracterização físico-química do efluente bruto.

Tabela 1- Caracterização do efluente

Parâmetros	Quantidade
pH	6,94
DQO (mg/L)	4750,0
Nitrogênio Total (mg/L)	14,46
Fósforo Total (mg/L)	5,26



Os eletrodos foram do tipo reativos de aço carbono de geometria quadrada e montados com separadores de nylon, dispostos na posição horizontal. A conexão dos cabos, foi realizada com conectores de engate rápido e terminais do tipo redondo, presos nos eletrodos com parafusos, arruela e polca e isolados com fita isolante conforme Figura 1. O ânodo na parte superior e o cátodo na inferior de acordo as dimensões presentes na Tabela 2. Ambos os conjuntos de eletrodos foram previamente homogeneizados com solução alcalina de NaOH (1 mol/L) e ácida HCl (1 mol/L) secos e lixados com lixa grossa e fina.

Figura 1 - Conformação dos eletrodos



Tabela 2 - Dimensionamento dos eletrodos (Cátodo e Ânodo)

Dimensões	Cátodo	Ânodo
Largura (cm)	8,05	8,0
Comprimento (cm)	8,05	7,9
Área total (m <sup>2</sup> )	6,48.10 <sup>-3</sup>	5,22.10 <sup>-3</sup>
Espessura (cm)	0,1	0,2
Total de furos	0	56
Diâmetro dos furos (cm)	-	0,5
Espaçamento (cm)	1,5	1,5

O reator era constituído de vidro e cilíndrico, monopolar com eletrodos em série para capacidade de 0,001 m<sup>3</sup> de efluente, de bancada sem agitação mecânica ou magnética, sem controle de temperatura e em batelada. Assim, o processo eletrolítico seguiu mediante ao emprego do delineamento estatístico experimental fatorial 2<sup>2</sup> com dois níveis de variação (-) e (+) incluindo triplicata do tratamento no ponto central (0). Os fatores de estudo foram: densidade de corrente (A/m<sup>2</sup>) e pH inicial do efluente conforme a Tabela 3.

A fator dependente de avaliação como parâmetro de classificação de corpos hídricos, foi adotado o Nitrogênio Total (mg.L<sup>-1</sup>), método 4500-Norg determinado por titulação conforme APHA (2005). Os dados obtidos como resultados foi efetuado uma análise de variância com intervalo de 95% de confiança por intermédio do software (Stat Soft, USA 7.0).

Tabela 3 - Delineamento Experimental 2<sup>2</sup>

	Densidade de Corrente (A)	pH inicial
1	-1 (60)	-1 (3)
2	-1 (60)	1 (7)
3	1 (180)	-1 (3)
4	1 (180)	1 (7)
5	0 (120)	0 (5)
6	0 (120)	0 (5)
7	0 (120)	0 (5)



O efluente foi homogeneizado e corrigido o pH inicial para um volume de 0,001 m<sup>3</sup> com a contribuição de soluções de HCl e NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) respectivamente e auxílio de pHmetro (Digimed, modelo DM-22). Após foi transferido ao reator previamente montado, com decorrente acionamento e ajuste da fonte de corrente contínua (DAWER, modelo FSCC 5002D) para as condições propostas de tratamento. Com detenção de 1 hora e consecutivas coletas a cada 10 min de uma alíquota de efluente, por intermédio de uma pipeta graduada, para aferição do pH. Realizado correções da corrente elétrica na fonte “quando houve oscilação” e apontamento da tensão de trabalho. Ao término, um determinado volume do tratado foi removido do reator e transferido para um béquer através de uma pipeta volumétrica para quantificação do teor de NTK final.

Os dados referentes aos custos operacionais do processo eletrolítico, são obtidos a partir das seguintes Equações: (1) - Massa de Eletrodo Consumida Vik et. al (1984); (2) - Consumo de Energia Elétrica e (3) - Custo de Operação onde (a) custo de transmissão de energia elétrica e (b) custo do aço carbono respectivamente (0, 56 e 0,0032) R\$/kWh e R\$/g (TSIOPTSIAS et al., 2015).

$$Mec: \frac{i.t.M}{F.n} \text{ Equação (1)}$$

$$C: \frac{T.i.t}{V} \text{ Equação (2)}$$

Onde: T: Tensão (V), i: densidade de corrente (A.m<sup>-2</sup>), t: tempo de eletrólise (horas), V: volume de efluente (m<sup>3</sup>), M: massa molar Fe (55, 85 g.mol<sup>-1</sup>), n: número de elétrons transferidos (Fe= 2) e F: Constante de Faraday (C. mol<sup>-1</sup>).

$$C.O: (C.a) + (Mec.b) \text{ Equação (3)}$$

### 3 Resultados e Discussão

Os dados do tratamento eletrolítico para remoção de Nitrogênio Total, estão representados na Tabela 4. Onde: (E) Experimentos; (F. E) Fatores de estudo; (pH f) pH final; (N f) Nitrogênio final; (% N rem) Percentagem de Nitrogênio Total removido; (R. E) Resolução Estadual; (R. F) Resolução Federal; (R. E. e. r) Percentagem CONSEMA 128/2006; (Mec) Massa de eletrodo consumida; (C) Consumo elétrico e (C. O) Custo de Operação.

Tabela 4 - Valores para Nitrogênio e do processo eletrolítico

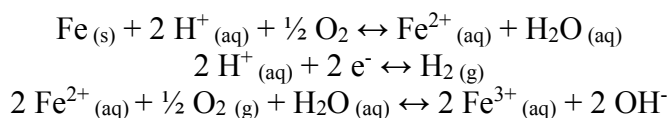
E	F. E	pH f	% N rem	N f (mg/L)	R. E (mg/L)	R. F (mg/L)	R. E. e. r (%)	Mec (g)	C (kWh/m <sup>3</sup> )	C.O (R\$/m <sup>3</sup> )
1	pH 3 e D.C 60 A/m <sup>2</sup>	6,74	38,7	8,86	15	20	75	0,17± 0,12	1,4±0,98	0,78±0,55
2	pH 7 e D.C 60 A/m <sup>2</sup>	7,68	29	10,26	15	20	75	0,17± 0,12	1,88±1,33	1,05±0,74
3	pH 3 e D.C 180 A/m <sup>2</sup>	7,19	54,8	6,53	15	20	75	0,5±0,36	9,75±6,86	5,46±3,85
4	pH 7 e D.C 180 A/m <sup>2</sup>	10,84	74,2	3,73	15	20	75	0,5±0,36	7,76±6,56	4,35±3,67
5	pH 5 e D.C 120 A/m <sup>2</sup>	8,91	96,8	0,46	15	20	75	0,33±0,24	4,82±3,47	2,7±1,94
6	pH 5 e D.C 120 A/m <sup>2</sup>	7,72	93,5	0,93	15	20	75	0,33±0,24	5,04±3,56	2,83±1,99
7	pH 5 e D.C 120 A/m <sup>2</sup>	6,54	93,5	0,93	15	20	75	0,33±0,24	5,26±3,61	2,94±2,01

A aplicação do tratamento de efluente alternativo, com base com os aspectos impostos pela legislação Estadual e Federal, indicam que para a quantidade de nitrogênio final, todos os experimentos alcançaram o estipulado e atingiram valores inferiores para 1 h de tratamento.

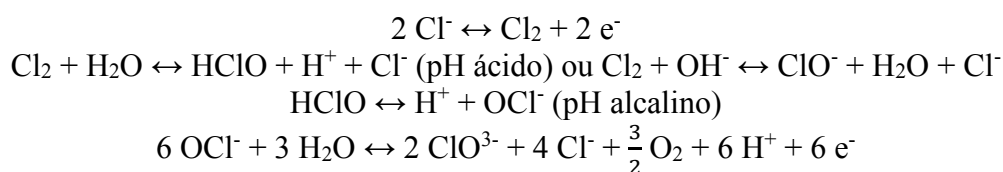


Porém, o aspecto eficiência de remoção presente na Resolução CONSEMA 128/2006, somente o E (4) e os pontos centrais conseguiram obter enquadramento dentro do requerido.

A consideração que de acordo com a legislação, os pontos centrais que melhor corresponderam as exigências, para um período de 40 min o pH permaneceu em média na faixa de (6,0 a 7,4), exceto para a primeira repetição. Isso, com os eletrodos tendo um certo grau de passividade tendo o custo operacional sendo regido pela corrente elétrica no caso fixa, tensão de trabalho e o período de tratamento. Em vista do comportamento do pH para todos os experimentos o pH final ficou em 7,94 sendo que o comportamento neste caso promove uma elevada tendência a impelir elétrons para o sistema, onde percebe-se que o sentido das reações ocorreu da seguinte maneira:



O que enfatiza Jardim (2014), onde descreve que em meio aquoso e pH 7, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons, onde em meio contendo derivados de compostos químicos orgânicos, o oxigênio deve ser praticamente consumido e os principais receptores de elétrons são fontes de elementos químicos com nitrogênio e amônia. Segundo Gao et. al (2010), o íon cloro utilizado na forma de HCl para correção do pH inicial, concomitante ao potencial do ânodo suficientemente alto na faixa de pH (6,0 a 7,4), seguidas reações podem ocorrer da seguinte maneira:



As espécies de íon cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{OCl}^-$ ) aumentam a eficiência do reator auxiliando nas reações de oxidação de compostos orgânicos e aumentando a ionização do meio (PLETCHER e WALSH, 2012). O preceito que houve a possível formação de cloraminas resultantes da reação com cloro livre. Sendo que neste efluente a evidências de concentrações de ácido úrico, ureia, fibrinogênio, pepsinogênio, proteínas da parede celular dos tecidos como: glicosaminoglicanos, proteoglicanos e glicoproteínas (PRICE e SCHWEIGERT, 1994).

Segundo Bobbio e Bobbio (1992) pode haver a formação de quelatos entre proteínas ricas em aminoácidos com ácidos carboxílicos ou grupos fosfato de (fosfoproteínas) promovendo adsorção com interações na presença de íons de Fe (II) e Fe (III) gerando compostos estáveis denominados (proteinato metálico), estes cátions metálicos tendem a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente que contém pares isolados de elétrons. Ainda, Araújo (2004), afirma que os aminoácidos em pH próximos ou entre 7,0 possuem momentos dipolares. Isso ocorre quando moléculas são estabilizadas por máximas interações eletrostáticas de atração entre grupos com cargas opostas, estes íons dipolares ou também chamados de “zwitterions” o ácido está na forma iônica ( $-\text{COO}^-$ ) e a amina na forma ionizada ( $-\text{NH}_3^+$ ) com mínima interação com  $\text{H}_2\text{O}$  e as moléculas atraem-se formando agregados.

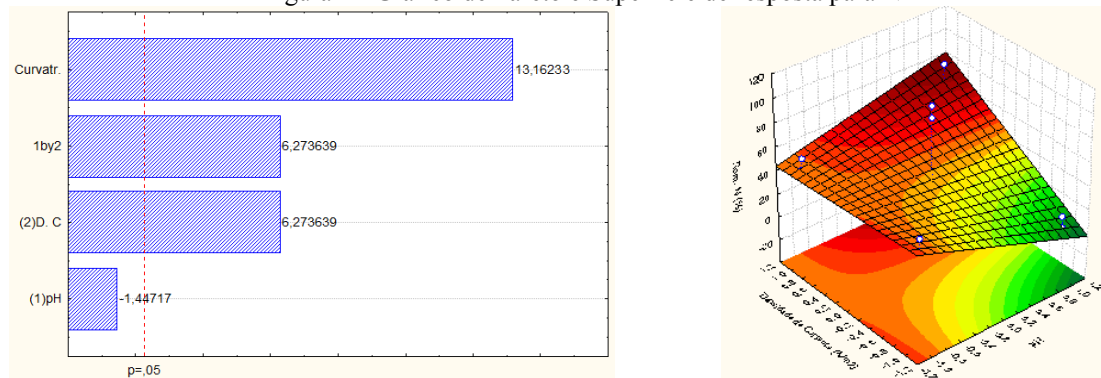
Os íons metálicos de  $\text{Fe}^{3+}$  coordenam interações com átomos de ( $\text{O}_2$ , nitrogênio alifático e P), enquanto íons de  $\text{Fe}^{2+}$  formam ligações estáveis com átomos de nitrogênio aromático e aminoácidos podem interagir a um único íon metálico ou podem ter interações multipontos, onde uma única proteína contendo vários resíduos de aminoácidos fazem ligações a vários íons metálicos (WONG et. al 1991). Outra evidencia é devido à concentração de sais da dissociação



de (HCl e NaOH) para ajuste de pH, além dos sais que já contidos no efluente, onde Bobbio e Bobbio (1992) define uma diminuição da solubilidade de proteínas desnaturadas, propiciando na precipitação ou fenômeno (salting out), este resultante da intensa competição de moléculas de proteína e íons de sais pela molécula de  $H_2O$ , ocasionando interação proteína-proteína e agregação das moléculas e sua precipitação.

A Figura 2, representa o gráfico de pareto e a superfície de resposta para o modelo de planejamento fatorial adotado para remoção de Nitrogênio.

Figura 2 - Gráfico de Pareto e Superfície de resposta para NTK



O coeficiente de determinação foi de ( $r^2$ : 0,96479), onde têm a forte influência do pH na interação com a densidade de corrente, ao qual, ambos são significativos para ( $p < 0,05$ ), incluindo o teste curvatura significativo para ( $p < 0,05$ ). Tal comportamento mostra a influência assídua do pH e à obtenção de uma região na superfície de resposta que pode adquirir melhores resultados. Também observado por Bayramoglu et. al (2006), que o eletrodo de aço carbono, em efluente de abatedouro possui eficiência de 98% óleos, independente do pH, com custo reduzido em relação ao alumínio. Porém, o detalhe a ser analisado, que a oscilação da tensão (V) porventura promoveu um certo grau de passivação (tanto por filme de óxido como por oxigênio ou íons adsorvidos na superfície do eletrodo), alternando nos fatores de gastos e rendimento do reator.

O que indica que para pH final de 7,94, o potencial de perda neste caso desencadeou devido a formação de magnetismo por parte de magnetita ( $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ ) in situ. Segundo Wiendl (1998), na reação entre átomos superficiais de um metal e o eletrólito, ocorre uma variação na configuração dos subníveis, principalmente com os metais de transição interna com subnível “d” incompletos como caso do Fe. Ou seja, o oxigênio e outras substâncias oxidantes adsorvidas na superfície retiram elétrons do referido subnível “d”, tendo o surgimento da passivação e resistência ao impelir elétrons. Outra forma corresponde a uma região onde o filme de óxido não está presente, mas ao mesmo tempo que são expelidos íons metálicos, são formados  $MOH^+$  espécies, como precipitados denominados polarização anódica.

#### 4 Conclusão

O tratamento de efluente de frigorífico de aves por eletrólise, com eletrodos dissociáveis em um reator monopolar de batelada em série, perspicazmente obteve à remoção de nitrogênio em todos os experimentos, sendo que o custo e performance poderiam ter sido mais assíduos com a determinação do teor de nitrogênio preponderantemente por coleta de amostra. Assim, justificaria um menor tempo de detenção e mais economia. Estatisticamente explanado que ter-se-á resultados muito mais contundentes, no decorrer do processo já eficaz em fatores estudados





além de outros diretamente proporcionais, para um elevado tributo em uma melhor relação (% de poluente removido/R\$), além de aspectos na qualidade de desempenho.

## Referências

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. New York. McGraw Hill, 2005.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2004, 478p.

BAYRAMOGLU, M., KOBAY, M., EYVAZ, M., SENTURK, E. Technical and economic analysis pf electrocoagulation for the treatment poultry slaughterhouse wastewater. **Sep. Purif. Technology**. v. 1, nº 51, p. 404-408, 2006.

BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2. ed. Livraria Varela, 1989, 223p.

BRASIL, Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981, Lei da Política Nacional de Recursos Hídricos. Conselho Nacional de Meio Ambiente- CONAMA. **Resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011**.

DEOKATE, A. Development of textile wastewater treatment reactor to obtain drinking water by solar powered electrocoagulation technique. **Int. J. Res. Environmental Science Technology**. v. 5, nº 1, p. 29-34, 2015.

GAO, S., DU, M., TIAN, J., YANG, J., MA, F., NAN, J. Effects of Chloride Ions on Electro-Coagulation- Flotation Process with Aluminum Electrodes for Algae Removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, nº 1-3, p. 827-834, 2010.

HAMAWAND, I. **Review of wastewater treatment chemicals and organic chemistry alternatives for abattoir effluent**. Australian Meat Processor Corporation, National Centre for Engineering in Agriculture, 2015, 67p.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em Matrizes Ambientais. **Química Nova**, v. 37, nº 7, p. 1233-1235, 2014.

Lei estadual nº 10.330, de 27 de Dezembro de 1994. Conselho Estadual do Meio Ambiente- CONSEMA. **Resolução Nº 128, de 07 de Dezembro de 2006**.

PLETCHER, D., WALSH, F. C. **Industry Electrochemistry**. 2. ed. Springer Science & Business Media, 2012, 672p.

PRICE, J. F., SCHWEIGERT, B. S. **Ciencia de la carne y de los productos cárnicos**. 2. ed. Zaragoza, Editorial Acribia, 1994, 570p.

TSIOPTSIAS, C., PETRIDIS, D., ATHANASAKIS, N., LEMONIDIS, A., SAMARAS, P. Post- treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. **Journal Environment Management**, v. 1, nº 164, p. 104-113, 2015.



VIK, E. A., CARLSON, D. A., EIKUM, A. S., GJESSING, E. T. Electrocoagulation of potable water. **Water Research**, v. 18, p. 1355-1360, 1984.

WIENDL, W, G. **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários**. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, 1998, 368 p.

WONG, J., ALBRIGHT, R. L., WANG, N. H. W. Immobilized metal ion affinity chromatography (IMAC) chemistry and bioseparations applications. **Sep. Purif. Methods**. v. 20, p. 49-106, 1991.