

Área: Engenharia de Alimentos

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES DA SUINOCULTURA UTILIZANDO O SISTEMA DE ELETROCOAGULAÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO

Rubia Mores*¹, Airton Kunz², Juliana Steffens¹, Rogério Marcos Dallago¹ Claudio Augusto Zakrzewski¹

¹Laboratório de Tratamento de Resíduos, Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS

²Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária – Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

*E-mail: rubiamores@yahoo.com.br

RESUMO – Um contaminante de preocupação associada ao lançamento de águas residuais da suinocultura em corpos receptores e no solo é o fósforo (P). Deste modo, o presente estudo avaliou a aplicabilidade da eletrocoagulação em fluxo contínuo como alternativa de remoção do P em águas residuais da suinocultura. Para tanto, aplicou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) avaliando as variáveis tempo operacional (31,8-88,2 min) e densidade de corrente (27,28-57,55 mA.cm⁻²). Os resultados de remoção do P foram de 75% -94%. A análise de variância (ANOVA) mostrou que os resultados experimentais e os preditos pelo modelo foram satisfatórios. A densidade de corrente apresentou maior efeito sobre o processo de eletrocoagulação, uma vez que, o aumento desta variável favorece a remoção do fósforo.

Palavras-chave: Eletrocoagulação, Fluxo contínuo, Eletrodos de alumínio, Suinocultura.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um importante nutriente para o funcionamento normal dos ecossistemas (VOHLA et al., 2011). Mesmo assim, o excesso de P é a principal causa da eutrofização nos corpos d'água, sendo este, um dos principais problemas encontrados hoje durante o monitoramento do meio ambiente (IRDEMEZ et al., 2009). Os sistemas de criação de suínos estão contribuindo para este fenômeno, uma vez que, a alta demanda por carne suína está gerando um aumento na criação de suínos confinados, este processo de criação gera consideráveis quantidades de águas residuárias, que contém altas concentrações de fósforo (FERNANDES et al., 2014).

As técnicas de tratamentos para a remoção de fósforo geralmente utilizadas são: tratamentos biológicos, como SBR (Reator em Batelada Sequencial), sistema anaeróbio e/ou aeróbio (URBINATI, 2014 et al., LU et al., 2009), e/ou os tratamentos químicos, como a precipitação química (HUANG, 2015 et al., FERNANDES et al., 2014). Nos últimos anos, a técnica de tratamento por eletrocoagulação (EC) tem atraído atenção na área de

tratamento de águas residuais (SHALABY et al., 2014) por apresentar altas eficiências de remoção do P em diferentes tipos de águas residuais, tais como: efluentes de estações de tratamento de águas residuais municipais (TRAN et al., 2012); efluentes sintéticos (ATTOUR et al., 2014; SHALABY et al., 2014), águas residuais da suinocultura (RAHMAN et al., 2014; CHO et al., 2010).

A EC é um processo que consiste na geração do coagulante hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) através da oxidação do metal do ânodo (Al), quando aplicado uma corrente elétrica. Os íons de Al^{3+} dissolvem-se e combinam com íons hidroxila gerados no cátodo (MOLLAH et al., 2004). Em pH em próximo do neutro os hidróxidos de alumínio estão em sua forma sólida, assim são capazes de adsorver os poluentes presentes nas águas residuais (CHEN, 2004).

De acordo com Shalaby et al., (2014) a EC é um processo complexo que pode ser afetado por diferentes parâmetros, tais como o tempo operacional e a densidade de corrente. Deste modo, o objetivo deste estudo é avaliar o tempo operacional e a densidade de corrente sobre a eficiência de remoção do fósforo de águas residuais da suinocultura por eletrocoagulação em fluxo contínuo utilizando eletrodos de alumínio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

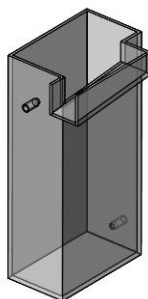
2.1 Águas Residuais da Suinocultura

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas na estação de tratamento de dejetos suínos (ETDS), localizada na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, Santa Catarina. As amostras foram coletadas em galões de polietileno de 5L na saída do reator UASB e armazenadas - 10°C até o momento dos procedimentos experimentais. A água residual apresentou uma condutividade inicial de $6,82 \pm 0,29 \text{ mS.cm}^{-1}$ e P_{total} de $73,41 \pm 3,30 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.2 Procedimento da Eletrocoagulação

Os experimentos foram realizados em modo contínuo, em um reator aberto, com volume útil de 1,7L (Figura 1). Os cinco eletrodos de alumínio possuíam dimensões de 130 mm de altura e 70 mm de largura, um furo no centro do eletrodo de 12 milímetros de diâmetro para passagem do parafuso de nylon e um de 4 milímetros na parte superior para acoplar as conexões eletrodo/fonte de alimentação a uma fonte elétrica de corrente contínua (DC Power Supply FA-3005 Intrutherm). Os eletrodos foram instalados verticalmente, com uma distância entre os eletrodos de 2 cm, mantida constante durante a EC. Antes das experiências, ajustou-se o pH da água residual para 6,0 com ácido sulfúrico (Vetec).

Figura 1 – Reator de Eletrocoagulação em Fluxo Contínuo



2.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

O delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , foi selecionado para avaliar as variáveis independentes tempo operacional (min) e a densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) sobre a variável dependente percentagem de remoção do fósforo. Um total de 11 experimentos foram realizados, sendo que, inclui 4 pontos fatoriais, três pontos centrais e 4 extras a uma distância de $\pm 1,41$ a partir do ponto central, como mostrado na Tabela 1.

Os dados experimentais apresentados na Tabela 1 foram avaliados estatisticamente pelo software Statistica 7.0, da StatSoft®, em um nível de confiança de 95%. A significância estatística do modelo foi justificada por meio de análise de variância (ANOVA) para o modelo polinomial com nível de significância de 95%, e a veracidade do modelo polinomial foi expressa pelo coeficiente de determinação R^2 .

2.4 Métodos Analíticos

As amostras foram coletadas no início e no término de cada experimento e analisadas. O desempenho do processo de EC foi avaliado por meio da resposta fósforo total (P_{total}). A determinação do fósforo total foi realizada por espectrometria na região ultravioleta-visível está baseada no método oficial AOAC 958.01 descrito *Association of official Analytical Chemists* (AOAC, 1995).

O pH foi acompanhado no decorrer do tratamento. O pH foi diretamente determinado por imersão de eletrodo combinado de vidro conectado ao medidor de pH Marconi PA200 (Piracicaba, SP, Brasil). A condutividade foi determinada em medição direta em um eletrodo de vidro conectado Hanna HI 255.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz do DCCR 2^2 com valores codificados e reais e os resultados experimentais obtidos para a percentagem de remoção de P_{total} , e os valores do pH final estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz do DCCR 2^2 com valores codificados e reais, a resposta P_{total} em percentagem de remoção e o pH final

Testes	Valores codificados e (reais)		Respostas	
	Tempo Operacional (min)	Densidade de Corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	(%) P_{total}	pH Final
1	-1 (40,0)	-1 (27,78)	80,8	7,4
2	1(80,0)	-1 (27,78)	86,0	7,4
3	-1 (40,0)	1 (50,00)	89,6	8,0
4	1(80,0)	1 (50,00)	93,6	7,8
5	-1,41 (31,8)	0 (38,89)	87,1	7,8
6	1,41 (88,2)	0 (38,89)	87,1	7,7
7	0 (60,0)	-1,41 (16,33)	74,8	7,4
8	0 (60,0)	1,41 (57,55)	92,9	7,9
9	0 (60,0)	0 (38,89)	88,6	7,3
10	0 (60,0)	0 (38,89)	91,5	8,0
11	0 (60,0)	0 (38,89)	89,4	7,0

A remoção do fósforo total de águas residuais da suinocultura variou de 75% - 94%. A variável independente densidade de corrente foi a que apresentou efeito sobre o processo de EC em fluxo contínuo. O incremento da densidade de corrente aumenta a quantidade de Al^{3+} gerada pelo ânodo e o OH^- e H_2 gerados no cátodo aumentam e como resultado a concentração de hidróxidos de alumínio no sistema de tratamento de eletrocoagulação em fluxo contínuo aumenta, assim o fósforo é adsorvido com maior velocidade devido a maior quantidade de flocos de hidróxido de alumínio. O aumento de H_2 também favorece a remoção desses flocos pelo processo de flotação. Outros autores observaram o mesmo comportamento (CHEN et al., 2014; SHALABY et al., 2014; IRDEMEZ et al., 2006). Esse aumento do pH do efluente na EC, após seu tratamento, é devido a produção de OH^- no cátodo (TEZCAN UN et al., 2009).

3.1 Análise Estatística

O DCCR foi realizado para determinar os efeitos simples e combinados do tempo operacional e da densidade de corrente. Os dados experimentais foram analisados através do procedimento de regressão de superfície de resposta e foi montado um modelo polinomial de segunda ordem. A equação gerada através da correlação das eficiências de remoção (%) do P_{total} e das variáveis independentes é apresentada na equação 1.

$$P_{total} = 89,83 + 10,52x_2 - 4,98x_2^2 \quad (1)$$

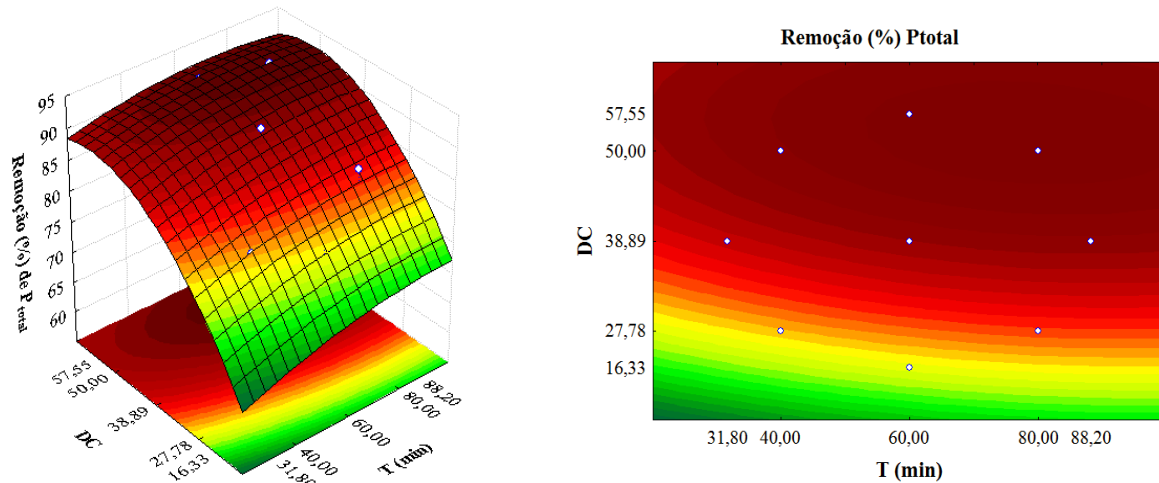
Para garantir a adequação do modelo (Eq 1), realizou-se a análise da ANOVA. Como pode ser visto a partir da Tabela 2, o $F_{calculado}$ foi 1,52 vezes maior que o $F_{tabelado}$, assim indicando que a maior parte das variações pode ser explicada. O coeficiente de correlação $R^2=0,8853$ assegura um ajuste satisfatório do modelo, sendo que o modelo explica 88,53% das variações encontradas no processo de remoção de P_{total} .

Tabela 2 – Resultados da ANOVA para o modelo de remoção de (%) P_{total}

		Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{cal.}$	$F_{tab.}$	R^2
P_{total}	Regressão	266,4	5,0	53,3	7,7	5,05	0,8853
	Resíduo	34,5	5,0	6,9			
	Falta de Ajuste	30,0					
	Erro Puro	4,5					
	Total	300,9	10				

A partir do modelo, foi possível gerar o gráfico de superfície de resposta e a curva de contorno (Figura 2) para a remoção de (%) P_{total} . Houve um aumento gradual da remoção do P_{total} para a densidade de corrente 38,89-57,55 mA.cm⁻², assim indicando que o aumento de densidade decorrente pode favorecer a eficiência de remoção.

Figura 2 – Superfície de resposta (a) e a curva de contorno (b) para o efeito da densidade de corrente e o tempo operacional para a remoção do P_{total}



4 CONCLUSÃO

A eficiência da eletrocoagulação (EC) em fluxo contínuo para a remoção do fósforo de águas residuais da suinocultura foi avaliada neste estudo. Os resultados mostraram que o processo de EC proporciona remoções acima de 75%. A ANOVA foi conduzida para validar a consistência significativa entre os valores experimentais e preditos pelo modelo ($F_{calculado}$ foi 1,52 vezes maior que o $F_{tabelado}$, e um $R^2=0,8853$). A superfície de resposta e a curva de contorno indicaram que a eficiência de remoção será favorecida com o aumento da densidade de corrente. A EC mostrou-se como uma excelente alternativa de remoção de fósforo de águas residuais da suinocultura.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a URI - Erechim, a CAPES, a Embrapa Suínos e Aves, e ao CNPq.

6 REFERÊNCIAS

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 16th ed. 1995. Metals in plants. Atomic absorption spectrophotometric method. (b) wet ashing (AOAC 975.03).
- ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; AMOR, M. B.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.-P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes **Separation and Purification Technology**, v.123, p.124–129, 2014.
- CHEN, S.; SHI, Y.; WANG, W.; LI, Z.; GAO, J.; BAO, K.; HAN, R.; ZHANG, R. Phosphorus removal from continuous phosphate contaminated water by electrocoagulation using aluminum and iron plates alternately as electrodes. **Separation Science and Technology**, v.49, p. 939–945, 2014.

- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v.38, p.11–41, 2004.
- CHO, J.H.; LEE, J.E.; RA, C.S. Effects of electric voltage and sodium chloride level on electrolysis of swine wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, n.;180, p. 535-41, 2010.
- FERNANDES, G.W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, É. M. M.; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, v.33, no.14, p.1677–1683, 2012.
- HUANG, H.; LIU, J.; DING, L. Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 437–446, 2015.
- IRDEMEZ, S.; YILDIZ, Y. S.; TOSUNOGLU, V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 394–401, 2006.
- IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N.; YILDIZET, Y.S.; BINGUL, Z. The effects of current density and phosphorus concentration on phosphorus removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p.218–223, 2006.
- LU, L.; ZHANG, S.; LI, H.; WANG, Z.; LI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, J. A reformed SBR technology integrated with two-step feeding and low-intensity aeration for swine wastewater treatment. **Environmental Technology**, v. 30, n. 3, p. 251–260, 2009.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, B114 p. 199–210, 2004.
- RAHMAN, S.; BORHAN, M.S. Electrolysis of swine manure effluents using three different electrodes Fe-Fe, Al-Al and Fe-Al. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v.9, n.4, 490-502, 2014.
- SHALABY, A.; NASSEF, E.; MUBARK, A.; HUSSEIN, M. Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. **American Journal of Environmental Engineering and Science**, v.1, n. 5, p.90-98, 2014;
- TEZCAN UN, U.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B.. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, n. 90, p. 428-433, 2009.
- TRAN, N.; DROGUI, P.; BLAIS, J.; MERCIER, G. Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 16–25, 2012
- URBINATI, E.; OLIVEIRA, R. A. Anaerobic-aerobic treatment of swine wastewater in UASB and batch reactors in series. **Engenharia Agrícola**, v. 34, n.1, 2014.
- VOHLA, C.; KÕIVA, M.; BAVOR, H. J.; CHAZARENC, F.; MANDER, Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands — A review. **Ecological Engineering**, v.37, p. 70–89, 2011.