

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E TOXICIDADE DE EFLUENTE DE CERVEJARIA TRATADO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Izabela de Oliveira Rissardo (*), Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones, Isabella Cristina Dall' Oglio, Aline Roberta de Pauli, Carlos Eduardo Borba

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, izarissardo@gmail.com

RESUMO

O efluente de cervejaria possui poluentes que podem apresentar riscos ecológicos, sendo necessário realizar um tratamento adequado antes do descarte, e a eletrocoagulação (EC) pode ser uma técnica adequada a este fim. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar o tratamento de efluente de cervejaria por EC, avaliado a partir da redução da matéria orgânica e toxicidade presente neste efluente. Para isso, foi realizada a caracterização do efluente e em seguida foi proposto um planejamento experimental fatorial completo 3^3 , variando o tempo de eletrólise, a densidade de corrente elétrica e o pH inicial. Foram obtidas as superfícies de resposta para a remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e de carbono orgânico dissolvido (COD) e determinou-se a melhor condição de tratamento para os valores de pH, densidade de corrente elétrica aplicados, e estes parâmetros foram utilizados no teste cinético. A avaliação da toxicidade foi realizada empregando larvas de *Artemia salina*. A melhor condição de tratamento obtida foi em pH inicial igual a 5, densidade de corrente de 50 Am^{-2} e tempo de eletrólise de 45 minutos. Nesta condição, a remoção de DQO apresentou-se em 60% e a de COD em 35%. Observou-se a partir do teste cinético que em maiores tempos de eletrólise, a remoção de matéria orgânica foi estabilizada. A avaliação da toxicidade indicou a presença de compostos tóxicos no efluente bruto e observou-se que a EC foi responsável pela redução da toxicidade do mesmo, conforme redução da mortalidade e pelos valores de concentração letal mediana (CL_{50}) de efluente. Porém, uma maior remoção de matéria orgânica do efluente poderia conferir maior redução da toxicidade do mesmo, indicando a necessidade da integração da eletrocoagulação com outro processo de tratamento ou a utilização de um processo híbrido.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrocoagulação, efluente de cervejaria, toxicidade.

INTRODUÇÃO

Atualmente, as indústrias vêm gerando quantidades elevadas de águas residuais contaminadas, os chamados efluentes líquidos. A indústria cervejeira é uma das que mais utilizam água no processo de produção (Simate *et al.*, 2012), gerando de três a dez litros de efluente por litro de cerveja produzido (Dizge *et al.*, 2018). Os compostos presentes nesse efluente podem ser potencialmente tóxicos tanto para o ser humano, quanto para o meio ambiente e a vida aquática (Simate *et al.*, 2012). A composição do efluente de cervejaria se deve aos diversos compostos e matérias-primas utilizadas na produção como açúcares, amido solúvel, etanol, ácidos graxos voláteis e sólidos suspensos (Dizge *et al.*, 2018). Além destes, o efluente possui inúmeros resíduos como bagaço de malte e cevada, que conferem ao efluente uma carga elevada de matéria orgânica (Arruda *et al.*, 2015).

Antes de realizar o descarte dos efluentes de cervejarias em corpos d'água naturais é necessário que haja um tratamento do mesmo (Aziz e Asaithambi, 2016), com o objetivo de proteger o meio ambiente, uma vez que efluentes tratados podem possuir toxicidade menor do que aqueles não tratados (Dizge *et al.*, 2018).

Entre os tratamentos empregados em efluentes de cervejaria, encontram-se os tratamentos convencionais, tais como, reatores de leito empacotado anaeróbico, floculação, coagulação, microalgas, granulação aeróbica, entre outros (Dizge *et al.*, 2018). Segundo Ghanbari e Moradi (2015), os tratamentos eletroquímicos vêm se destacando no tratamento de efluentes, uma vez que estes se mostraram versáteis, por não necessitarem de nenhum produto químico durante o tratamento e pela facilidade de operação.

A eletrocoagulação tem sido aplicada no tratamento de efluentes de indústria cervejeira (Eyvaz, 2016; Dizge *et al.*, 2018) sendo uma tecnologia alternativa aos métodos convencionais de remoção de poluentes orgânicos (Vasudevan, 2014). O processo de eletrocoagulação depende da dissolução do eletrodo anódico (Dizge *et al.*, 2018), e apresenta-se a ocorrência de coagulantes no meio reacional devido a dissolução destes íons do metal presente no eletrodo (De Pauli, 2018). Neste processo, reações de oxidação ocorrem no ânodo, e liberam Fe^{+2} ou Al^{+3} enquanto as reações de redução acontecem no cátodo, gerando OH^- , devido a reação eletroquímica (Dizge *et al.*, 2018; De Pauli, 2018).

Os eletrodos mais comumente empregados são os constituídos de alumínio e ferro, pois possuem baixo custo, elevada eficiência e são de fácil obtenção. Entre as vantagens da eletrocoagulação em relação aos processos convencionais de

tratamento de efluentes, destacam-se a fácil operação, uso de equipamentos simples, baixo custo e menor produção de lodo. (Dizge *et al.*, 2018).

A avaliação da eficiência do tratamento do efluente pode ser realizada a partir da análise de parâmetros como demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (COD). Mesmo quando há uma alta eficiência de remoção de poluentes, existe a possibilidade de haver toxicidade remanescente, que deve ser avaliada anteriormente ao descarte do efluente tratado. Os testes de toxicidade possuem como característica o tempo de exposição, o modo de ação e a resposta do efeito. Entre os indicadores de toxicidades comumente empregados, encontram-se microcrustáceos de água salgada, que não exigem técnicas assépticas e possuem baixo custo (Palácio *et al.*, 2012).

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica pelo processo da eletrocoagulação e consequentemente avaliar a toxicidade do efluente de cervejaria bruto e tratado.

METODOLOGIA

Coleta e preservação do efluente

Foram coletados 150 litros de efluente de cervejaria de uma indústria cervejeira do Oeste do Paraná. As amostras foram refrigeradas a 4°C e preservadas conforme metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 2005).

Preparo das soluções

Os reagentes utilizados e as soluções preparadas foram acondicionadas segundo o Standard Methods (APHA, 2005). Para a utilização nas análises de DQO foram preparadas as soluções Oxidantes e de Catálise. Para a solução oxidante, em um balão volumétrico de 1 L, foram dissolvidos 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, seco a 100°C e 33,3 g de $HgSO_4$ em 500 mL de água destilada e então foi adicionado 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Foi aguardado esfriar e então, completado o volume do balão volumétrico. Já para a solução de catálise, foram dissolvidos em um balão volumétrico de 1 L, 10 g de Ag_2SO_4 em 1 L de H_2SO_4 concentrado.

Realizou-se o a avaliação da toxicidade do efluente sobre a *Artemia salina* de acordo com a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982). Primeiramente, preparou-se uma solução nutriente (solução de Meyer). Em um balão volumétrico de 1 litro foram adicionados 23 g de cloreto de sódio, 11 g de cloreto de magnésio hexahidratado, 4 g de sulfato de sódio, 13 g de cloreto de cálcio dihidratado e 0,7 g de cloreto de potássio e então o volume do balão foi completado com água destilada.

Caracterização do efluente

Foram medidos os parâmetros pH e condutividade elétrica utilizando um medidor multiparâmetros (Hanna, modelo HI 9828). O Carbono orgânico total dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foram medidos em um analisador de COT (Shimadzu, modelo TOC-L) equipado com um amostrador OCT-L e uma unidade de medição de nitrogênio total. O carbono orgânico dissolvido foi determinado pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

De acordo com a metodologia descrita pelo Standard Methods (APHA, 2005), foi determinada a DQO (pelo método de refluxo fechado) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi determinada pelo método respirométrico. A turbidez foi determinada empregando um turbidímetro (Tecnal, modelo TB 1000) com medição na faixa de 0 a 1000 NTU e a análise de cor foi realizada pelo método Pt-Co, baseado em uma curva de calibração, sendo medida em espectrofotômetro a 455 nm. Os sólidos totais, fixos e voláteis foram determinados de acordo com Standard Methods (APHA, 2005).

Tratamento do efluente por eletrocoagulação

Antes da realização de cada experimento de eletrocoagulação, o pH inicial do efluente foi ajustado para 3, 4 ou 5. Para aumentar o pH do efluente foi adicionado NaOH (6N) a este e para a redução deste parâmetro, foi adicionado uma solução de H_2SO_4 (50%) previamente preparada. O ajuste de pH foi realizado controlando-se a quantidade adicionada das soluções ao efluente com o auxílio de um pHmetro.

O tratamento por eletrocoagulação foi realizado utilizando um reator eletrolítico com volume útil de 1 litro de efluente, constituído de um sistema de eletrodos e de um recipiente de vidro. O sistema de eletrodos foi montado com seis placas de ferro, paralelas e equidistantes em 2 cm, e este foi inserido em um recipiente de vidro com dimensões de 12 x 12 x 10 cm. As placas de ferro utilizadas possuem dimensões de 10 cm de largura, 15 cm de altura e espessura de 2 mm, totalizando uma área efetiva de 300 cm².

O sistema de eletrodos foi conectado a uma fonte de corrente contínua de modelo Instrutemp DC Power Supply – FA 1030, com intensidade de corrente máxima de 10 A e máxima tensão de 30 V. O conteúdo do reator foi mantido sob agitação magnética constante e moderada. A configuração experimental do reator de EC pode ser observada na Figura 1.

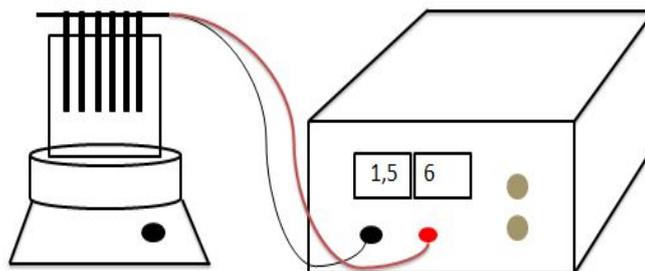


Figura 1. Esquema do processo de eletrocoagulação. Fonte: Autores do trabalho.

Durante o processo de eletrocoagulação, a eficiência pode reduzir devido à passivação dos eletrodos (Eyvaz, 2016). Para evitar esse fenômeno foi feita a inversão da polaridade a cada quinze minutos. Além disso, foi adicionado 0,3 gramas de cloreto de sódio (NaCl) ao efluente em cada experimento com objetivo de aumentar a condutividade do mesmo durante o processo, sendo esta quantidade determinada por testes preliminares.

Para encontrar as melhores condições de operação para a EC, a partir do Software Statistica®, um planejamento experimental fatorial completo de 3³ (27 experimentos) foi proposto, variando-se o tempo de eletrólise (15, 30 e 45 minutos), a densidade de corrente elétrica (16,66, 33,33 e 50 Am⁻²) e o pH inicial (3, 4 e 5). Os valores utilizados foram determinados a partir de testes preliminares variando estes parâmetros.

Teste Cinético

De acordo com a melhor condição de tratamento obtida a partir do planejamento experimental, para os parâmetros de pH inicial e densidade de corrente elétrica, foi realizado o teste cinético. Para tanto, realizaram-se experimentos de EC empregando densidade de corrente de 50 Am⁻², pH inicial do efluente ajustado para 5, variando-se os tempos de tratamento em 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, com objetivo de avaliar a influência do tempo de eletrólise no tratamento do efluente. Após, foram realizadas as análises de DQO e COD destas amostras, para observar a remoção de matéria orgânica.

Bioensaio de Toxicidade

Foi realizado o bioensaio de toxicidade nas amostras do teste cinético para avaliar a presença de possíveis compostos tóxicos, o que ocasiona toxicidade residual. Para a realização deste teste, o bioindicador utilizado foi o microcrustáceo *Artemia salina*. Foi utilizada como base a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982), que descreve as etapas necessárias para a realização do teste.

Inicialmente, os cistos de *Artemia salina* foram eclodidos em uma solução nutritiva previamente preparada, pelo período de 48 horas. O efluente não tratado e as amostras do teste cinético foram diluídos com esta mesma solução nutritiva nas proporções de 20, 40, 60, 80 e 100% e para cada amostra, o teste foi realizado em triplicata. Aos tubos de ensaio contendo 5 mL das soluções diluídas foram adicionadas 10 larvas de *Artemia salina*. Os tubos foram mantidos na presença de luz e em ambiente com ausência de contaminantes pelo período de 24 horas. Após este período, foi realizada a contagem de larvas mortas em cada tubo e estimou-se a medida de CL₅₀, sendo este o indicador de letalidade que representa a concentração de amostra que é capaz de matar 50% dos indivíduos de uma população (Palácio *et al.*, 2012). O valor de CL₅₀ de cada amostra foi determinado pelo software Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5, de acordo com a metodologia descrita por Hamilton *et al.* (1977).

RESULTADOS

Caracterização do efluente de cervejaria

A avaliação do pH e da condutividade elétrica forneceram os valores de 4,84 ($\pm 3\%$) e 740 ($\pm 7\%$) $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente. A concentração de DQO observada foi de 6900 ($\pm 8\%$) mgL^{-1} e de DBO de 982 ($\pm 4\%$) mgL^{-1} . As concentrações de carbono total dissolvido, carbono inorgânico dissolvido e nitrogênio total obtidas foram respectivamente, 2295 ($\pm 1\%$) mgL^{-1} , 15 ($\pm 1\%$) mgL^{-1} e 88 ($\pm 1\%$) mgL^{-1} .

Desta forma, a concentração de carbono orgânico dissolvido obtida foi de 2280 ($\pm 1\%$) mgL^{-1} . A turbidez do efluente foi de 990 ($\pm 3\%$) UNT e a cor determinada, 4960 ($\pm 6\%$) Pt-Co. Os sólidos suspensos totais, fixos e voláteis apresentaram concentração de 478 ($\pm 2\%$) mgL^{-1} , 52 ($\pm 2\%$) mgL^{-1} , 426 ($\pm 2\%$) mgL^{-1} .

Segundo Dizge *et al.* (2018), o pH do efluente utilizado possui grande influência sobre o processo de eletrocoagulação, e destaca que em pH elevado a remoção de cor e DQO é reduzida. Além disso, durante a caracterização do efluente de cervejaria, Dizge *et al.* (2018) reportou que a concentração de DQO deste foi na ordem de 6840 mgL^{-1} , valor próximo ao encontrado neste trabalho. Tejedor-Sanz *et al.* (2017) observaram que a cor do efluente de cervejaria estudado em seu trabalho apresentou concentração de 4180 Pt-Co. Tanto Tejedor-Sanz *et al.* (2017) quanto Dizge *et al.* (2018) reportaram que pH do efluente não tratado apresentou-se na ordem de 7, enquanto que o pH observado foi de 4,84, e esta diferença pode estar relacionada com algum parâmetro de processo das indústrias cervejeiras onde foram coletados os efluentes dos diferentes trabalhos.

Teste cinético

O teste foi aplicado com a densidade de corrente (50 Am^{-2}) e pH inicial igual a 5, sendo esta a melhor condição de tratamento obtida pelo planejamento experimental. Deste modo, ao realizar as análises de DQO e COD destas amostras, foram obtidos os perfis de remoção de matéria orgânica apresentados na Figura 2. Observa-se que a remoção de DQO com o passar do tempo foi mais expressiva do que a remoção de COD, e que em 90 minutos essa remoção foi de aproximadamente 60%.

Para o COD, a maior remoção encontrada foi próxima de 40% e no tempo de tratamento de 120 minutos, após isso, observa-se que o tempo de eletrólise não possui efeitos significativos sobre o tratamento, uma vez que a porcentagem de remoção de matéria orgânica foi estabilizada. Comportamento semelhante foi encontrado por Eyvaz (2016), que ao analisar a influência do tempo de eletrólise do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente de cervejaria, observou que a taxa de remoção de DQO foi aumentada até um determinado tempo, e após este tempo, ela foi estabilizada. Segundo o autor, isso pode ocorrer devido à passivação anódica (dos eletrodos) ou polarização catódica, dois fenômenos que reduzem a eficiência da eletrocoagulação.

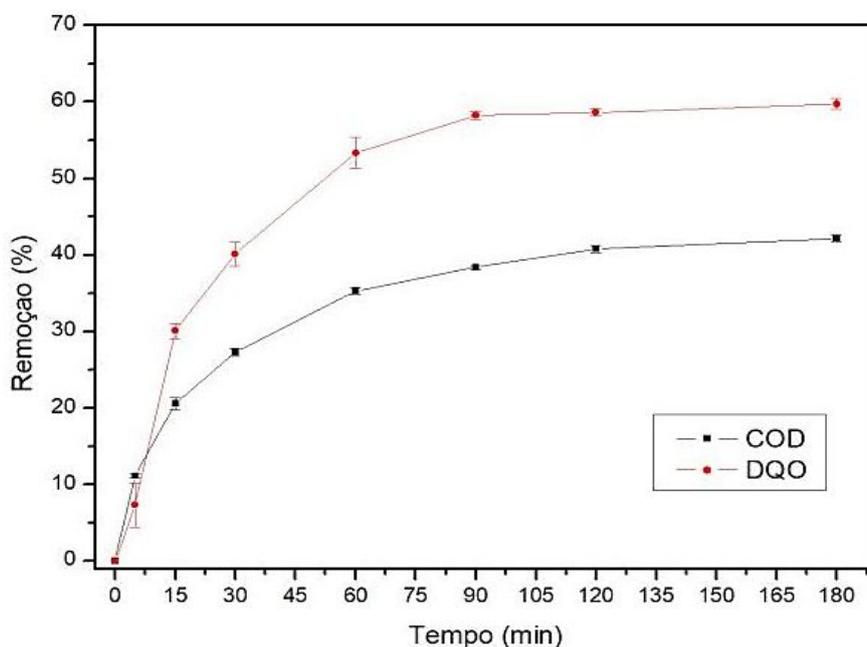


Figura 2. Perfil da remoção de matéria orgânica no teste cinético avaliado pelos parâmetros de DQO e COD.
Fonte: Autores do Trabalho.

Bioensaio de toxicidade

Os dados de mortalidade de *Artemia salina* para cada diluição são apresentados na Tabela 4 juntamente com os valores de concentração letal mediana (CL₅₀) para cada tempo de eletrólise empregado, em seus respectivos intervalos de confiança (95%). Ao utilizar a CL₅₀ como indicador, é possível de se obter uma resposta possível de ser extrapolada para uma população (Palácio *et al.*, 2012). Nos tempos de eletrólise em que se observou a mortalidade do bioindicador superior a 50% da população, não foi possível avaliar a concentração letal mediana (CL₅₀), sendo representados, na Tabela 1, pelas iniciais NA (não avaliado).

Observa-se a partir da Tabela 1 que não houve organismos vivos no efluente bruto, o que evidencia sua toxicidade. Além disso, com o aumento do tempo de eletrólise, o efeito tóxico do efluente foi reduzido, e a concentração letal mediana foi aumentada. No entanto, observa-se que existe toxicidade residual no efluente de cervejaria tratado, avalia-se a necessidade do emprego de um tratamento posterior à eletrocoagulação para minimizar ou solucionar este problema. Outra possibilidade é a utilização de um processo híbrido para obtenção de resultados mais expressivos. É interessante que estes tratamentos posteriores removam a matéria orgânica residual do efluente de cervejaria, uma vez que esta pode ser responsável pelos efeitos letais observados nos organismos vivos (De Pauli *et al.*, 2017).

Tabela 1. Toxicidade do efluente de cervejaria tratado por eletrocoagulação nos diferentes tempos de eletrólise e diluições empregadas avaliada ao usar *Artemia salina* como bioindicador. Fonte: Autores do Trabalho.

Tempo (min)	Frações de efluente (% V/V)					CL ₅₀ (% V/V)	Intervalo de confiança (95%)
	20	40	60	80	100		
0	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
5	27/30	27/30	28/30	28/30	30/30	NA	NA
15	4/30	18/30	18/30	28/30	30/30	39	33-45
30	4/30	11/30	14/30	27/30	30/30	49	42-58
60	0/30	13/30	13/30	19/30	30/30	52	46-58
90	0/30	6/30	15/30	27/30	30/30	54	48-59
120	0/30	3/30	11/30	14/30	30/30	66	60-72
180	0/30	3/30	12/30	14/30	28/30	68	62-76

CONCLUSÃO

O processo de eletrocoagulação apresentou-se eficiente na remoção de matéria orgânica de efluente de cervejaria. A melhor condição de tratamento obtida pelo planejamento experimental foi a combinação do tempo de eletrólise de 45 minutos, densidade de corrente de 50 Am⁻² e pH inicial igual a 5. Nesta condição observam-se remoções de DQO e COD do efluente de 60% e 35%, respectivamente. Os experimentos cinéticos mostraram que conforme o tempo de eletrólise é aumentado, a remoção de matéria orgânica é estabilizada, indicando que nas condições experimentais empregadas, não são necessários elevados tempos de tratamento. O teste de toxicidade demonstrou que o efluente bruto possui caráter tóxico, observado a partir da mortalidade das larvas de *Artemia salina* e pelo valor da CL₅₀. Observou-se também que com a realização da eletrocoagulação a toxicidade do efluente foi reduzida, e que o tempo de eletrólise é um parâmetro que influencia nessa redução. No entanto, observa-se que a remoção da matéria orgânica residual do efluente tratado pode conferir uma redução mais considerável na toxicidade do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: APHA, p. 1220. 2005.
2. Arruda, C. S. C.; Ortiz, I. G.; Pacheco, R. P.; Bueno, R. F. Pós-tratamento de efluente cervejeiro com coagulantes naturais. *InterfacEHS – Saúde, Meio ambiente e Sustentabilidade*, v. 10, 2015.
3. Aziz, A. R. A.; Asaithambi, P. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 99, p. 227-235, 2016.
4. De Pauli, A. R., Espinoza-Quinõnes, F. R., Dall' Oglio, I. C., Trigueiros, D. E. G., Módenes, A. N., Ribeiro, C., Borba, F. H., Kroumov, A. D. New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 5448-5459, 2017.
5. De Pauli, A.R. *Tratamento em duas fases na purificação de efluentes de lixiviados pela integração dos processos de eletrocoagulação e oxidação biológica*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2018.



6. Dizge, N.; Akarsu, C.; Ozay, Y.; Gulsen, H. E.; Adiguzel, S. K.; Mazmanci, M. A. Sono-assisted electrocoagulation and crossflow membrane processes for brewery wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 21, p. 52-60, 2018.
7. Eyvaz, M. Treatment of Brewery Wastewater with Electrocoagulation: Improving the Process Performance by Using Alternating Pulse Current. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, p. 4988 – 5008, 2016.
8. Ghanbari, F.; Moradi, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 499-506, 2015.
9. Hamilton, M. A.; Russo, R. C.; Thurston R.V. Trimmed Spearman-Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environmental Science Technology*, v. 11, p. 714–719, 1977.
10. Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnam, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; Mclaughlin, J. L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Med.*, v.45, p. 35- 34, 1982.
11. Palácio, S. M.; Nogueira, D. A.; Manenti, D. R.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quinõnes, F. R.; Borba, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. *Engevista*, v. 14, n. 2, p. 127-134, 2012.
12. Simate, G. S.; Iyuke, S. E.; Ndlovu, S.; Heydenrych, M. The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes. *Water Research*, v. 46, p. 1185-1197, 2012.
13. Tejedor-Sanz, S.; Ortiz, J. M.; Esteve-Núñez, A.; Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 330, p. 1068-1074, 2017.
14. Vasudevan, S. An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 2, p. 53-57, 2014.