UNIVERSIDADE DE PASSSO FUNDO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Vanessa	Maria	Carpes
---------	-------	--------

Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçãs

Passo Fundo 2017

Vanessa Maria Carpes (Química – LP)

Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçãs

Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos Orientador: Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier Coorientador: Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião Linha de pesquisa: Processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos e ingredientes

Passo Fundo

2017

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINAVETERINÁRIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maças

Elaborada por Vanessa Maria Carpes

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora

Marcelo Hemkemeier, Dr., UPF (Orientador/Presidente)

Vandré Barbosa Brião, (Coorientador) Dr., UPF

Jeferson Steffanello Piccin, Dr., UPF

Aline Dettmer, Dra., UPI

Passo Fundo, RS, Brasil 2017

CIP – Catalogação na Publicação

C297s Carpes, Vanessa Maria

Sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçãs / Vanessa Maria Carpes. — 2017.

125 f.: il. color.; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier. Coorientador: Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Passo Fundo, 2017.

1. Maçã - Cultivo. 2. Água - Purificação. 3. Tratamento eletrolítico. 4. Frutas. I. Hemkemeier, Marcelo, orientador. II. Brião, Vandré Barbosa, coorientador. III. Título.

CDU: 634.11

Catalogação: Bibliotecária Jucelei Rodrigues Domingues - CRB 10/1569



AGRADECIMENTOS

A Deus pelo presente da vida, por sua infinita misericórdia e amor.

À minha família por todo amor incondicional, apoio, paciência e compreensão em cada momento desta trajetória. Com certeza vocês foram fundamentais para que eu prosseguisse com determinação. Amo vocês!

Aos meus amigos, pelo incentivo, pelas palavras de encorajamento e pela compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier, pela confiança, paciência, incentivo, ensinamentos e por ser um exemplo de profissional ético e competente. Agradeço pela realização das coletas das amostras de água na indústria de processamento de maçãs.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião, pela colaboração, ensinamentos e por ser um exemplo de profissional íntegro e coerente.

À querida acadêmica e bolsista do Curso de Engenharia Química (UPF), Verônica Gamba, pelo auxílio nas atividades diárias de laboratório, pela sua dedicação, responsabilidade e por seu companheirismo em todos os momentos.

Ao acadêmico e bolsista do Curso de Engenharia Ambiental (UPF), Augusto Hemkemeier, pelo auxílio na operação do equipamento de filtração submersa, pelas conversas e bom humor que alegravam os dias no laboratório.

Ao acadêmico e bolsista do Curso de Engenharia Química (UPF), Igor Marafon Rodegheri, pelo auxílio nas primeiras atividades de laboratório.

Aos funcionários do Laboratório de Aulas Práticas e Laboratório de Operações Unitárias (UPF), João Barcelos e Clarice Alves, pela companhia diária nos laboratórios, pela amizade, pelas inúmeras risadas, momentos de descontração e palavras de motivação.

À funcionária do Laboratório de Engenharia Ambiental (UPF), Marilda Ferreira dos Santos, pelos ensinamentos e assistência na análise microbiológica, pela amizade, companheirismo e carinho de sempre.

À funcionária do Laboratório NUTRI-ALI (UPF), Adriana Barlette, pela operação do equipamento liofilizador.

Ao funcionário do Curso de Engenharia Mecânica (UPF), André Hagen, pelo auxílio na utilização do botijão criogênico.

Ao funcionário do Laboratório de Metalografía (UPF), Luiz da Silva, pela realização da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Às minhas queridas amigas e colegas de mestrado, as "Histereses": Ana Paula Bianchi, Josemere Both, Kelly Pelc, Nathanyelle Aquino e Patrícia Costa, por todo carinho e apoio, por partilharem conhecimentos, por estarem sempre presentes (física ou virtualmente) nos momentos de alegria e angústia, e por acreditarem que tudo dará certo. Amo vocês "Histereses"!

Ao meu colega de mestrado, Alessandro Sbeghen, pela parceria e amizade, pela ajuda nas "gambiarras" da montagem dos aparatos experimentais, pelos ensinamentos e palavras de incentivo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À indústria de processamento de maçãs, pela disponibilidade para a realização das coletas das amostras de água utilizadas na presente pesquisa.

À Universidade de Passo Fundo pelo incentivo à pesquisa e oportunidade de aprendizagem.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos e orientações para a construção do conhecimento científico.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

"Todos os dias quando acordo Não tenho mais o tempo que passou Mas tenho muito tempo Temos todo o tempo do mundo Todos os dias antes de dormir Lembro e esqueço como foi o dia Sempre em frente Não temos tempo a perder".

Renato Russo

RESUMO

As indústrias da cadeia produtiva de maçãs (packing house) utilizam altas vazões de água com qualidade potável nas calhas para o transporte e higienização das maçãs, a qual é continuamente contaminada com fungos, cor, turbidez e matéria orgânica. O sistema de filtração tradicionalmente empregado para o tratamento da água, não é capaz de aumentar seu ciclo de vida útil no processo da indústria de processamento de maçãs, havendo a necessidade do descarte da água. Dessa forma, a implantação de um sistema de tratamento de água eficiente, durante o processo industrial, poderá proporcionar uma redução nas vazões de captação e lançamento, minimizando os impactos ambientais e os custos. A eletrólise, dentre os físico-químicos, apresenta vantagens quando comparados aos tratamentos convencionais. Contudo, isolado esse tratamento apresenta limitações na constituição de agregados na forma de micropartículas, tornando difícil a separação destes por processos tradicionais. Nesse sentido, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM), por se tratarem de sistemas físicos que separam com facilidade os flocos formados na eletrólise. Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo ampliar o ciclo de vida útil da água na indústria de processamento de maçãs com a aplicação do sistema híbrido eletrólise/microfiltração. A metodologia compreendeu o desenvolvimento do sistema híbrido de eletrólise/microfiltração, através da aplicação de tratamento eletrolítico de eletrocoagulação, com eletrodo cátodo de aço carbono e ânodo de alumínio, em processo de batelada (Etapa 1) e contínuo (Etapa 2), a seguir, processo de separação por membrana de microfiltração (Etapa 3), com variação de pressão (0,1 bar e 0,4 bar) e tratamento eletrolítico de eletroxidação (EO) (Etapa 4), com eletrodo cátodo de aço carbono e ânodo de óxido rutênio. A melhor condição de remoção dos poluentes Matéria Orgânica (MO), Demanda Química de Oxigênio (DOO), Sólidos Suspensos Totais (SST), turbidez, cor e fungos, obtida na Etapa 1 foram tempo de detenção hidráulica (TDH) = 40 minutos, agitação do sistema = 40 rpm, densidade de corrente (DC) = 20 A/m², pH de 8,00 e temperatura de 10 °C, que permitiram o desenvolvimento da Etapa 2. Na Etapa 3, os ensaios realizados no sistema combinado REC e PSM apresentaram média de remoções de MO de 54,0%, DQO de 72,0%, SST 83,0%, turbidez e cor de 92%, e fungos 100,0%, em ambas as pressões. A combinação REC + PSM + EO melhorou a eficiência de remoção desses poluentes. A combinação do sistema híbrido REC + PSM + EO, mostrou-se ser uma promissora alternativa para ampliação do ciclo de vida útil da água na indústria de processamento de maçãs.

Palavras chaves: Frutas. Tratamento de água. Tratamento eletrolítico.

ABSTRACT

The industries of the productive chain of apples (packing house) use high potable water flows into the gutters for transporting and cleaning, which is continually contaminated with fungi and organic matter, changing the color and turbidity too. The filtration system traditionally used at water treatment is not capable of increasing his life cycle in the process of apples processing industry, being necessary water discarding. Therefore, the implementation of an efficient water treatment system during the industrial process, provides a reduction in the uptake and release flows, minimizing environmental impacts and costs. Electrolysis, among the physico-chemical, presents advantages when compared to conventional treatments. Nevertheless, this treatment alone has limitations on the formation of aggregates in the form of microparticles, making it difficult to separate them by traditional processes. That sense the highlights are the membrane separation processes, because they are physical systems that separate easily flakes formed in electrolysis. Based on the above, this study aims to extend the life cycle of water in the industries apples processing with the application of electrolysis hybrid system / microfiltration. The methodology comprises the development of a hybrid system of electrolysis and membranes, through the electrolytic treatment application electrocoagulation with carbon steel cathode electrode and an aluminum anode in a batch process (Stage 1) and continuous (Stage 2), then separation process microfiltration membrane (MSP) (Stage 3) and electrolytic treatment electrooxidation (OE) (Stage 4), carbon steel cathode and anode electrode ruthenium oxide. The best condition for the removal of pollutants from Organic Matter (OM), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Suspended Solids (TSS), turbidity, color and fungi obtained in Stage 1 were hydraulic detention time (HDT) = 40 minutes, system agitation = 40 rpm, current density (CD) = 20 A/m2, pH 8,00 and temperature of 10 °C, which allowed for the development of Stage 2. In Stage 3, the tests performed on the combined Continuous Electrolytic Reactor (CER) and MSP presented mean MO removals of 54%, COD of 72%, SST 83%, turbidity and color of 92%, and fungi 100%, at both pressures. The combination CER + MSP + OE improved the removal efficiency of these pollutants. The combination of the CER + MSP + OE hybrid system proved to be a promising alternative for extending the water life cycle in the apples processing industry.

Keywords: Fruits. Water treatment. Electrolytic treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática do sistema de eletrocoagulação	30
Figura 2 – Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH	33
Figura 3 – Princípio geral da oxidação direta e oxidação indireta	35
Figura 4 – Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por mer	nbrana
	38
Figura 5 - Representação esquemática dos sistemas avaliados no estudo de Sari e C	hellam
(2013)	42
Figura 6 – Fluxograma de desenvolvimento da pesquisa	46
Figura 7 – Representação esquemática do aparato experimental de EC	50
Figura 8 – Representação esquemática do aparato experimental do RCE	52
Figura 9 – Diagrama esquemático do equipamento de filtração submersa	53
Figura 10 - Representações gráficas de interação para remoção de MO, turbidez, cor e	DQO
na água de processamento de maçãs	62
Figura 11 - Representação gráfica de interação de remoção de DQO, turbidez e cor n	a água
de processamento de maçãs	65
Figura 12 – Representação gráfica de interação de remoção SST na água de processame	ento de
maçãs	66
Figura 13 - Representação gráfica de interação da remoção de fungos na ág	ua de
processamento de maçãs	67
Figura 14 – Comparação visual das amostras de água	72
Figura 15 – Fluxos permeados da membrana de MF em diferentes pressões	73
Figura 16 – Micrografias da membrana de MF.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2 ²	49
Tabela 2 – Níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2 ³	50
Tabela 3 – Características das amostras de água de processamento de maçãs	58
Tabela 4 – Matriz do Planejamento Fatorial 2 ² – Eficiência de remoção dos poluentes a	na água
de processamento de maçãs	61
Tabela 5 – Matriz do Planejamento Fatorial 2 ³ – Eficiência de remoção dos poluentes	na água
de processamento de maçãs	64
Tabela 6 – Eficiência de remoção dos poluentes no RCE	69
Tabela 7 – Resultados análise de alumínio residual nas amostras brutas e tratadas no RO	CE 70
Tabela 8 – Eficiência de remoção dos poluentes no sistema combinado REC e PSM	71
Tabela 9 – Eficiência de remoção dos poluentes no sistema combinado REC + PSM + I	EO 77
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, tur	bidez e
cor na água de processamento de maçãs	123
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, tur	bidez e
cor na água de processamento de maçãs	124
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção de fungos	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Estudos referentes à aplicação de sistemas híbridos para o trata	mento e
desinfecção de água e águas residuárias	40
Quadro 2 – Coletas de água na indústria de processamento de maçãs	47
Quadro 3 – Metodologia utilizada para as análises.	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	PROCESSO ELETROLÍTICO – ELETRÓLISE	. 29
2.1.1	Eletrocoagulação (EC)	. 30
2.1.2	Eletroxidação (EO)	. 34
2.2	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	. 36
2.2.1	Microfiltração (MF)	. 38
2.3	SISTEMAS HÍBRIDOS	. 39
3	MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1	COLETA DE AMOSTRAS	. 46
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	. 48
3.3	CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	. 48
3.4.1	Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC)	, 49
3.4.2	Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE)	. 51
3.4.3	Etapa 3: Processo de Separação por Membrana (PSM) de microfiltração (MF)	. 52
3.4.4	Etapa 4: Tratamento eletrolítico de eletroxidação (EO)	. 54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	. 57
4.2	ETAPA 1: TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE ELETROCOAGULAÇÃ	ÃC
(EC)		5 9
4.3	ETAPA 2: TRATAMENTO REATOR CONTÍNUO ELETROLÍTICO (RCE).	. 68
	ETAPA 3: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)	
	ROFILTRAÇÃO (MF)	
	ETAPA 4: TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE ELETROXIDAÇÃO (EO).	
5	CONCLUSÃO	7 9
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	
REF	TERÊNCIAS	81
	ÈNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO	
APÊ	ÈNDICE B1	23

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva das indústrias de maçãs é formada pela indústria de insumos, produção agrícola, unidades de armazenamento (câmaras frias), classificação, processamento, embalagem das frutas, distribuição e a comercialização (BITTENCOURT et al., 2011; BNDES, 2010; CRUZ et al., 2009). As unidades de armazenagem e processamento (*packing house*) recebem os *bins* (caixas devidamente identificadas para rastreabilidade) com as frutas colhidas. Os *bins* são submersos em tanques de água com volumes que variam dependendo do tamanho da produção de cada empresa. As maçãs são transportadas em esteiras por correntes de água e não precisam ser manuseadas frequentemente, evitando assim possíveis deformações (KIST et al., 2015). Durante o processo, as maçãs passam por um equipamento de classificação pelos seus atributos e são encaminhadas a um tanque final com água, onde novamente são acondicionadas em *bins*. Os *bins* são destinados ao processo de embalagens e/ou para as câmaras frias, e na sequência as maçãs são destinadas à comercialização.

As indústrias de maçãs realizam o descarte da água de processo por meio de análise do aspecto visual, causado por interferências como presença de cor, aumento da turbidez e elevada presença de sólidos. A deterioração da qualidade da água reduz o ciclo de vida útil no processo e compromete a qualidade das maçãs, pois a água se torna um veículo de contaminação fúngica (ANTONIOLLI, 2012; BRASIL, 1997; GIRARDI, 2002; KOVALESKI; RIBERIRO, 2002; SANHUEZA, 1991).

Para minimizar os efeitos negativos do aspecto da água no decorrer dos processos, algumas indústrias de processamento de maçãs adotam sistemas de filtração e de desinfecção, usando cloro ativo. Contudo, esses sistemas de filtração são ineficientes para a remoção de material coloidal e de matéria orgânica natural (CHENG et al., 2003; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SÄRKKÄ; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2015; WANG et al., 2016; WENG et al., 2006; XIAO et al., 2014). Nesse sentido, os tratamentos eletroquímicos, como eletrocoagulação (EC) e eletroxidação (EO) apresentam vantagens quando comparados a tratamentos convencionais, pois utilizam equipamentos compactos e de fácil operação, reduzem o uso de produtos químicos adicionados, possuem rápida separação dos flocos e baixa produção de lodo (CAN, 2014; FENG et al., 2004; GARCÍA-MONTOYA et al. 2015; GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2013; HENQUÍN et al., 2013; JEONG; KIM; YOON, 2009; LIU et al., 2015; MOOK, AROUA; ISSABAYEVA, 2014; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; ZHU et al., 2015).

Contudo, esse tratamento isolado apresenta limitações na constituição de agregados na forma de micropartículas, tornando difícil a separação destes por processos tradicionais de sedimentação, centrifugação, filtração e flotação (CHEN, 2004; JIN; GONG; WANG, 2015; LI et al., 2005; LIU et al. 2011; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012).

Nessa perspectiva, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM) que são sistemas físicos que separam com facilidade os flocos formados na eletrólise. (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; GAMAGE; CHELLAM, 2011; MEHRPARVAR; RAHIMPOUR; JAHANSHAHI, 2014; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012; YANG et al., 2015).

Diante dessas metodologias utilizadas para o tratamento de água, torna-se atraente o desenvolvimento de sistemas híbridos de tratamento, que minimizem essas limitações de aplicação isolada de cada processo e o uso de produtos químicos para a desinfecção.

O desenvolvimento de sistemas híbridos já são objetos de estudo em pesquisas para o tratamento de água e efluentes, visando a remoção de substâncias orgânicas, inorgânicas e microrganismos. Como exemplo destes processos envolvendo os PSM tem-se a coagulação-microfiltração (JIN; GONG; WANG, 2015; KIMURA et al., 2015; LEIKNES; ØDEGAARD; MYKLEBUST, 2004; XIAO et al., 2014; ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005), coagulação-ultrafiltração (LIU et al., 2011; XU et al., 2015; XU; GAO, 2012), eletrocoagulação-microfiltração (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; BEN-SASSON; LIN; ADIN, 2011; GAMAGE; CHELLAM, 2011; MÓLGORA et al., 2013), eletrocoagulação-ultrafiltração (BEN-SASSON; LIN; ADIN, 2011; CHEN; DENG, 2012; HAN et al., 2015; TANNERU; CHELLAM, 2012), eletroflotação-microfiltração (GAMAGE; RIMER; CHELLAM, 2012), oxidação eletroquímica-osmose (LIU et al., 2015) entre outros.

Os resultados referentes a esses estudos têm implicações significativas quanto à remoção de poluentes, que também podem ser encontrados na água de processamento de maçãs. No entanto, observa-se a necessidade de explorar a pesquisa para o desenvolvimento de sistemas híbridos de eletrólise e microfiltração, em razão de que não há o conhecimento de que o comportamento dos poluentes da água de processamento de maçãs segue o mesmo citado nas pesquisas publicadas, bem como, visando estabelecer a sustentabilidade hídrica desta área.

O presente trabalho está inserido na linha de pesquisa: Processos Biotecnológicos e Não Convencionais na Produção de Alimentos e Ingredientes — PROJETO 2: Desenvolvimento de produtos e processos para a indústria de alimentos utilizando novos conceitos e/ou novos insumos, distintos dos tradicionais, do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA).

E vem ao encontro com as pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Operações Unitárias, da Universidade de Passo Fundo, na área de sistemas híbridos, que contemplam o estudo de associação de processos como coagulação e membranas, eletrocoagulação e membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) para o tratamento de efluente sanitário.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é ampliar o ciclo de vida útil da água de processamento de maçãs (*packing house*), através do desenvolvimento de um sistema híbrido para o tratamento de água, associando eletrólise e microfiltração. Para tal foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- a) caracterizar a qualidade da água de processo quanto a parâmetros físico-químicos e microbiológicos;
- **b**) estudar a influência da densidade de corrente (DC), da temperatura e do pH inicial para o tratamento eletrolítico de eletrocoagulação (EC), quanto à remoção dos poluentes em batelada e contínuo;
- c) observar a influência da pressão operacional no processo de separação por membrana (PSM), quanto à remoção dos poluentes;
- d) estudar a influência da densidade de corrente (DC) para o tratamento eletrolítico de eletroxidação (EO), como etapa final do sistema híbrido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO ELETROLÍTICO – ELETRÓLISE

A eletrólise é o processo de indução de reações químicas de oxidação e redução não espontâneas, pela passagem de corrente elétrica através de eletrodos condutores imersos em sais fundidos (eletrólise ígnea) ou em soluções eletrolíticas (eletrólise aquosa) (CHEN, 2004; HARRIS, 2005; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; SOPAJ et al., 2015).

A corrente elétrica empregada na eletrólise proporciona a força eletromotriz necessária para provocar uma série de reações químicas, que no caso da aplicação em tratamentos de água, contribuem para a desestabilização das moléculas contaminantes, provocando sua precipitação e/ou oxidação, transformando-as em compostos biodegradáveis (BAZRAFSHAN et al., 2012; CHEN, 2004; FENG et al., 2004).

A oxidação provocada no meio pela transferência de elétrons através do ânodo pode ser feita de forma direta (eletroxidação/oxidação eletroquímica) ou indireta (eletrocoagulação/eletrofloculação), (BAZRAFSHAN et al., 2012; CAN, 2014; CHEN, 2004).

Os eletrodos utilizados devem apresentar grande resistência ao calor, aos eletrólitos presentes no meio e à passagem da corrente elétrica. Quando um eletrodo não sofre alterações na sua estrutura, mesmo sujeito a tais condições, é chamado eletrodo inerte e sua função é a simples troca de elétrons com a solução. Já o eletrodo reativo, além de transferir elétrons, participa do processo eletroquímico, sendo também modificado pela ação da corrente elétrica, formando ou recebendo íons metálicos (LI et al.; 2005; PANIZZA; CERISOLA, 2006).

Os processos eletrolíticos foram inicialmente aplicados na Inglaterra, em 1889, para tratamento de esgoto sanitário (CHEN, 2004; FORMENTINI, 2012; HEMKEMEIER, 2001; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; WIENDL, 1998). A partir daí, muitos estudos foram desenvolvidos para otimização da tecnologia eletroquímica, sendo considerado um método ambientalmente amigável por sua aplicabilidade ao tratamento e desinfecção de água e efluentes das mais diversas origens, removendo poluentes como, por exemplo, matéria orgânica (MO), cor e turbidez. Além disso, não envolvem a utilização de produtos químicos suplementares no decorrer do procedimento (BAZRAFSHAN et al., 2012; CHEN, 2004; MOLLAH et al., 2004), não há liberação de odores (FENG et al., 2004; HOLT et al., 2002; MOLLAH et al., 2004), baixa geração de lodo, tempos curtos de detenção hidráulica, simples

automatização e operação (CAN, 2014; GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2013; HENQUÍN et al., 2013; JEONG; KIM; YOON, 2009; LIU et al., 2015; MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; ZHU et al., 2015).

2.1.1 Eletrocoagulação (EC)

A EC é um processo de tratamento eletroquímico em que é aplicada uma corrente contínua entre eletrodos de metal, imersos em água e utiliza ânodos solúveis (consumíveis) feitos geralmente de ferro (Fe) ou alumínio (Al). Com a dissolução eletrolítica de íons metálicos dissolvidos, Al³⁺ e Fe²⁺, pode haver a formação de uma vasta gama de espécies de coagulantes e hidróxidos poliméricos, que desestabilizam e agregam as partículas em suspensão ou precipitam e adsorvem os contaminantes dissolvidos em água (CHEN, 2004; MOLLAH et al., 2004; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

A Figura 1 ilustra a representação esquemática do sistema de eletrocoagulação.

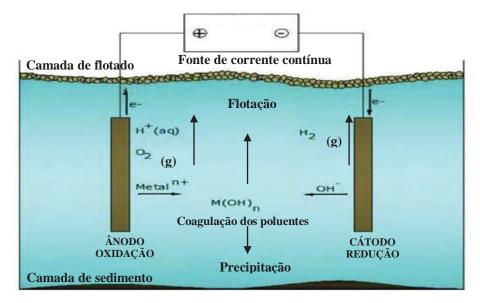


Figura 1 – Representação esquemática do sistema de eletrocoagulação

Fonte: Adaptado de El-Teweel et al. (2015).

Na EC os íons de coagulação são produzidos "in situ" e envolve três etapas sucessivas: 1ª) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do "eletrodo de sacrificio"; 2ª) a desestabilização das partículas contaminantes em suspensão e a quebra de emulsões; 3ª) agregação das fases desestabilizadas para formação de flocos (CHEN, 2004; MERZOUK; MADANI; SEKKI, 2010; MOLLAH et al., 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012). Os ânodos

de metal consumíveis ("eletrodo de sacrifício" ou eletrodo dissociável) são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do ânodo (MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004).

Em um sistema de EC o conjunto de eletrodos é geralmente ligado a uma fonte de corrente contínua externa, que aplica uma diferença de potencial para os eletrodos de metal, ocorrendo a formação de um campo elétrico entre eles (MOLLAH et al., 2004). A geração de íons metálicos ocorre no ânodo e a partir do cátodo há a liberação do gás hidrogênio (H₂). O gás hidrogênio tem o papel de auxiliar as partículas floculadas a flutuarem no tratamento de água e este processo é chamado de eletroflotação (CHEN, 2004).

Dessa forma, os íons de carga positiva (cátions) se movimentam em direção ao cátodo (eletrodo de carga negativa) e os ânions se movimentam em direção ao ânodo (eletrodo de carga positiva). Assim, os íons são neutralizados eletricamente nos eletrodos. A quantidade de metal depositado ou dissolvido é dependente da quantidade de eletricidade que passa através da solução eletrolítica (CHEN, 2004; MOLLAH et al., 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012).

Este fenômeno foi estudado por Faraday e resultou em duas leis (CHEN, 2004; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012):

a) primeira Lei de Faraday (Equação 1): "Durante uma eletrólise, a massa de uma substância libertada em qualquer um dos eletrodos, assim como a massa da substância decomposta, é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela solução."

$$m = k_1 \cdot Q \tag{1}$$

em que: m: massa de substância eletrolisada; k_1 : constante de proporcionalidade; Q: carga elétrica (Coulomb).

b) segunda Lei de Faraday (Equação 2): "Quando uma mesma quantidade de eletricidade atravessa diversos eletrólitos, as massas das espécies químicas libertadas nos eletrodos, assim como as massas das espécies químicas decompostas, são diretamente proporcionais aos seus equivalentes químicos."

$$m = k_2 \cdot E \tag{2}$$

em que: m: massa de substância (g); k₂: constante de proporcionalidade; E: equivalentegrama.

Somando as equações 1 e 2, tem-se:

$$m = K \cdot E \cdot Q \tag{3}$$

Como:

$$Q = i \cdot t \tag{4}$$

sendo: Q: carga elétrica (C); i: intensidade da corrente elétrica (A); t: tempo (s).

Resulta em:

$$m = K \cdot i \cdot t \tag{5}$$

sendo: "K" denominada Constante de Faraday equivalente a $K = \frac{1}{96500}$

Então:

$$m = \frac{1}{96500} \cdot E \cdot i \cdot t \tag{6}$$

A carga elétrica de 96.500 Coulomb recebe o nome de Faraday (F) e é definida como:

- a) a carga elétrica que produz um equivalente-grama de qualquer elemento em uma eletrólise;
- b) equivale aproximadamente a 96.500 Coulomb;
- c) equivale a carga de um mol (6,02 x 10²³ elétrons/mol) de elétrons ou de prótons.

Assim, as Leis de Faraday podem ser utilizadas para relacionar a massa do eletrodo gerada eletroliticamente que entra em solução, para uma corrente de operação e um tempo de funcionamento. Dessa forma, a massa do material do eletrodo pode ser calculada pela equação:

$$m = \frac{i.t.M}{z.F} \tag{7}$$

sendo: m: quantidade de massa do material do eletrodo dissolvida (g); i: corrente de operação (A); t: tempo de funcionamento (s); M: massa atômica do metal (g.mol⁻¹); z: número de elétrons transferidos na dissolução anódica; F: Constante de Faraday (96486 C.mol⁻¹).

Em relação aos eletrodos utilizados na EC, quando um potencial externo é aplicado, o material do anodo é oxidado e o catodo sofre reação de redução de metais elementares. Quando utilizado eletrodo de alumínio, os íons Al³⁺ em larga escala de pH são submetidos a reações espontâneas que produzem hidróxidos e/ou poli-hidróxidos correspondentes, como por exemplo, Al(H₂O)₆³⁺, Al(H₂O)₅OH²⁺ e Al(H²O)₄OH²⁺. Os produtos da hidrólise podem formar diversas formas monoméricas e poliméricas, como por exemplo, Al(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₂⁴⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺, que possuem capacidade de coagular partículas dispersas (MOLLAH, 2004).

A Figura 2 representa o diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, assumindo espécies monoméricas, em função do pH.

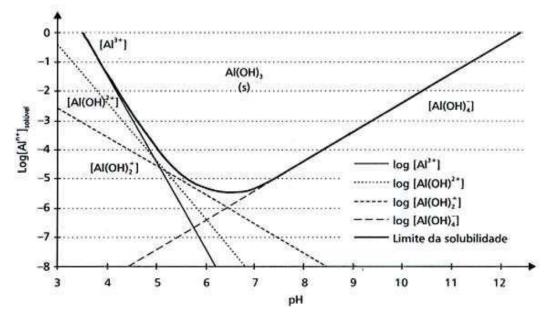


Figura 2 – Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH

Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

As reações químicas que ocorrem no ânodo de alumínio (Al) são as seguintes:

$$Al^0 - 3e^- \to Al^{3+}$$
 (8)

Em condições alcalinas:

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_{3}$$
 (9)

Em condições ácidas:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$
 (10)

Quando utilizado eletrodo de ferro, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica, de acordo com o pH, podem formar íons monoméricos $Fe(OH)_3$ e complexos hidróxi-poliméricos, como $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)^{2+}$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$ (MOLLAH, 2004).

As reações químicas que ocorrem no ânodo de ferro (Fe) são as seguintes:

$$Fe^0 - 2e^- \to Fe^{2+}$$
 (11)

Em condições alcalinas:

$$Fe^{2+} + 2 OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$$
 (12)

Em condições ácidas:

$$4 Fe^{2+} + O_2 + 2 H_2 O \rightarrow 4 Fe^{3+} + 4 OH$$
 (13)

Reação de desprendimento de oxigênio:

$$2 H_2 O - 4 e^- \rightarrow O_2 + 4 H^+$$
 (14)

E a reação química que ocorre no cátodo é:

$$2 H_2 O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 O H^-$$
 (15)

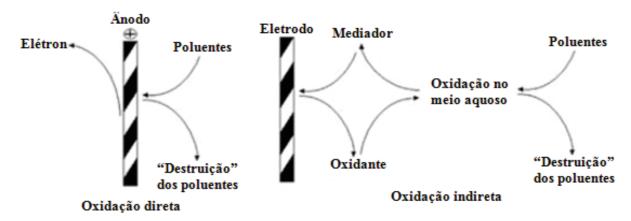
Os contaminantes presentes no fluxo de águas são tratados por reações químicas, de precipitação ou ligação físico-química dos materiais coloidais com as espécies geradas pela oxidação dos eletrodos. E em seguida, são removidos por eletroflotação, ou sedimentação e filtração. Dessa forma, não é necessário adicionar produtos químicos coagulantes como no processo de coagulação convencional, estes agentes coagulantes são geradas "*in situ*", como observados nas equações acima (CHEN, 2004; MERZOUK; MADANI; SEKKI, 2010; MOLLAH et al., 2004; MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; TANNERU; CHELLAM, 2012).

2.1.2 Eletroxidação (EO)

A EO ou oxidação eletroquímica é uma das técnicas eletrolíticas aplicadas para tratamento e desinfecção de águas e efluentes, que consiste na utilização de eletrodos não-dissociáveis. O método consiste na produção dos oxidantes durante o tratamento "in situ", quer diretamente na superfície dos eletrodos ou indiretamente, a partir de compostos químicos na água tratada (CHEN, 2004; KUHN, 1971; SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015; SOPAJ et al., 2015). Há indícios de estudos sobre EO para tratamento de águas e efluentes no século 19, quando foi investigada a decomposição eletroquímica de cianeto (KUHN, 1971).

A EO pode ocorrer por oxidação direta (oxidação anódica) pelos radicais hidroxila produzidos na superfície do ânodo ou por um processo de oxidação indireta, onde oxidantes como cloro, ácido hipocloroso, hipoclorito ou peróxido de hidrogênio são formados pelos eletrodos. A eletroxidação apresenta grande potencial na desinfecção da água por produzir radicais hidroxilas no ânodo e oxidação indireta por cloro/hipoclorito gerado durante o tratamento. No entanto, a formação de produtos tóxicos intermediários pode ser um problema em alguns casos, e tem de ser cuidadosamente investigados antes de instalações piloto ou escala industrial (JEONG; KIM; YOON, 2009; MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; RAJKUMAR; KIM, 2006; SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015). A Figura 3 apresenta o princípio geral do tratamento de oxidação direta e da oxidação indireta na remoção de poluentes.

Figura 3 – Princípio geral da oxidação direta e oxidação indireta



Fonte: Adaptado de Can (2014).

De acordo com Kumar, Singh e Srivastava (2015) o possível mecanismo de EO direta, inicia-se com a formação de radicais hidroxila, por meio da oxidação da água no ânodo (*M*):

$$M + H_2O \to M(OH) + H^+ + e^-$$
 (16)

A reatividade de radicais hidroxila gerados eletroquimicamente depende da interação de eletrodo-eletrólito:

$$M(OH) \to MO + H^+ + e^-$$
 (17)

A evolução de oxigênio ocorre devido à decomposição química dos óxidos. A oxidação de poluentes orgânicos (*R*) tem lugar na presença de mediador de redox:

$$MO + R \to M + RO \tag{18}$$

$$MO \to M + \frac{1}{2}O_2$$
 (19)

$$M(OH^{-}) \rightarrow M + H^{+} + e^{-} + \frac{1}{2}O_{2}$$
 (20)

O poluente orgânico mineraliza completamente em presença de radicais hidroxila:

$$M(OH) + R \rightarrow M + H^{+} + e^{-} + mCO_{2} + nH_{2}O$$
 (21)

Na EO direta (oxidação anódica), a oxidação dos poluentes na célula eletrolítica ocorre na superfície do eletrodo ou por transferência direta de elétrons para o ânodo (LIU et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; RAJKUMAR; KIM, 2006). A oxidação anódica tem algumas vantagens sobre a oxidação indireta, como por exemplo, não há necessidade de adicionar produtos químicos para solução tratada e produz menos poluição secundária (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015; WU; HUANG; LIM, 2014).

Na literatura, observa-se que tradicionalmente os ânodos utilizados para tratamento e desinfecção de água e efluentes são constituídos por grafite (FORMENTINI, 2012), platina (Pt) (LI et al.; 2005), óxido de irídio (IrO₂) (LUU; KIM; YOON, 2015), dióxido de rutênio

(RuO₂) (KUMAR; SINGH; SRIVASTAVA, 2015; LUU; KIM; YOON, 2015), óxido de chumbo (PbO₂) (EL-ASHTOUKHYA; AMINA; ABDELWAHAB, 2009) e ligas à base de titânio (Ti) (KUMAR; SINGH; SRIVASTAVA, 2015; LI et al., 2005; PANIZZA; CERISOLA, 2006) e diamante dopado com boro (DDB) (GARCÍA-MONTOYA et al., 2015; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; SÄRKKÄ; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2015).

A eficiência do processo de EO depende em larga medida da configuração da célula, material de eletrodo, a composição do eletrólito, o microrganismo ou poluente, e outros parâmetros experimentais, tais como a densidade de corrente e a temperatura da água tratada (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015; SOPAJ et al., 2015).

A EO tem sido estudada para a desinfecção da água potável e tratamento de efluentes (GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2013; HUANG et al., 2008; JEONG; KIM; YOON, 2009; MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; ZHU et al., 2015).

2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

O desenvolvimento dos PSM e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, embora os fenômenos envolvendo membranas venham sendo estudados há muito tempo, desde o século XVIII (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

No início dos anos 1960, iniciou-se a comercialização da tecnologia de membranas em sistemas de osmose reversa (OR) para a dessalinização de água do mar (NUVOLARI, 2011). A partir dos anos 1990, as membranas de microfiltração (MF) e de ultrafiltração (UF) passaram a ser também empregadas no mercado de saneamento básico (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os PSM vêm se destacando como uma tecnologia viável para o tratamento avançado de água e efluentes, sendo capaz de dar origem a águas tratadas de excelente qualidade, permitindo remover substâncias que variam desde sólidos em suspensão até elementos iônicos (BAKER, 2004; BARBOSA, 2009; CAVALCANTI, 2012; KIMURA et al., 2015; WANG; LIU; LI, 2013; ZHAO et al. 2015).

A aplicação dos PSM tem sido utilizada nos mais diferentes setores da indústria: química (BET-MOUSHOUL et al., 2016), médica (SLININ et al., 2015), biotecnológica (SCOFIELD et al., 2016), alimentícia (CASTRO; SATO, 2015; YAMJALA; NARNAI;

RAMISETTI, 2016), farmacêutica (CASTRO; SATO, 2015), tratamento de águas (MCKIE; ANDREWS; ANDREWS, 2016) e efluentes (ZHENG et al., 2015).

Esse tipo de processo vem surgindo devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia, como a economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis, simplicidade de operação, não requerem aditivos químicos, são sistemas compactos, apresentam a possibilidade de emprego em sistemas contínuos e podem ser combinados com outros processos de separação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; KIMURA et al., 2015; SCOTT; HUGHES, 1996; ZHAO et al. 2015).

Há diferentes PSM, os quais são caracterizados em função do transporte e da aplicação da força motriz. Cavalcanti (2012) destaca os processos de MF, UF, nanofiltração (NF) e OR. O que os diferencia é o tamanho do poro e a pressão necessária para operação (BAKER, 2004; VIANA, 2004).

De forma geral, uma membrana é um filme que separa duas fases, atuando como uma barreira semipermeável e seletiva, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas soluções. Para que ocorra o transporte destas espécies é necessária existência de uma força motriz, além da permeabilidade do meio (CAVALCANTI, 2012; MULDER, 1996; VIANA, 2004).

O referido transporte pode ocorrer por difusão ou convecção, e a força motriz que rege o movimento depende das condições da membrana. Em geral, são aplicados gradientes de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico para gerar o movimento das espécies químicas envolvidas através da membrana (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

A Figura 4 apresenta a representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por uma membrana.

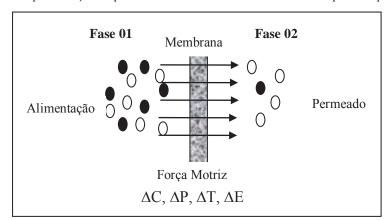


Figura 4 – Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por membrana

Legenda: ΔC: Gradiente de Concentração; ΔP: Gradiente de Pressão; ΔT: Gradiente de Temperatura; ΔE: Gradiente de Potencial Elétrico.

Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Conforme Mulder (1996), a fase 01 representa a alimentação (contêm os componentes concentrados a serem removidos), enquanto que a fase 02 representa o permeado (contêm os componentes que passam pela membrana). A separação é possível devido à propriedade da membrana de transportar um componente da mistura na alimentação mais rapidamente que os outros componentes.

Os PSM resultam da diferença da taxa de transporte de espécies químicas através da interface da membrana. Esta taxa é determinada pela força motriz ou pelas forças que atuam sobre os componentes individuais, pela mobilidade destes componentes e pela sua concentração na interface da membrana (BAKER, 2004).

As membranas podem ser caracterizadas pelos seus parâmetros de natureza morfológica e os relativos às suas propriedades de transporte. Para membranas porosas, características como distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura, são parâmetros importantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico são os parâmetros mais importantes (BAKER, 2004).

Os PSM estão em constante progresso, por meio do aprimoramento de materiais, aliado ao crescimento das vendas das membranas, viabilizando a redução de custos e a adaptação a sistemas de tratamento de água e efluentes já existentes (CHANG et al., 2015; NUVOLARI, 2011; RONG et al., 2013; XU; GAO, 2012).

2.2.1 Microfiltração (MF)

A MF é o processo que se situa entre a filtração convencional e os processos avançados de filtração por membrana. As membranas de MF do tipo oca são tubos de dimensões capilares cujos microporos retêm matérias em suspensão de dimensões micrométricas (diâmetro médio entre 0,1 e 0,3 μm), sendo, portanto indicado para a retenção de matérias em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas. Nesse processo, a água filtrada passa através das paredes das fibras, enquanto que os particulados do fluxo de alimentação são retidos na parte externa (BAKER, 2004; CAVALCANTI, 2012).

A MF é um processo atraente para o tratamento de água, pois remove coloides e sólidos em suspensão, separa flocos formados através de processos de coagulação, floculação e eletrólise, remove microrganismos, como fungos, protozoários e bactérias (BAKER, 2004; CAVALCANTI, 2012; GAMAGE; CHELLAM, 2011; MÓLGORA et al., 2013).

A principal inovação que levou ao aumento da utilização de membranas de MF nos últimos anos tem sido o desenvolvimento da retrolavagem para controlar incrustação da membrana. Neste procedimento, o fluxo de água através da membrana é invertido para remover qualquer partícula de material e incrustação que possa ter formado sobre a superfície da membrana (BAKER, 2004; BEN-SASSON; LIN; ADIN, 2011).

2.3 SISTEMAS HÍBRIDOS

Os sistemas híbridos de tratamento de água consistem na combinação de dois ou mais métodos para a remoção de substâncias orgânicas, inorgânicas e microrganismos (CHEN; DENG, 2012; JIN; GONG; WANG, 2015; KIMURA et al., 2015, MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014).

O Quadro 1 apresenta alguns estudos referentes à aplicação de sistemas híbridos para o tratamento e desinfecção de água e efluentes, bem como, para minimizar os impactos de incrustação de membranas durante os tratamentos.

Quadro 1 — Estudos referentes à aplicação de sistemas híbridos para o tratamento e desinfecção de água e águas residuárias

Sistemas híbridos	Matriz Amostra	Remoção dos poluentes	Referências
Coagulação-microfiltração	Efluente municipal	Demanda Química de Oxigênio (DQO) e matéria orgânica (MO)	Jin, Gong e Wang (2015)
Coagulação-microfiltração	Água de superfície	Residual de silicato de alumínio	Kimura et al. (2015)
Coagulação-microfiltração	Água residuária	Matéria orgânica natural (ácido húmico)	Xiao et al. (2014)
Coagulação-microfiltração	Água residuária	Vírus	Zhu, Clifford e Chellam (2005)
Coagulação- microfiltração; coagulação-adsorção e osmose reversa	Água do mar	MO e DQO	Jeong et al. (2013)
Coagulação-ultrafiltração	Água residuária	Ácidos húmicos	Liu et al. (2011)
Coagulação-ultrafiltração	Água residuária	Ácidos fúlvicos	Wang et al. (2012)
Coagulação-ultrafiltração	Água residuária	Ácidos húmicos	Xu et al. (2015)
Coagulação-ultrafiltração	Água residuária	Ácidos húmicos	Xu e Gao (2012)
Eletrocoagulação- microfiltração	Água de superfície	Carbono orgânico	Bagga, Chellam e Clifford (2008)
Eletrocoagulação- microfiltração e Eletrocoagulação- ultrafiltração	Efluente secundário	Carbono orgânico total e turbidez	Ben-Sasson, Lin e Adin (2011)
Eletrocoagulação- microfiltração	Água de superfície	Carbono orgânico dissolvido e turbidez	Gamage e Chellam (2011)
Eletrocoagulação- ultrafiltração	Água de poço tubular	Ácido húmico sulfonado	Han et al. (2015)
Eletrocoagulação- ultrafiltração	Águas de superfície	Vírus	Tanneru e Chellam (2012)
Eletrocoagulação- ultrafiltração	Água do mar	Dessalinização	Timmes, Kim e Dempsey (2010)

Continua

Quadro 1 – Continuação

Sistemas híbridos	Matriz Amostra	Remoção dos poluentes	Referências
Eletrocoagulação- nanofiltração	Efluente de indústria têxtil	DQO e cor	Aouni et al. (2009)
Eletrocoagulação- biorreator de membrana submersa	Água cinza de edifício	Sólidos suspensos, DQO, cor, turbidez, coliformes totais, entre outros	Bani-Melhem e Smith (2012)
Eletroflotação- microfiltração	Água de superfície	Matéria orgânica natural	Gamage, Rimer e Chellam (2012)
Eletroxidação-osmose	Águas residuárias de indústria farmacêutica	Resíduos de antibióticos	Liu et al. (2015)
Eletroxidação-osmose reversa	Efluente secundário	DQO, trihalometanos e resíduos de fármacos	Pérez et al. (2010)

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observa-se que uma das grandes preocupações apontadas nas pesquisas elencadas no Quadro 1 é referente à remoção de substâncias características pela incrustação de membranas, o que reflete diretamente no desempenho dos sistemas de tratamento de águas.

As substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos), por exemplo, tem um impacto significativo em muitos aspectos do tratamento da água, incluindo o desempenho dos processos unitários, a necessidade de aplicação de produtos químicos para o tratamento e estabilidade biológica da água. As substâncias húmicas podem reduzir o fluxo durante a filtração da água por membranas, aumentando as possibilidades de incrustação do equipamento. Tornando, assim, inevitável a frequência de limpeza da membrana, resultando em maiores custos operacionais (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; CHANG et al. 2015; MEHRPARVAR; RAHIMPOUR; JAHANSHAHI, 2014; WENG et al., 2006; XIAO et al., 2014). Dessa forma, mudanças na quantidade e qualidade de matéria orgânica natural têm uma influência significativa sobre a seleção, projeto e operação de processos de tratamento de água, provocando dificuldades operacionais nos serviços públicos de água e nas indústrias (CHEN; DENG, 2012; SÄRKKÄ; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2015).

Leiknes, Ødegaard e Myklebust (2004) realizaram um estudo que investigou a viabilidade e potencial do uso de membranas inorgânicas de MF combinadas com a coagulação química, para o pré-tratamento de água potável, a partir de água de superfície com altas concentrações de matéria orgânica natural (substâncias húmicas), carbono orgânico total,

baixo pH, elevada cor e turbidez. Os resultados apresentaram alta qualidade do permeado, em todas as experiências, independentemente dos modos de operação investigada. A eficiência de remoção resultou em 95% de cor, 87% de compostos com absorção UV_{254nm} (matéria orgânica natural), e entre 65 e 75% de carbono orgânico total. O estudo demonstrou que a aplicação de sistema híbrido de membranas inorgânicas de MF e coagulação química são alternativas interessantes para o tratamento de água potável.

Para minimizar a incrustação de membranas no tratamento de água, Chen e Deng (2012) investigaram a aplicação de um sistema híbrido de EC com eletrodo ânodo de titânio (Ti_(s)) e membrana submersa de UF para a remoção de substâncias húmicas. A DC da EC foi identificada como parâmetro operacional essencial, devido às taxas de geração de dosagem de coagulante e de formação de bolhas, bem como, pela influência da transferência de massa dos eletrodos na solução e formação da estrutura fractal dos flocos. A aplicação do sistema híbrido aumentou a rejeição de ácido húmico, diminuindo a incrustação da membrana e a pressão trans-membrana. Flocos de dióxido de titânio (TiO_{2(s)}) foram formados com grande área de superfície, demonstrando elevada atividade fotocatalítica.

Sari e Chellam (2013) realizaram experimentos de bancada para avaliar a capacidade de quatro diferentes processos de pré-tratamento de água de superfície do Lago Houston (Texas, EUA), para manter o fluxo e reduzir incrustações em membranas de NF. Os processos utilizados no estudo estão representados esquematicamente na Figura 5.

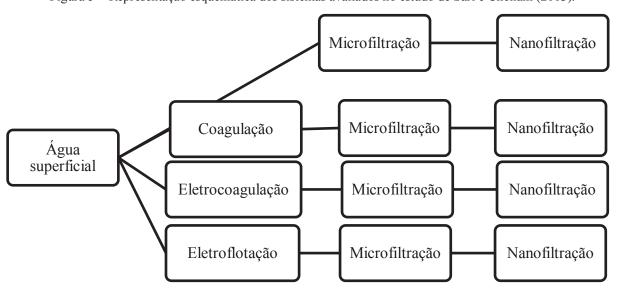


Figura 5 - Representação esquemática dos sistemas avaliados no estudo de Sari e Chellam (2013).

Fonte: Adaptado de Sari e Chellam (2013).

Para a realização da coagulação convencional foi utilizado o coagulante alúmen e para a EC foram utilizados os eletrodos: ânodo de alumínio e cátodo de aço inoxidável. A superfície da membrana de NF foi avaliada por espectroscopia e microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após os tratamentos aplicados para comparar os efeitos dos tratamentos propostos referentes à conformação das incrustações. Empiricamente, o sistema híbrido de eletroflotação-MF demonstrou maior eficácia para minimizar os impactos da incrustação da membrana de NF em comparação com os demais sistemas aplicados na pesquisa (SARI; CHELLAM, 2013).

Mólgora et al. (2013) em seu estudo examinaram a viabilidade do sistema híbrido de EC e MF no tratamento de água potável contaminada por arsênio (concentração inicial de 100 μg As/L) em comparação com a coagulação química utilizando uma solução de cloreto férrico (FeCl_{3(aq)}) combinada com MF. As melhores condições de operação (97% de remoção) foram obtidos a um pH de 7,0 e uma concentração de 4,0 mg/L de Fe³⁺ usando o processo de coagulação química e MF. E utilizando o processo de EC e MF nas melhores condições de operação (intervalo entre eletrodos de 0,4 cm, uma concentração de 4 mg/L de Fe³⁺ produzido por dissolução anódica através da manutenção de um pH de cerca de 7,0) a remoção de arsênio chegou a 90%, alcançando os níveis recomendados pela Organização Mundial de Saúde (10 μg As/L) e o Ministério da Saúde do México (25 μg As/L) para água potável.

Chellam e Sari (2016) elaboraram uma revisão sumarizando o conhecimento atual sobre a combinação de EC-MF para o tratamento de águas superficiais, visando à remoção eficaz de matéria orgânica natural, turbidez, microrganismos e controle de subprodutos da desinfecção, bem como, reduzindo os riscos de incrustação dos sistemas de tratamento de água.

Os pesquisadores Chekli et al. (2016) organizaram uma ampla revisão sobre os recentes trabalhos de desenvolvimento e desempenho de sistemas híbridos de osmose avançada para tratamento de água e efluentes. Destacando também direções futuras de pesquisas para a implantação desses sistemas híbridos considerando a questão energética.

O estudo de sistemas híbridos para o tratamento de água é uma área promissora e com vasto campo para pesquisa. Visto que, a combinação entre sistemas de tratamento pode minimizar as limitações dos processos quando aplicados isoladamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nos laboratórios do Curso de Engenharia de Alimentos e Curso de Engenharia Ambiental, da Universidade de Passo Fundo e as amostras são provenientes de uma indústria de processamento de maçãs localizadas na cidade de Vacaria – RS. Para o desenvolvimento e estudo do sistema híbrido de tratamento de água de processamento de maçãs, a pesquisa foi organizada nas seguintes etapas:

- Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC);
- Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE);
- Etapa 3: Processo de Separação por Membrana (PSM);
- Etapa 4: Tratamento Eletrolítico de Eletroxidação (EO).
 A Figura 6 apresenta o fluxograma de desenvolvimento da pesquisa.

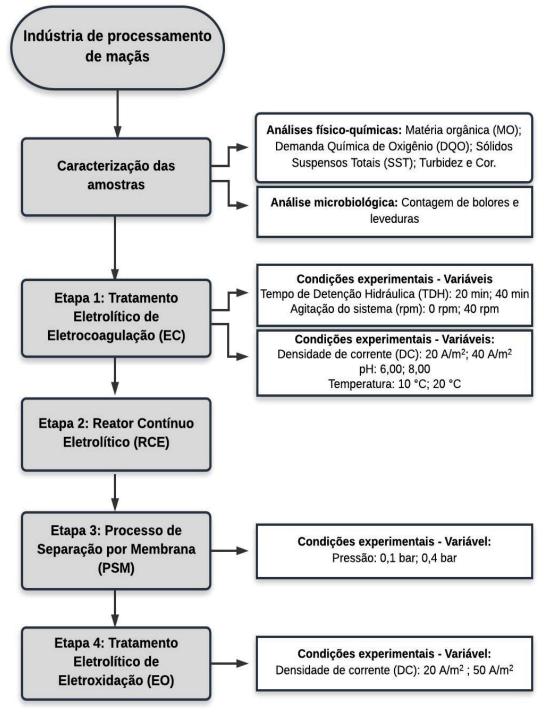


Figura 6 – Fluxograma de desenvolvimento da pesquisa

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

3.1 COLETA DE AMOSTRAS

As amostras de água foram coletadas em uma indústria de processamento de maçãs localizada na cidade de Vacaria-RS, que utiliza água no processo de higienização, transporte e classificação das frutas.

A água utilizada para abastecimento das calhas na indústria é proveniente de poços tubulares e sistema de lagoa de estabilização, que tem a contribuição de água da chuva e da água de retorno do processo. Antes de entrar no processo, a água passa por sistema coagulação/floculação com sais inorgânicos. E a partir do último trimestre do ano, também é realizada a desinfecção (cloração) da água com adição de hipoclorito de sódio¹. A indústria utiliza 830 m³/dia de água no processo industrial.

Foram realizadas sete coletas de amostras de água da indústria, conforme exposto no Quadro 2.

Quadro 2 – Coletas de água na indústria de processamento de maçãs

Identificação	Data da coleta (mês/2016)	Utilização das amostras
Amostra 1	Abril	Caracterização preliminar da água de processamento.
Amostra 2	Maio	Etapa 1 – Experimentos de EC com caráter exploratório: determinação do TDH e agitação do sistema.
Amostra 3	Junho	Etapa 1 – Condução dos experimentos de EC em batelada: determinação da DC, pH e temperatura.
Amostra 4	Agosto	Etapa 2 – Experimentos no RCE.
Amostra 5	Setembro	Etapa 2 – Experimentos no RCE.
		Etapa 2 – Experimentos no RCE.
Amostra 6	Novembro	Etapa 3 – Experimentos do PSM.
		Etapa 4 – Experimentos de EO: determinação da DC.
		Etapa 2 – Experimentos no RCE.
Amostra 7	Dezembro	Etapa 3 – Experimentos do PSM.
		Etapa 4 – Experimentos de EO: determinação da DC.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

As amostras foram coletadas durante o ciclo do uso da água nas calhas do processo, e acondicionadas e refrigeradas até 4 °C (ABNT, 1987a; ABNT, 1987b).

¹ Conforme informações prestadas pela indústria de processamento de maçãs que forneceram as amostras, a desinfecção da água com adição de hipoclorito de sódio é realizada no último trimestre do ano, pois é o período de maior disseminação da contaminação fúngica. Nesse período as maçãs processadas são as que estavam acondicionadas nas câmaras frias.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente as amostras de água foram caracterizadas por análise físico-química compreendendo os parâmetros: matéria orgânica (MO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), turbidez, cor, pH e temperatura. As análises foram realizadas em triplicata. Para as análises físico-químicas da água foi utilizada a referência padrão do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 2012).

O Quadro 3, refere-se às metodologias utilizadas para as análises.

ParâmetroMétodoDQOEspectrofotometria em refluxo fechado – 5220 D: Digestão em refluxo fechado e
quantificação fotométricaSSTGravimetria – 2540 DTurbidezEspectrofotometria – 2130CorEspectrofotometria – 2120 C (Padrões de cores Hazen)pHEletrométrico – 4500-H+ BTemperaturaTermometria – 2550

Quadro 3 – Metodologia utilizada para as análises.

Fonte: APHA (2012).

Para a análise de MO foi utilizado como referência padrão a NBR nº. 10739/1989 – Determinação de oxigênio consumido por permanganato de potássio (ABNT, 1989).

Além da caracterização físico-química, a Amostra 3, Amostra 4, Amostra 5, Amostra 6 e Amostra 7 também foram caracterizadas por meio de análise microbiológica de contagem de bolores e leveduras, de acordo com os métodos da Instrução Normativa nº. 62, de 26 de agosto de 2003, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2003). Utilizaram-se quatro diluições decimais (10⁻¹ a 10⁻⁴) e o plaqueamento foi realizado em duplicata.

3.3 CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.4.1 Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC)

Inicialmente, foram executados ensaios (Amostra 2) randomizados para determinar os fatores tempo de detenção hidráulica (TDH) e agitação do sistema. Nesta etapa, foram mantidos constantes a densidade de corrente (DC) = 20 A/m², pH = 6,00 e temperatura de 20 °C. A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis independentes reais e codificadas utilizadas no Planejamento Fatorial 2².

Tabela 1 – Níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2²

Nível	TDH (min.)	Agitação (rpm)
-1	20	0
1	40	40
	E (E1.1 1	1 4 (2017)

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Para a realização do tratamento de EC foi colocado em um béquer de 2,0 L (cuba eletrolítica) 1,6 L de amostra de água, previamente homogeneizada e pH ajustado correspondente ao ensaio. Para ajustar o pH inicial das amostras de água foi utilizado uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl_(aq)) a 1,0%, e uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH_(aq)) a 1,0%. Colocou-se no béquer o conjunto de eletrodos disposto verticalmente no reator e conectado à fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044). O cátodo de aço carbono com área de 6,40 x 10⁻³ m² e o ânodo de alumínio (Al_(s)) com área de 5,20 x 10⁻³ m². O espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). A cuba eletrolítica foi colocada no banho termostático (Marca Marconi, modelo 2232) e ajustado a temperatura do banho, de acordo com cada ensaio. Na cuba eletrolítica foi colocado o sistema de agitação mecânica (Marca Fisaton, modelo 713D). O conjunto de eletrodos foi conectado à fonte de corrente contínua com regulagem de tensão e a corrente foi acionada, sendo controlada a alimentação aos eletrodos conforme o ensaio. Para os ensaios de baixa DC (20 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,10 A e para os ensaios de alta DC (40 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,20 A. O tempo de reação foi de 20 minutos e 40 minutos. Ao término do tempo de reação, a fonte de corrente contínua foi desligada e a água tratada coletada com uma pipeta volumétrica de 50 mL. A coleta foi realizada a aproximadamente metade da altura do volume de líquido, evitando coletar a espuma formada na parte superior ou o resíduo depositado no fundo.

A Figura 7 ilustra o aparato experimental para o tratamento eletrolítico.

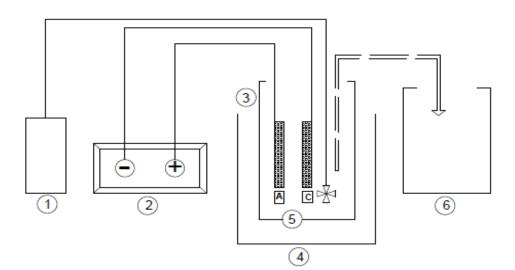


Figura 7 – Representação esquemática do aparato experimental de EC

Legenda: 1 – Sistema de agitação mecânica; 2 – Fonte de corrente contínua; 3 – Cuba eletrolítica; 4 – Banho termostático; 5 – Conjunto de eletrodos (A – ânodo; C – cátodo); 6 – Água tratada.

Fonte: Adaptado de Chen e Deng (2012).

As alíquotas de água coletadas em cada condição experimental variaram entre 500 mL a 700 mL, e foram caracterizadas para o cálculo de eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos analisados.

Após a realização da determinação dos fatores TDH e agitação do sistema, os experimentos foram conduzidos em batelada (Amostra 3), sob condições galvanostáticas (corrente constante), para definir as variáveis independentes de DC, pH e temperatura, quanto à remoção dos poluentes (MO, DQO, SST, turbidez, cor e fungos), conforme Planejamento Experimental 2³. A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis independentes reais e codificadas utilizadas no Planejamento Fatorial 2³.

Tabela 2 – Níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2³

Nível	DC (A/m ²)	pH _{inicial}	Temperatura (°C)
-1	20	6	10
1	40	8	20

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Durante a realização do tratamento de EC foram verificadas e controladas as seguintes condições experimentais da água: tensão (V), intensidade de corrente elétrica (A), temperatura (°C), pH e milivoltagem (mV).

Diante do exposto, as informações obtidas com os experimentos da Etapa 1 foram usadas para constituir a etapa contínua em um reator contínuo eletrolítico (RCE), que produziu a água para alimentar o sistema de processo de separação por membrana (PSM) de microfiltração (MF).

3.4.2 Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE)

Para a elaboração do RCE foram realizados ensaios preliminares com a Amostra 4 e Amostra 5.

Para a realização do tratamento das amostras de água (Amostra 6 e Amostra 7) no RCE foi utilizado um recipiente plástico com capacidade máxima de 50 L (cuba eletrolítica) e colocado 30 L de amostra de água, previamente homogeneizada e pH ajustado. Para ajustar o pH inicial das amostras de água foi utilizado uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl_(aq)) a 1,0%, e uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH_(aq)) a 1,0%. Colocou-se na cuba eletrolítica o conjunto de eletrodos disposto verticalmente no reator e conectado à fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044). O cátodo utilizado foi de aço carbono com área de 5,00 x 10⁻² m² e o ânodo de alumínio (Al_(s)) com área de 4,22 x 10⁻² m². O espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). Na cuba eletrolítica foi colocado o sistema de agitação mecânica (Marca Fisaton, modelo 713D). O conjunto de eletrodos foi conectado à fonte de corrente contínua com regulagem de tensão e a corrente foi acionada, sendo controlada a alimentação aos eletrodos conforme o ensaio.

Ao término do tempo de reação determinado na Etapa 1, a bomba peristáltica (Marca Masterflex, modelo EasyLoad II) era acionada. A corrente aplicada foi mantida constante e a tensão ajustada quando necessária. Foram verificadas as medidas das tensões e correntes aplicadas para cálculo de potência requerida no processo contínuo. O coletor de saída do RCE foi posicionado um terço abaixo da metade da altura do volume de líquido, evitando coletar a espuma formada na parte superior ou o resíduo depositado no fundo. Em cada ensaio foi coletado aproximadamente 30 de água tratada.

A Figura 8 apresenta o aparato experimental do RCE.

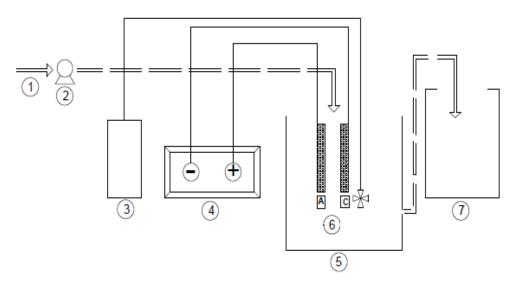


Figura 8 – Representação esquemática do aparato experimental do RCE

Legenda: **1** – Entrada de água; **2** – Bomba peristáltica; **3** – Sistema de agitação mecânica; **4** – Fonte de corrente contínua; **5** – Cuba eletrolítica; **6** – Conjunto de eletrodos (**A** – ânodo; **C** – cátodo); **7** – Água tratada. Fonte: Adaptado de Chen e Deng (2012).

Na Etapa 2 foram encaminhadas cinco amostras de água para a realização da análise de alumínio residual (APHA, 2012), junto ao Laboratório de Águas, do Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA), da Universidade de Passo Fundo (UPF).

Foram elaborados cálculos de consumo de energia durante o tratamento eletrolítico, conforme a Equação 21 descrita abaixo, proposta por Kobya e colaboradores (2006):

$$E = \frac{U * I * t}{Q * 3600}$$
 (22)

sendo,

E é o consumo de energia (kWh/m³);

U (V) é a tensão média durante a eletrólise;

I (A) é a intensidade de corrente;

t (s) é o tempo de eletrólise;

Q (m³) o volume de amostra tratada.

3.4.3 Etapa 3: Processo de Separação por Membrana (PSM) de microfiltração (MF)

A água produzida no RCE, nas melhores condições de remoção de poluentes, alimentou o sistema de filtração submersa – Equipamento de Bancada de Filtração Submersa (Empresa PAM Membranas Seletivas Ltda.). Foi utilizada uma membrana de microfiltração (MF) de poliamida, configuração de fibra oca, com poros de 0,4 μm de diâmetro, com área de filtração de 0,12 m², com permeabilidade hidráulica de 1570 L.m² h¹ bar¹. Foram utilizadas duas pressões operacionais (0,1 e 0,4 bar) e aeração.

A Figura 9 representa o diagrama esquemático do equipamento de bancada de filtração submersa.

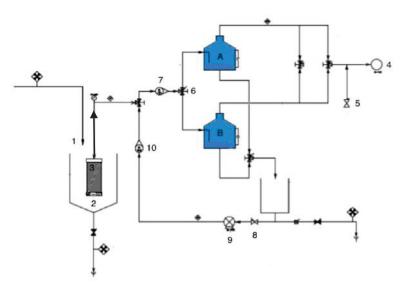


Figura 9 – Diagrama esquemático do equipamento de filtração submersa

Legenda: 1 – Tanque de alimentação; 2 – Tanque de polipropileno; 3 – Membrana submersa; 4 – Bomba de vácuo; 5 – Válvula agulha; 6 – Válvula três vias; 7 – Rotâmetro; 8 – Válvula; 9 – Bomba centrifuga; 10 – Hidrômetro; A e B – Tanques de vácuo.

Fonte: Adaptado de Bonamigo (2014).

A água produzida no RCE (1) alimentou um tanque de polipropileno (2) com capacidade de 4,2 L, no qual foi instalada a membrana submersa de MF (3). Uma bomba de vácuo (4) aplicou a pressão negativa ao sistema, conforme ensaio, sendo o vácuo ajustado com o auxílio de uma válvula agulha (5). O permeado passou para o interior da membrana de fibra oca, sendo direcionado para os tanques de vácuo A ou B por meio de válvula de três vias (6). A vazão de permeado era verificada no rotâmetro (7) instalado.

Após o ciclo de filtração de 30 minutos, iniciou-se a retrolavagem. A válvula (8) foi aberta e acionada a bomba centrífuga (9), desse modo, invertendo-se o sentido do fluxo e fazendo a remoção de material suspenso ou coloidal depositado na superfície da membrana. O volume de permeado utilizado na retrolavagem foi medido no hidrômetro (10), permitindo

assim conhecer a produção líquida de permeado. Após um minuto de retrolavagem a filtração foi reiniciada e dada continuidade a mais um ciclo de 30 minutos. Ao fim de cada experimento, com a abertura da válvula esfera (10), purgava-se a água e o permeado contidos nos tanques.

Foram realizados dois experimentos de filtração (pressão 0,1 e 0,4 bar), cada experimento com dois ciclos de filtração de 30 minutos e retrolavagem de 1 minuto a cada ciclo. Foram coletados dados de fluxo dos permeados durante os experimentos. Os intervalos de tempo para tomada dos dados foram definidos previamente a cada minuto, durante os 60 minutos de cada experimento.

Após os ensaios foi executada uma lavagem alcalina completa da membrana, com uma solução de hidróxido de sódio (pH 10).

A superfície da membrana de MF foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Marca TESCAN, modelo VEJA 3LM), antes e após o tratamento aplicado para obtenção das imagens da membrana, com vistas a comparar os efeitos do tratamento proposto referente à conformação das incrustações. As amostras foram acondicionadas em ultrafreezer (Marca Coldlab, Modelo CL200-86V), a uma temperatura de -80 °C, por 24 horas e após, foram secas por processo de liofilização (Marca Solab, modelo SL-404) por 2 horas. A seguir, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido (imersão de 40 minutos), encaminhadas novamente ao acondicionamento no ultrafreezer por 24 horas e processo de liofilização de 2 horas. Posteriormente, foram metalizadas em equipamento metalizador (Marca Quorum, modelo Q 150R ES) cobertas por uma fina camada de ouro e realizada a obtenção das imagens por MEV.

3.4.4 Etapa 4: Tratamento eletrolítico de eletroxidação (EO)

O permeado obtido no sistema de filtração submersa foi encaminhado para o tratamento eletrolítico de eletroxidação (EO).

Para a realização do tratamento de EO foi colocado em um béquer de 2,0 L (cuba eletrolítica) 1,5 L de amostra de água, previamente homogeneizada. Colocou-se no béquer o conjunto de eletrodos disposto verticalmente no reator e conectado à fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044). O eletrodo cátodo de aço carbono com área de 6,40 x 10⁻³ m² e o ânodo de óxido de rutênio (liga de Ti/RuO_{2(s)}) com área de 4,47 x 10⁻³ m². O espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). O conjunto de eletrodos foi

conectado à fonte de corrente contínua com regulagem de tensão e a corrente foi acionada, sendo controlada a alimentação aos eletrodos conforme o ensaio. Para os ensaios de baixa DC (20 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,10 A e para os ensaios de alta DC (50 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,22 A. O tempo de reação foi de 30 minutos. Ao término do tempo de reação, a fonte de corrente contínua foi desligada e a água tratada coletada com uma pipeta volumétrica de 50 mL. A coleta foi realizada a aproximadamente metade da altura do volume de líquido, evitando coletar a espuma formada na parte superior ou o resíduo depositado no fundo. As alíquotas coletadas em cada ensaio variaram entre 500 a 600 mL.

3.5. TRATAMENTO DOS DADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados pela Análise de Variância (ANOVA) e as médias das triplicatas foram comparadas entre si pelo Teste de Tukey, com 5,0% de nível de significância.

Para os resultados dos ensaios da Etapa 1, utilizou-se o Programa Statistica 7.0 (StatSoft USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A Tabela 3 apresenta os dados referentes às características das amostras de água de processamento de maçãs.

Observa-se na Tabela 3, que os parâmetros utilizados para a caracterização das amostras apresentaram variações entre as coletas. Essas variações eram esperadas, visto que as coletas são de amostras reais, que sofrem interferência durante o ciclo de uso da água nas calhas de processamento da indústria. Basso (2015) e Baltar (2015) também observaram em suas pesquisas, variações nos parâmetros de caracterização da água de indústrias de processamento de maçãs, devido à heterogeneidade de acordo com o período das coletas das amostras.

A logística da cadeia produtiva favorece a contaminação da água de processo por poluentes e microrganismos que reduzem o ciclo de vida útil da água, devido às sujidades do processo de colheita e transporte das frutas nos tanques e calhas da indústria. Diante disso, observa-se que o período de processamento das maçãs influencia na caracterização da água, sendo necessário caracterizá-la a cada coleta.

O ciclo de vida útil da água das calhas na indústria onde foram coletadas as amostras varia em torno de uma semana. De acordo com Basso (2015) e Baltar (2015), o ciclo de vida útil da água das calhas nas indústrias de processamento de maçãs de suas pesquisas, é de no máximo sete dias.

Tabela 3 – Características das amostras de água de processamento de maçãs

		004	LSS	Tankidoz	***	Fungos –		Toma
Amostra	OM ,		100	zanranı		Bolores e leveduras	$_{ m pH}$	remp.
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(NTC)	(Hanzen)	(Log UFC/mL)		်
1	$4,40 \pm 0,61^{ab}$	$44,07 \pm 3,31^{a}$	$48,00 \pm 5,29^{ab}$	$26,33 \pm 1,15^{a}$	$22,67 \pm 0,58^{ab}$	N. A.	6,36	20
7	$3,90\pm0,30^b$	$52,82 \pm 3,45^a$	$50,33 \pm 6,03^{a}$	$29,67 \pm 1,15^{a}$	$20,67 \pm 1,16^{b}$	N. A.	6,80	16
8	$6,10\pm0,06^{ab}$	$47,61 \pm 3,24^{a}$	$61,33 \pm 1,15^{cd}$	$31,00 \pm 1,00^{a}$	$30,33 \pm 0,58^{a}$	3,50	7,53	18
4	$6,30 \pm 1,06^{a}$	$45,72 \pm 9,81^a$	$62,13 \pm 2,20^{\circ}$	$79,00 \pm 11,14^{b}$	$70,00 \pm 4,04^{c}$	4,01	7,38	17
Ŋ	$11,80 \pm 1,56^{c}$	$11,80 \pm 1,56^{\circ}$ $59,46 \pm 22,43^{ab}$	$32,67 \pm 1,15^{\rm e}$	$64,33 \pm 8,33^{b}$	$63,33 \pm 6,43^{\circ}$	3,74	6,78	16
9	$19,10 \pm 1,65^d$	$88,19 \pm 1,43^{\circ}$	$53,00 \pm 3,00^{ad}$	$99,33 \pm 1,15^{c}$	$89,00 \pm <0,01^d$	4,13	6,18	16
7	$19,23 \pm 0,41^d$	$84,14 \pm 2,20^{bc}$	$41,33\pm1,15^{be}$	$76,33 \pm 1,15^{b}$	$68,00 \pm 1,73^{\circ}$	4,06	6,73	18

Legenda: N.A. – Não Analisado; Amostra 1 – coletada em abril/2016; Amostra 2 – coletada em maio/2016; Amostra 3 – coletada em junho de 2016; Amostra 4 – coletada em agosto/2016; **Amostra 5** − coletada em setembro/2016; **Amostra 6** − coletada em novembro/2016; **Amostra 7** − coletada em dezembro/2016.

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05). Fonte: Elaborado pelo Autor (2017). Nota-se que, os parâmetros de MO e cor seguiram uma tendência nas amostras coletadas, indicando que na água de tratamento da indústria de maçãs, a MO pode estar associada ao material em suspensão.

Os parâmetros de DQO e turbidez seguiram uma tendência, os poluentes que atribuem turbidez à água em estudo, podem conferir também a elevação da concentração de DQO. A turbidez se deve à presença de partículas suspensas na água e o tamanho varia de suspensões grosseiras até partículas coloidais (não sedimentáveis). Desse modo, a remoção de DQO está diretamente associada à remoção da concentração de material suspenso e coloidal na água.

Em relação ao parâmetro microbiológico de contagem de bolores e leveduras, observase que as amostras apresentaram contaminação fúngica, bem como, variação na caracterização
das mesmas. Essa variação se deve aos diferentes períodos de coleta das amostras, pois os
meses de colheita das maçãs variam de janeiro até o mês de abril, e no decorrer do ano as
maçãs ficam armazenadas em câmaras frias para que sejam processadas de acordo com a
necessidade do mercado (AGAPOMI, 2015; BNDES, 2010). Observa-se que há o risco de
disseminação da contaminação fúngica durante o processamento das maçãs, pois durante todo
o processo é utilizada elevada demanda de água, que constitui um ambiente naturalmente
propício para o crescimento de fungos, em razão de possuírem estratégias metabólicas que
lhes permitem sobreviver em ambientes oligotróficos. Dessa forma, os fungos são
transportados pela água do processo e contaminam as maçãs, acelerando seu processo de
podridão, causando prejuízos para a indústria (SANHUEZA, 2008).

Pode-se perceber na Tabela 3, que o período de maior contaminação fúngica varia entre os meses de agosto a dezembro, quando a maioria das frutas processadas é proveniente do armazenamento em câmaras frias (SANHUEZA, 2008; SANHUEZA e CATTANIO, 2003).

Conforme as análises de caracterização das amostras de água da indústria de processamento de maçãs, a remoção desses poluentes pode ser realizada pelo princípio do tratamento eletrolítico, pois os contaminantes presentes no fluxo da água serão tratados por reações químicas de precipitação ou ligação físico-química das partículas suspensas e coloidais, com as espécies geradas pela oxidação dos eletrodos. E em seguida, os flocos formados podem ser removidos por eletroflotação, sedimentação e/ou filtração.

4.2 ETAPA 1: TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE ELETROCOAGULAÇÃO (EC)

O tempo de detenção hidráulica (TDH) e agitação do sistema foram estudados separadamente, visto que esses fatores influenciam no tratamento eletrolítico, o que poderia interferir na análise estatística dos resultados posteriores.

A Tabela 4 apresenta a Matriz do Planejamento Fatorial 2², indicando os valores reais e codificados, bem como, as respostas em termos de eficiência de remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor.

Tabela 4 – Matriz do Planejamento Fatorial 2² – Eficiência de remoção dos poluentes na água de processamento de maçãs

SOLANA	TDH (min)	Agitação		Effci	Eficiência (% de remoção))ção)	
		(rpm)	MO	DÕO	SST	Turbidez	Cor
1	-1,0 (20)	-1,0 (0)	$14,81 \pm 7,85^{a}$	$34,64 \pm 1,97^{a}$	$74,16 \pm 1,98^{a}$	$53,93 \pm 1,95^a$	$24,19 \pm 2,79^{a}$
7	1,0 (40)	-1,0 (0)	$44,45 \pm 9,00^{b}$	$42,69\pm1,00^b$	$80,21 \pm 0,26^{b}$	$73,02 \pm 5,83^{\rm bc}$	$51,61 \pm 0,0^b$
8	-1,0 (20)	1,0 (40)	$46,15 \pm 7,69^{b}$	$64,28 \pm 1,51^{c}$	$86,75 \pm 2,29^{\circ}$	70.78 ± 1.95^{c}	$53,21 \pm 2,77^{b}$
4	1,0 (40)	1,0 (40)	$55,56 \pm 9,62^{b}$	$80,86 \pm 2,01^d$	$90,06 \pm 1,98^{\circ}$	$79,77 \pm 0,0^{b}$	$67,74 \pm 2,79^{\circ}$

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05). Fonte: Elaborado pelo Autor (2017). A aplicação do tratamento de EC apresentou diferentes porcentagens de eficiência na remoção das concentrações de MO, DQO, SST, turbidez e cor, nas condições experimentais propostas em relação às variáveis TDH e agitação. A Figura 10 apresenta as representações gráficas de interação para a remoção dos parâmetros de MO, turbidez, cor e DQO na água tratada, em relação às variáveis TDH (min.) e agitação (rpm).

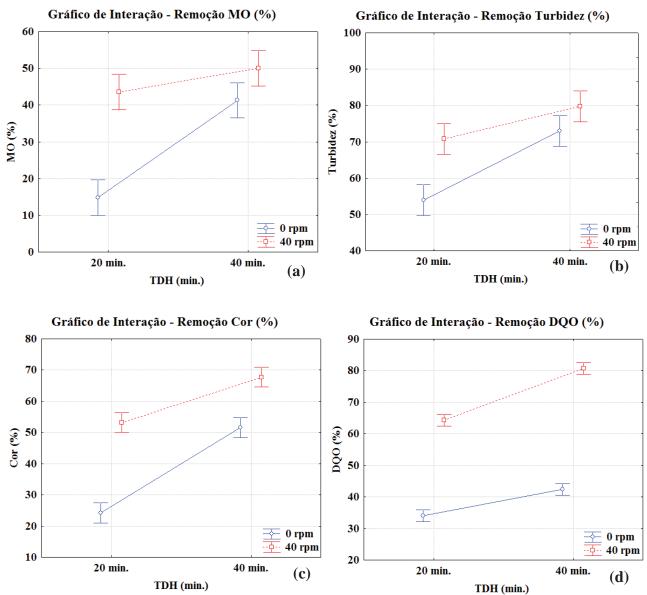


Figura 10 – Representações gráficas de interação para remoção de MO, turbidez, cor e DQO na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção MO (%); (b) Gráfico de Interação – Remoção Turbidez (%); (c) Gráfico de Interação – Remoção Cor (%); (d) Gráfico de Interação – Remoção DQO (%).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Avaliando a Figura 10 (a), (b) e (c), percebe-se a sinergia entre as variáveis TDH e agitação do sistema, quanto à remoção dos poluentes MO, turbidez e cor na água de processamento de maçãs.

Como observado na caracterização das amostras coletadas, a MO presente na água de processamento de maçãs pode estar associada a material em suspensão e a DQO à concentração de material suspenso e coloidal. Assim, a MO, turbidez, cor e DQO foram removidos durante a EC, devido à desestabilização das partículas suspensas e partículas coloidais pelos íons Al³⁺ e em seguida removidas por flotação, através do gás hidrogênio

 $(H_{2(g)})$. O fenômeno de eletroflotação tem o papel de auxiliar as partículas floculadas a flutuarem no tratamento de água (CHEN, 2004; HU et al., 2005).

Conforme Wimmer (2007), o TDH e agitação do sistema de EC são diretamente proporcionais à eficiência de remoção de partículas em suspensão. Quando o tempo de EC aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos também aumentam, facilitando a remoção desses poluentes. A principal função da agitação é dispersar eficientemente o coagulante que é formado pelos eletrodos. Se o coagulante não é disperso no sistema de forma eficiente, a solução não será homogênea, reduzindo as possibilidades de formação de flocos que removem os poluentes que estão associados a materiais suspensos e coloidais na água (BAYAR et al., 2011; CAN, 2014). Todavia, durante a EC, podem permanecer em suspensão microflocos de difícil separação, devido à sua baixa velocidade de sedimentação (BRIÃO, 2015; HU et al., 2005).

A velocidade de mistura também pode influenciar na homogeneização das variáveis do sistema, como temperatura e pH. Entretanto, altas velocidades de mistura podem destruir os flocos formados no reator eletrolítico e dificultar sua remoção (BAYAR et al., 2011).

A maior eficiência na remoção de poluentes é devido à dispersão homogênea do coagulante formado pelos eletrodos, facilitando a transferência de massa para o meio, isto é, a desestabilização das partículas contaminantes em suspensão, formando os flocos que são removidos por eletroflotação, sedimentação e/ou filtração. Contudo, deve-se haver um controle das rotações, pois pode haver "quebra" dos flocos formados, dificultando o processo de eletroflotação (HAKIZIMANA et al., 2016).

Diante dos resultados analisados referentes ao estudo das variáveis de TDH e agitação do sistema, foram selecionadas as condições que apresentaram as maiores eficiências na remoção dos poluentes: MO, DQO, SST, turbidez e cor, sendo elas TDH = 40 minutos e agitação = 40 rpm.

Após a seleção das condições de TDH (40 min) e agitação do sistema (40 rpm) para a EC, foram realizados os ensaios de EC que contemplaram as variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

A Tabela 5 demonstra a Matriz do Planejamento Fatorial 2³, indicando os valores reais e codificados, bem como, as respostas em termos de eficiência de remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor.

Tabela 5 – Matriz do Planejamento Fatorial 23 – Eficiência de remoção dos poluentes na água de processamento de maçãs

Freeign	DC	Ни	Temp.			Eficiência (% de remoção)	de remoção)		
	(A/m^2)	Total	(°C)	MO	DQO	TSS	Turbidez	Cor	Fungos
1	-1 (20)	-1 (20) -1 (6,00) -1 (10)	-1 (10)	$60,11 \pm 0,95^{a}$	$78,00 \pm 3,21^{a}$	$78,14 \pm 1,89^{ab}$	$72,04 \pm 1,86^{a}$	$62,22 \pm 1,91^a$	85,40
2	1 (40)	1 (40) -1 (6,00)	-1 (10)	$36,61 \pm 5,76^{b}$	$72,80 \pm 1,29^a$	$86,89 \pm <0,01^{c}$	$91,40\pm1,86^{bc}$	$90,11 \pm <0,01^{b}$	85'99
3	-1 (20)	1 (8,00)	-1 (10)	$59,57 \pm 1,89^a$	63.52 ± 5.59^{a}	$83,61 \pm <0,01^{ac}$	$90,32 \pm <0,01^{b}$	$83,33 \pm <0,01^{b}$	94,09
4	1 (40)	1 (8,00)	-1 (10)	$54,05 \pm 8,61^{ac}$	$54,60 \pm 1,70^{ab}$	$72,68 \pm 3,78^{b}$	$74,19 \pm 5,59^{a}$	$64,83 \pm 3,81^{a}$	96,84
S	-1 (20)	-1 (6,00)	1 (20)	$46,78\pm7,00^{abc}$	$24,89 \pm 1,30^{b}$	$78,14 \pm 1,89^{ab}$	$61,29 \pm 5,59^d$	$50,00 \pm 3,30^{\circ}$	82,12
9	1 (40)	-1 (6,00)	1 (20)	$40,98 \pm 11,36^{bc}$	$40,49 \pm 33,99^{ab}$	$72,68 \pm 1,89^{b}$	$73,12 \pm 3,73^{a}$	$28,87 \pm 5,09^{d}$	77,49
7	-1 (20)	1 (8,00)	1 (20)	$56,29 \pm 2,51^{ac}$	$78,38 \pm 8,51^{a}$	$89,07 \pm 1,89^{\circ}$	$100 \pm < 0.01^{\circ}$	$48,09 \pm 3,81^{\circ}$	97,53
∞	1 (40)	1 (8,00)	1 (20)	$45,90 \pm <0,01^{abc}$	$59,80 \pm 12,05^{ab}$	$84,70 \pm 3,79^{ac}$	$100 \pm <0,01^{c}$	$87,80 \pm 1,91^{b}$	62'96

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05). Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, a aplicação do tratamento eletrolítico de EC mostra eficiência na remoção das concentrações de MO, DQO, SST, turbidez, cor e fungos. Contudo, nota-se que os valores de remoção oscilaram nas diferentes condições experimentais propostas.

A Figura 11 exibe as representações gráficas de interação para a remoção dos parâmetros de remoção de DQO, turbidez e cor na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

Gráfico de Interação - Remoção DQO (%) Gráfico de Interação - Remoção Cor (%) 100 100 90 90 80 80 **70** DQO (%) 60 Cor (%) 60 **50** 50 40 30 40 20 10 °C **30** 10 °C 20 °C 20 °C 10 20 6,00 8,00 (a) 6,00 8,00 **(b)** рH pН Gráfico de Interação - Remoção Turbidez (%) Gráfico de Interação - Remoção Turbidez (%) 110 100 100 90 Turbidez (%) Furbidez (%) 80 **80 70** 60 60 рН 6,00 10 °C pH 8,00 20 °C **50 50** 6,00 8,00 20 40 (c) **(d)** pН

Figura 11 - Representação gráfica de interação de remoção de DQO, turbidez e cor na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção DQO (%); (b) Gráfico de Interação – Remoção Cor (%); (c) Gráfico de Interação - Remoção Turbidez (%), em função da Temperatura e pH; (d) Gráfico de Interação -Remoção Turbidez (%), em função da DC e pH. Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

 $DC (A/m^2)$

A Figura 12 apresenta as representações gráficas de interação para o parâmetro de remoção de SST na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

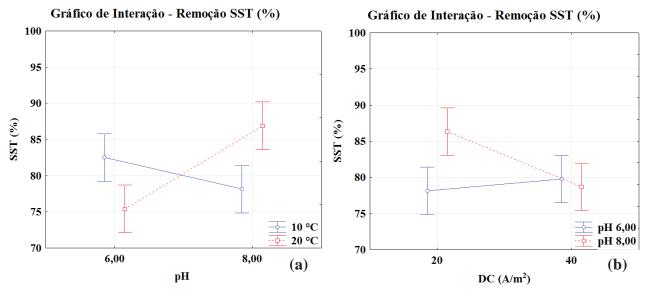


Figura 12 - Representação gráfica de interação de remoção SST na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção SST (%), em função da Temperatura e pH; (b) Gráfico de Interação – Remoção SST (%), em função da DC e pH.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observando a Figura 11 (a), (b) e (c) e Figura 12 (a) a interação entre as variáveis pH e temperatura apresentaram efeito significativo quanto a remoção dos poluentes DQO, cor, turbidez e SST.

O pH inicial das amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentou variação entre 6,00 a 7,50, indicando um caráter levemente ácido a neutro. Para a realização do tratamento de EC foram realizados ajustes no pH e utilizadas duas condições iniciais diferentes (pH = 6,00 e pH = 8,00). E após o tratamento de EC, em todas as condições experimentais realizadas, ocorreu a elevação do pH, apontando um efeito sinérgico em relação ao pH inicial. Esse comportamento é esperado (AVSAR; KURT; GONULLU, 2007; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007), visto que, o pH é responsável pela solubilidade dos hidróxidos metálicos. O aumento do pH durante a EC, dá-se também, devido à evolução do hidrogênio e os íons hidroxila (OH⁻), formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente (CHEN, 2004; HU et al., 2006; KOBYA et al., 2006; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007).

Analisando a Figura 11 (a), (b) e (c), referente à interação entre o pH e a temperatura, observa-se que realizando a EC com pH_{inicial} = 8,00, a temperatura não apresentou influência no mecanismo de remoção dos poluentes DQO, turbidez e cor da água, pois a elevação do pH durante o tratamento de EC favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação

dos flocos, por consequência a remoção desses poluentes (CHEN, 2004; KHEMIS et al., 2006; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011). Portanto, o tratamento de EC pode ser aplicado na planta industrial de processamento de maçãs, indiferente do período ou estação do ano, desde que se realize o controle de pH. Já na Figura 11 (d), observa-se que o efeito da DC na remoção de turbidez foi minimizado pela elevação do pH durante o tratamento de EC, que favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação dos flocos.

A Figura 12 (**b**) apresenta o efeito da interação entre a DC e o pH na remoção de SST da água de processamento de maçãs. Percebe-se que quando foi utilizada a DC de 40 A/m², o efeito do pH na remoção deste poluente foi minimizado, pois em uma DC maior há um favorecimento na formação dos coagulantes no meio (HOLT et al., 2005).

A Figura 13 (a) e (b) mostra as representações gráficas de interação para remoção de fungos na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

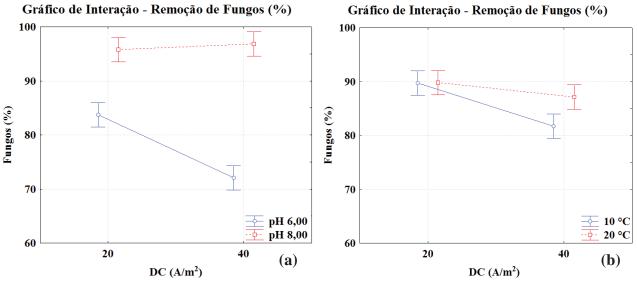


Figura 13 – Representação gráfica de interação da remoção de fungos na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção Fungos (%), em função da DC e pH; (b) Gráfico de Interação – Remoção Fungos (%), em função da DC e Temperatura.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observa-se que o tratamento eletrolítico de EC apresentou redução de fungos presentes na água de processamento de maçãs. Essa redução pode ser devido ao campo elétrico que a EC impõe sobre a parede celular dos fungos, fazendo com que haja mudança nos poros da membrana celular, aumentando a permeabilidade da mesma, ocasionando a lise (rompimento) das células, consequentemente, a morte dos fungos (BOUDJEMA et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2016). A corrente elétrica desempenha um papel fundamental na

eficácia do tratamento e especialmente na destruição de microrganismos através da formação de poros na membrana citoplasmática, o que aumenta a permeabilidade da célula. Assim, a troca entre e extracelular não é controlada pela parede da célula, mas permite o escape citoplasma seguido pela morte da célula (BOUDJEMA et al., 2014).

Considerando a Figura 13 (a) e (b), nota-se o efeito significativo na remoção de fungos da água, em função das variáveis DC e pH, bem como a interação entre as variáveis DC e temperatura.

Referente à interação entre DC e pH, nota-se que realizando a EC com pH_{inicial} = 8,00, a DC não apresentou influência no mecanismo de remoção de fungos. Avaliando o pH inicial das amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentou variação entre 6,0 a 7,5. Para a realização do tratamento de EC foram feitos ajustes no pH e utilizadas duas condições iniciais diferentes (pH = 6,00 e pH = 8,00). E após o tratamento de EC, em todas as condições experimentais realizadas, ocorreu a elevação do pH, apontando um efeito sinérgico em relação ao pH inicial. Esse aumento do pH durante a EC pode ter auxiliado na redução da contaminação fúngica na água de processo, pois níveis elevados de pH, podem reduzir a atividade fúngica (GONÇALVES et al., 2006).

Os resultados apresentados na Etapa 1, analisados conjuntamente, permitiram a seleção de uma condição operacional adequada de TDH de 40 minutos, agitação mecânica de 40 rpm, DC de 20 A/m^2 , pH = 8,00 e temperatura de 10 °C.

Diante do exposto, para a Etapa 2 foi elaborado um Reator Contínuo de Eletrólise (RCE) para produzir água que alimentou o sistema de PSM.

4.3 ETAPA 2: TRATAMENTO REATOR CONTÍNUO ELETROLÍTICO (RCE)

O sistema de tratamento no RCE teve duração de 80 minutos e a vazão foi de 750 mL/min. Foram realizados dois ensaios identificados RCE 1 (Amostra 6) e RCE 2 (Amostra7).

O pH inicial das amostras foi ajustado para o tratamento no RCE e durante o processo de tratamento houve o aumento do pH (RCE 1 pH = 8,91 e RCE 2 pH = 8,93). Como já discutido anteriormente, o aumento do pH durante a EC ocorre devido à evolução do hidrogênio e os íons hidroxila (OH⁻) formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente (CHEN, 2004; KOBYA et al., 2006; SHAFAEI;

REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007). Dessa forma, o excesso de íons hidroxila (OH⁻) gerados pode elevar o pH das amostras tratadas por EC.

A Tabela 6 apresenta os resultados de caracterização da água produzida no sistema do RCE.

Tabela 6 – Eficiência de remoção dos poluentes no RCE

	Eficiência (% de	remoção)
Parâmetros	Tratamento de EC em batelada	RCE
	(Ensaio 3)	(Média RCE 1 e RCE 2)
MO	59,57 ± 1,89	$55,39 \pm 3,01$
DQO	$63,52 \pm 5,59$	$35,38 \pm 5,88$
SST	$83,61 \pm < 0,01$	$29,70 \pm 16,70$
Turbidez	$90,32 \pm < 0,01$	$62,19 \pm 9,18$
Cor	$83,33 \pm < 0,01$	$37,88 \pm 23,76$
Fungos	$94,09 \pm < 0,01$	$61,65 \pm 5,20$

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6, em comparação com os resultados no tratamento em batelada, não se obteve a mesma remoção no RCE, isto pode ser atribuído à variação nas características da água de alimentação em cada ensaio, que indica que na aplicação real, pode-se perder eficiência do tratamento dependendo da qualidade da água de processamento.

Considerando os resultados de remoção de SST, observa-se baixa remoção. Durante a eletrólise podem ser formados microflocos que permanecem em suspensão, mesmo havendo o processo de flotação, (CHEN, 2004; JIN; GONG; WANG, 2015; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012). Esses microflocos em suspensão possuem separação dificultada, devido à sua baixa velocidade de sedimentação e podem ser acarreados na saída do RCE (BRIÃO, 2015). Diante do exposto, o residual de poluentes da água tratada no RCE poderá ser removido posteriormente no PSM.

Nesta Etapa foram realizadas análises de alumínio residual dos processos de tratamento no RCE. As amostras foram identificadas pelos números dos Relatórios de Ensaio: nº. 7784/2016 – água de processo coletada em novembro de 2016 (AMOSTRA 6); nº.

7785/2016 – água tratada no RCE 1 (40 minutos de tratamento); nº. 8557/2016 – água de processo coletada em dezembro de 2016 (AMOSTRA 7); nº. 8558/2016 – água tratada no RCE 2 (40 minutos de tratamento); nº. 8559/2016 – água tratada no RCE 2 (80 minutos de tratamento).

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise de alumínio residual nas amostras tratadas de RCE 1 e RCE 2.

Tabela 7 – Resultados análise de alumínio residual nas amostras brutas e tratadas no RCE

Amagtwag	Relatórios de ensaio	Alumínio
Amostras	Relatorios de ensaio	(mg/L)
AMOSTRA 6 (bruta)	7784/2016	0,24
RCE 1 (tratada)	7785/2016	0,60
AMOSTRA 7 (bruta)	8557/2016	0,09
RCE 2 (tratada – 40 min)	8558/2016	1,22
RCE 2 (tratada – 80 min)	8559/2016	0,69

Legenda: **AMOSTRA 6** e **AMOSTRA 7** – Água do processamento da indústria de maçãs (bruta); **RCE** 1 – Água tratada no primeiro ensaio (40 minutos); **RCE 2** – Água tratada no segundo ensaio (coleta aos 40 min e 80 min).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Os Relatórios de Ensaio nº. 7784/2016 e nº. 8557/2016 representam a análise das amostras de água do processamento da indústria de maçãs. A água utilizada para o abastecimento das calhas de processamento das maçãs passa por sistema coagulação/floculação com sais de alumínio, antes de entrar no processo, o que explica a presença de residual de alumínio nas amostras provenientes da indústria.

Avaliando os resultados dos ensaios nº. 7785/2016 e nº. 8558/2016 verifica-se que após os primeiros 40 minutos de tratamento no RCE, a concentração dos íons de alumínio aumentou, indicando que houve um acúmulo no reator, não havendo o equilíbrio entre a produção de íons de alumínio pelo ânodo e a interação desses íons com os contaminantes presentes nas amostras. Contudo, o ensaio nº. 8559/2016 mostra que ao término do tratamento (80 minutos), a concentração de íons de alumínio diminuiu. Como o processo de tratamento no reator é contínuo, a alimentação do RCE prosseguiu e os íons que estavam presentes no meio aquoso e os continuamente produzidos, desestabilizaram as partículas contaminantes em suspensão, formando flocos que podem ter flotado, sedimentado e até mesmo sido acarreados na saída do RCE

O tratamento realizado no RCE 1 teve um consumo de 3,7 kWh/m³ nos primeiros 40 minutos de processo e ao término (80 minutos) foram consumidos no total 8,0 kWh/m³. O tratamento realizado no RCE 2 teve um consumo de 2,0 kWh/m³ nos primeiros 40 minutos de processo e ao término (80 minutos) foram consumidos no total 4,5 kWh/m³. Quando comparado o consumo de energia nos dois ensaios, percebe-se que o tratamento realizado no RCE 1 teve maior consumo, devido a condutividade elétrica desta amostra ser menor (111,7 μS.cm⁻¹), quando comparada com a amostra utilizada no RCE 2 (232,0 μS.cm⁻¹) . Quanto menor a condutividade elétrica, maior o consumo de energia, ambas as grandezas físicas são inversamente proporcionais.

4.4 ETAPA 3: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM) DE MICROFILTRAÇÃO (MF)

A Tabela 8 apresenta os resultados de caracterização da água produzida no sistema combinado reator contínuo eletrolítico (RCE) e o processo de separação por membrana (PSM) de microfiltração (MF).

Tabela 8 – Eficiência de remoção dos poluentes no sistema combinado REC e PSM

	Efic	ciência (% de remoção)	
Parâmetros	RCE	RCE + MF 0,1 bar	RCE + MF 0,4 bar
	(Média RCE 1 e RCE 2)		
MO	$55,39 \pm 3,01$	$69,35 \pm 2,79^{a}$	$73,88 \pm 1,81^{a}$
DQO	$35,38 \pm 5,88$	$49,21 \pm 0,54^{b}$	$59,35 \pm 2,66^{a}$
SST	$29,70 \pm 16,70$	$83,02 \pm 9,43^{a}$	$82,93 \pm 2,44^{a}$
Turbidez	$62,19 \pm 9,18$	$93,27 \pm 0,45^{a}$	$91,23 \pm 4,23^{a}$
Cor	$37,88 \pm 23,76$	$93,26 \pm 0,00^{a}$	$90,20 \pm 2,25^{a}$
Fungos	$61,65 \pm 5,20$	$100 \pm < 0.01^{a}$	$100 \pm < 0.01^{a}$

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma linha diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Analisando a Tabela 8, a combinação do sistema de RCE e PSM removeu os poluentes e fungos em comparação à concentração inicial da água das calhas da indústria de processamento de maçãs.

Nota-se, que o tratamento com a membrana de MF operado às pressões de 0,1 bar e 0,4 bar, não apresentaram diferença significativa, ao nível de significância de α < 5,00%, exceto para o parâmetro de DQO.

A Figura 14 apresenta a comparação do aspecto visual da amostra da água do processamento após o processo de RCE e a combinação de RCE + PSM.

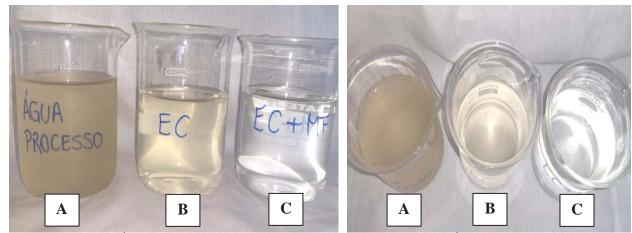


Figura 14 – Comparação visual das amostras de água

Legenda: **A** – Água das calhas da indústria de processamento de maçãs; **B** – Água tratada no processo de EC – RCE; **C** – Água tratada no processo combinado RCE + PSM (MF). Fonte: Do Autor (2017).

Analisando a Figura 14, nota-se que apenas o processo de tratamento no RCE não foi capaz de remover a cor, mas a combinação do sistema RCE e PSM atingiu níveis de remoções da cor acima de 90,00%.

Em relação ao pH, para que as amostras RCE 1 e RCE 2 pudessem ser submetidas ao processo de PSM, foi necessário ajustar o pH das mesmas para caráter neutro. Durante a PSM não houve alteração do pH.

A Figura 15 apresenta os fluxos permeados do sistema combinado REC e PSM, nas diferentes pressões testadas (0,1 bar e 0,4 bar), pelo período de 60 minutos.

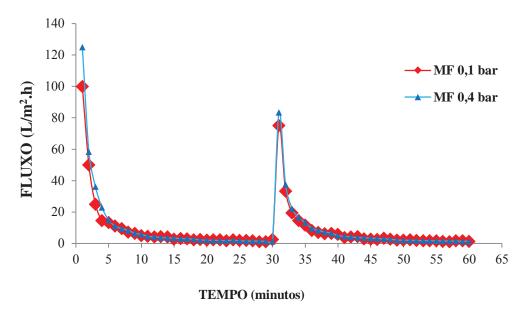


Figura 15 – Fluxos permeados da membrana de MF em diferentes pressões

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observa-se na Figura 15 que os fluxos dos permeados da membrana de MF sofreram severo declínio nos primeiros minutos de filtração, em ambas as pressões, sendo que a queda do fluxo da membrana foi de 98,00% em ambas as pressões, durante o primeiro ciclo de 30 minutos. Essa redução contínua do fluxo de permeado no decorrer do processo pode estar associada ao aumento da resistência da membrana à transferência de massa (polarização por concentração), em virtude da redução da porosidade (entupimento ou adsorção), do fenômeno de colmatação ("fouling") ou formação de camada de gel próximo à superfície da membrana (BONAMIGO, 2014; CHANG et al., 2015; GAMAGE e CHELLAM, 2011; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

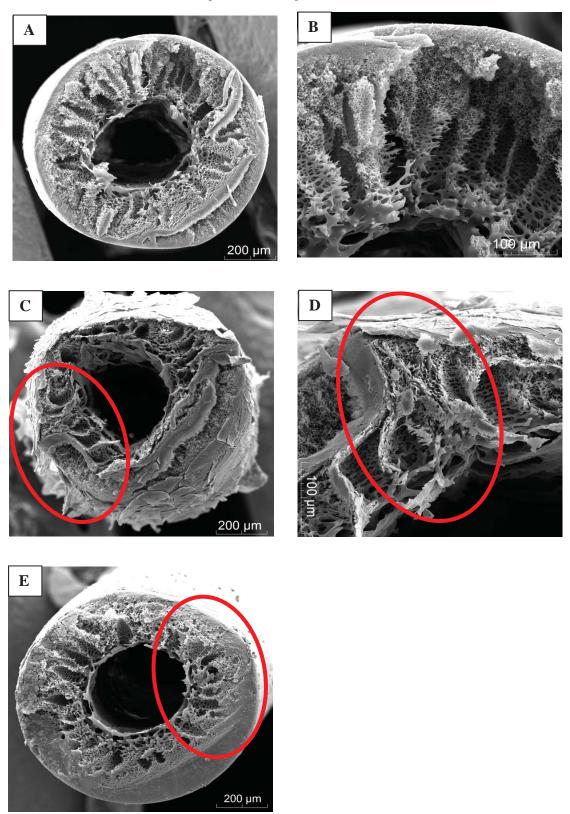
Percebe-se que após o primeiro ciclo de 30 minutos de filtração (início do segundo ciclo de filtração), os fluxos permeados apresentaram significativa recuperação, devido à realização do processo de retrolavagem de 1 minuto. Neste procedimento, o fluxo de água através da membrana foi invertido para remover qualquer partícula de material e incrustações que possam ter se formado sobre a superfície da membrana (BAKER 2004; CHANG et al., 2015). Contudo, não houve uma recuperação total dos fluxos permeados em nenhuma das duas pressões testadas. A membrana operada à pressão de 0,1 bar recuperou 75,00% do fluxo permeado e à pressão 0,4 bar recuperou 67,00%, isto pode ter ocorrido porque o tempo aplicado de retrolavagem não tenha sido suficiente para a remoção da camada formada na superfície da membrana (BONAMIGO, 2014). Sendo assim, o aumento da sequência de retrolavagens, ou até mesmo do tempo de duração da mesma, poderiam ser opções para

melhorar a eficiência de remoção de poluentes durante a filtração. Diante do exposto, a melhor condição observada foi à pressão 0,1 bar.

Então, selecionou-se para a próxima etapa, a pressão de 0,1 bar, devido à questão de economia de energia do processo e recuperação do fluxo permeado.

A Figura 16 apresenta as micrografías da membrana de MF antes e após a filtração (pressão 0,1 bar) das amostras de água produzidas no RCE.

Figura 16 – Micrografias da membrana de MF.



Legenda: Microscopia da membrana de MF: **A** – antes do tratamento (aumento da imagem de 400 vezes); **B** – antes do tratamento (aumento da imagem de 1.200 vezes); **C** – após a filtração (400 vezes); **D** – após filtração (1.200 vezes); **E** – após filtração (1.200 vezes).

Fonte: Do Autor (2017).

De acordo com a Figura 16 **C**, **D** e **E**, observa-se que após a filtração da amostra produzida no RCE houve a retenção física de partículas na superfície da membrana, o que reduziu a porosidade (entupimento ou adsorção) da mesma. Possivelmente, essas partículas sejam provenientes de matéria orgânica natural (MON) presentes na água de processamento de maçã (CHANG et al., 2015; LEIKNES, ØDEGAARD e MYKLEBUST, 2004) e residual de fungos (HAKIZIMANA et al., 2016). Essa retenção física de particulado na superfície da membrana de MF foi responsável pela queda do fluxo permeado, conforme exposto na Figura 15.

A combinação do RCE e do PSM apresentou eficiência na remoção dos poluentes e as condições operacionais para a aplicação do sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçã foi o TDH de 40 minutos, agitação mecânica de 40 rpm, DC de 20 A/m², pH = 8,00, temperatura de 10 °C e pressão 0,1 bar.

4.5 ETAPA 4: TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE ELETROXIDAÇÃO (EO)

Para complementar o sistema híbrido de eletrólise e membranas, realizou-se ensaios de eletroxidação (EO). A Tabela 9 apresenta os dados de eficiência de remoção dos poluentes no sistema reator contínuo eletrolítico (RCE) + processo de separação por membrana (PSM) + eletroxidação (EO).

Tabela 9 - Eficiência de remoção dos poluentes no sistema combinado REC + PSM + EO

		Eficiência	(% de remoção)	
Parâmetros	RCE	RCE + MF	RCE + PSM ((MF 0,1) + EO
	(Média RCE 1 e RCE 2)	0,1 bar	$DC = 20 \text{ A/m}^2$	$DC = 50 \text{ A/m}^2$
MO	$55,39 \pm 3,01$	$69,35 \pm 2,79$	$77,13 \pm 2,08^{a}$	$84,03 \pm 1,12^{b}$
DQO	$35,38 \pm 5,88$	$49,21 \pm 0,54$	$67,06 \pm 0,45^{a}$	$74,86 \pm 1,60^{a}$
SST	$29,70 \pm 16,70$	$83,02 \pm 9,43$	$88,64 \pm 0,05^a$	$88,33 \pm 0,40^{a}$
Turbidez	$62,19 \pm 9,18$	$93,27 \pm 0,45$	$94,44 \pm 4,54^{a}$	$97,14 \pm 0,71^{a}$
Cor	$37,88 \pm 23,76$	$93,26 \pm 0,00$	$95,51 \pm 2,65^{a}$	$95,94 \pm 2,57^{a}$
Fungos	$61,65 \pm 5,20$	$100 \pm < 0.01$	$100 \pm < 0.01^{a}$	$100 \pm < 0.01^{a}$

Resultados expressos como média de três determinações \pm desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma linha diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

O tratamento de EO, em ambas as DC selecionadas, melhorou a eficiência de remoção dos poluentes. Conforme a Tabela 9, as remoções de DQO, SST, turbidez, cor e fungos não sofreram influência significativa, ao nível de significância de α < 5,0%, nos tratamentos com as diferentes DC (20 A/m² e 50 A/m²).

A EO auxiliou no melhoramento da remoção dos poluentes, como pós-tratamento. Conforme a literatura, a EO tem sido utilizada em sistemas híbridos para a desinfecção (GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2013; HUANG et al., 2008; JEONG; KIM; YOON, 2009;MOOK; AROUA; ISSABAYEVA, 2014; ZHU et al., 2015), para a remoção de substâncias recalcitrantes (KUMAR; SINGH; SRIVASTAVA, 2015) e antibióticos (LIU et al, 2015) de águas e águas residuárias, e também, utilizada como etapa preliminar ao processo de filtração, para a remoção de matéria orgânica natural (MON), como substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) e minimizar os impactos da retenção física de partículas na superfície da membrana e da incrustação dos poros da membrana (CHEN; DENG, 2012).

Diante do exposto, a EO pode ser utilizada como pós-tratamento, bem como, etapa preliminar à filtração no sistema híbrido de eletrólise e membranas.

5 CONCLUSÃO

As amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentaram variações nos parâmetros de caracterização, devido à diversificação das amostras, bem como o período de coleta, que favorece a contaminação da água de processo por poluentes e microrganismos, reduzindo o ciclo de vida útil da água no processo.

A aplicação do tratamento eletrolítico de eletrocoagulação (EC) em batelada e contínuo (RCE) mostrou eficiência na remoção dos poluentes MO, DQO, SST, turbidez, cor e fungos, em função das variáveis TDH, agitação do sistema, DC, pH e temperatura. O TDH e agitação do sistema de EC foram diretamente proporcionais à eficiência de remoção dos poluentes, pois quando realizada a EC por mais tempo, aumentou a concentração de íons metálicos e flocos de hidróxidos, e com agitação e dispersão eficiente, houve o favorecimento da remoção das partículas poluentes. Quanto às variáveis DC, pH e temperatura, a principal interação observada foi entre as variáveis pH e temperatura. A elevação do pH durante o tratamento de EC favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação dos flocos, e em seguida, a eletroflotação, através do gás hidrogênio (H_{2(g)}), promoveu a remoção dos poluentes.

O tratamento no reator contínuo eletrolítico (RCE) associado ao processo de separação por membrana (PSM) de microfiltração (MF) apresentou capacidade de remoção dos poluentes, sendo que o processou atingiu 100% de remoção de fungos. Percebeu-se, que o tratamento com a membrana de MF operado às pressões de 0,1 bar e 0,4 bar, não apresentaram diferença significativa para a remoção dos poluentes da água de processamento. Todavia, a pressão de 0,1 bar apresentou a melhor recuperação do fluxo permeado. Diante disso, selecionou-se a pressão de 0,1 bar, devido à questão de economia de energia do processo e ter apresentado a melhor recuperação do fluxo permeado.

A realização do tratamento de EO melhorou a eficiência de remoção dos poluentes, como pós-tratamento e pode ser utilizado como um tratamento preliminar à filtração, visando minimizar os impactos da retenção física de partículas na superfície da membrana e possível incrustação dos poros da membrana.

A combinação do sistema híbrido de eletrólise e membrana mostrou ser uma promissora alternativa para ampliação do ciclo de vida útil da água na indústria de processamento de maçãs.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- a) realizar ensaios de longa duração com o RCE visando determinar o consumo de energia e custos relacionados, a análise econômica, bem como o custo para implantação do sistema híbrido na planta industrial de uma indústria de processamento de maçãs;
- **b**) avaliar o tratamento com diferentes conformações dos eletrodos de alumínio, variando tamanho e verificar ao longo do processo de tratamento o desgaste dos eletrodos;
- c) analisar a influência da aplicação do sistema híbrido de eletrólise e membranas para a remoção de matéria orgânica natural (MON) – substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos);
- d) testar o sistema híbrido para o tratamento da água do introdutor de bins na indústria de processamento de maçãs;
- e) verificar se os filtros hoje utilizados na indústria de processamento de maçãs não substituiriam o processo de separação por membrana de microfiltração.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9897: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento. Rio de Janeiro – RJ, 1987a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores—Procedimento. Rio de Janeiro — RJ, 1987b.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10739: Água – Determinação de Oxigênio Consumido – Método do permanganato de potássio. Rio de Janeiro – RJ, 1989.

ABPM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE MAÇÃ. Disponível em: www.abpm.org.br/>. Acesso em: 29 de agosto de 2015 e16 de abril de 2016.

AGAPOMI. Associação Gaúcha dos Produtores de Maçã do Rio Grande do Sul. 2015. Disponível em: http://agapomi.com.br/>. Acesso em: 29 de agosto de 2015.

ANTONIOLLI, L. R. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 94: Ocorrência de dano mecânico por impacto nas operações de colheita e pós-colheita de maçãs. Bento Gonçalves – RS, versão eletrônica ISSN 1808-6810, 2012.

AOUNI, A.; FERSI, M.; ALI, M. B. S.; DHAHBI, M. Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p. 868-874, 2009.

AVSAR, Y.; KURT, U.; GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 148, n. 1, p. 340-345, 2007.

APHA.AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: IWWA, 2012.

BAGGA, A.; CHELLAM, S.; CLIFFORD, D. A. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 82-93, 2008.

BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. 2 ed. John Wiley & Sons, 2004.

- BALTAR, A. A. S. **Tratamento físico-químico para água residuária da classificação de maçãs**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Universidade de Passo Fundo (UPF), Passo Fundo RS, 2015.
- BANI-MELHEM, K.; SMITH, E.; Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 201-210, 2012.
- BARBOSA, I. L. **Avaliação de processos de separação por membranas para geração de águas de reuso em um centro comercial**. 2009. Tese (Mestrado em Ciências), Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (TPQB), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ, 2009.
- BASSO, D. E. **Avaliação do controle de fungos no sistema de tratamento de água do processamento de maçãs**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Universidade de Passo Fundo (UPF), Passo Fundo RS, 2015.
- BAYAR,S.; YILDIZ, Y. S.; YILMAZ, A. E.; IRDEMEZ, S. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. **Desalination**, v. 280, p. 103-107, 2011.
- BAZRAFSHAN, E.; MOEIN, H.; MOSTAFAPOUR, F. K.; NAKHAIE, S. Application of Electrocoagulation Process for Dairy Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry: Hindawi Publishing Corporation**, v. 2013, p.1-8, 2013.
- BEN-SASSON, M.; LIN, Y. M.; ADIN, A. Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary-effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 82, p. 63-70, 2011.
- BET-MOUSHOUL; E.; MANSOURPANAH, Y.; FARHADI, KH; TABATABAEI, M.TiO2 nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**,v. 283, p. 29-46, 2016.
- BITTENCOURT, C.C.; MATTEI, L. F; SANT'ANNA, P. R.; LONGO, O. C.; BARONE, F. M. A cadeia produtiva da maçã em Santa Catarina: competitividade segundo produção e *packing house*. **Revista de Administração Pública RAP (FGV EBAPE**). Rio de Janeiro RJ, v. 45, nº. 4, p. 1199-222, julho/agosto, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/rap/v45n4/a13v45n4.pdf>. Acesso em: 29 de agosto de 2015.

BNDES. Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social. **Informativo Técnico SEAGRI – Fruticultura:** A Produção de Maçã no Brasil. Rio de Janeiro – RJ, nº. 2, novembro, 2010.

BONAMIGO, M. A. **Microfiltração e ultrafiltração para pós-tratamento de efluente de estação de tratamento de esgoto para reuso doméstico não potável**. 2014. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo – RS, 2014.

BOUDJEMA, N.; DROUICHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1564-570, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA). Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal – DIPOA. Portaria nº. 368 de 04 de setembro de 1997. Regulamento técnico sobre as condições higiênico - sanitárias e de boas práticas de elaboração para estabelecimentos elaboradores/industrializadores de alimentos. Brasília – DF, 1997. Disponível em: http://www.diariodasleis.com.br/busca/exibelink.php?numlink=1-77-29-1997-09-04-368>. Acesso em: 15 de setembro de 2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária E Abastecimento - Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº. 62, de 26 de Agosto de 2003. Oficializar os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. Brasília – DF, 2003. Disponível em:

http://www.a3q.com.br/dmdocuments/Instru_Normativa_62.pdf> . Acesso em: 05 de março de 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa nº. 5, de 9 de fevereiro de 2006. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade da Maçã. Brasília— DF, 2006. Disponível em:

http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/MacaIN052006.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF, 2011b. Disponível em:

http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/portaria-ms-2914.pdf>. Acesso em: 07 de outubro de 2015.

- BRDE. Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. Superintendência de Planejamento. **Cadeia Produtiva da Maçã no Brasil:** Produção, armazenagem, comercialização, industrialização e apoio do BRDE na Região Sul do Brasil. Porto Alegre RS: BRDE, 65 p., 2005.
- BRIÃO, E. B. **Eletrocoagulação seguida de ultrafiltração para pós-tratamento de esgoto para reuso doméstico não potável**. 2015. 84 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo RS, 2015.
- CAN, O. T. COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 65-73, 2014.
- CARIO, S. A. F.; SEABRA, F.; NICOLAU, J. A.; SIMIONI, F. J.; BITTENCOURT, C. Implicações e consequências da deficiência de infraestrutura de armazenamento de maçã em Santa Catarina. **Análise Revista de Administração da PUCRS**. Porto Alegre RS, v. 23, n°. 2, p. 182-192, maio/agosto, 2012. Disponível em: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:YTKP5_BLLMgJ:revistaseletronic as.pucrs.br/ojs/index.php/face/article/download/6706/12743+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 07 de setembro de 2015.
- CASTRO, R. J. S. de; SATO, H. H. Biologically active peptides: Processes for their generation, purification and identification and applications as natural additives in the food and pharmaceutical industries. **Food Research International**, v. 74, p. 185–198, 2015.
- CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2. Ed. São Paulo: Engenho, 2012.
- CHANG, H.; QU, F.; LIU, B.; YU, H.; LI, K.; SHAO, S.; LI, G.; LIANG, H. Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: Effects of membrane properties and backwash water composition. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 723-733, 2015.
- CHEKLI, L.; PHUNTSHO, S.; KIM, J. E.; KIM, J.; CHOI, J. Y.; CHOI, J.-S.; KIM, S.; KIM, J. H.; HONG, S.; SOHN, J.; SHON, H. K. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 430-449, 2016.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; DENG, H. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. **Desalination**, v.300, p. 51-57, 2012.

CHENG, M.L.; HO, H.-Y.; HUANG, Y.-W.; LU, F.-J.; CHIU, D. T.-Y. Humic acid induces oxidative DNA damage, growth retardation, and apoptosis in human primary fibroblasts. **Experimental Biology and Medicine**, v. 228(4), p. 413-423, 2003.

CHITARRA, M. I. F.; CHITRRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manejo**. 2. ed. Lavras: Ufla, p. 785, 2005.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. 1ª ed. São Carlos: Rima, 2004, 96 p.

CRUZ, M. R.; ZAPPAS, G.; MALAFAIA, G. C.; CAMARGO, M. E. Logística e organização da cadeia produtiva da maçã em Vacaria. In: **VI Congresso Virtual Brasileiro de Administração (CONVIBRA 09)**, São Paulo – SP, 2009.

EL-ASHTOUKHI; AMIN; N. K.; ABDELWABHAB, O. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 205–210, 2009.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-LOBANEY, A.; MAKHLOUF, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 180-185, 2009.

EL-TAWELL, Y. A.; NASSEF, E. M.; ELKHERIANY, I.; SAYED, D. Removal of Cr (VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, -. 183-192, 2015.

EVANS, C. D.; MONTEITH, D. T.; COOPER, D. M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. **Environmental Pollution**, v. 137, p. 55-71, 2005.

FENG, C.; SUZUKI, K.; ZHAO, S.; SUGIURA, N.; SHIMADA, S.; MAEKAWA, T. Water disinfection by electrochemical treatment. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 21-25, 2004.

FOMENTINI, D. F. **Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários**. 2012. 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Agricultura), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, 2012.

GAMAGE, N. P.; CHELLAM, S. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 97-105, 2011.

GAMAGE, N. P.; RIMER, J. D.; CHELLAM, S. Improvements in permeate flux by aluminum electroflotation pretreatment during microfiltration of surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 411-412, p. 45-53, 2012.

GARCÍA-MONTOYA, M. F.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; ALATORRE-ORDAZA, A.; GALINDO, R.; ORNELAS, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 238-243, 2015.

GIRARDI, C. L.; SANHUEZA, R. M. V.; BENDER, R. J. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 31: Manejo Pós-Colheita e Rastreabilidade na Produção Integrada de Maçãs. Bento Gonçalves – RS, versão eletrônica: ISSN 1516-5914, 2002. Disponível em: http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir031.pdf>. Acesso em 03 de outubro de 2015.

GIRARDI, C. L. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 37: Boas Práticas Agrícolas e Pós-Colheita na Produção Integrada de Maçãs. Bento Gonçalves – RS, versão eletrônica: ISSN 1516-5914, 2002. Disponível em:

http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir037.pdf. Acesso em: 03 de outubro de 2015.

GIRARDI, C. L. et al. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Maçã: Pós-colheita. 1ª Ed. Bento Gonçalves – RS: Embrapa Uva e Vinho; Embrapa Informação Tecnológica, 109 p., 2004. Disponível em: http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00075180.pdf>. Acesso em: 04 de outubro de 2015.

GÓMEZ-LÓPEZ, V.; GOBET, J.; SELMA, M. V.; GIL, M. I.; ALLENDE, A. Operating conditions for the electrolytic disinfection of process wash water from the fresh-cut industry contaminated with E. coli o157:H7. **Food Control**, v. 29, p. 42-48, 2013.

GONÇALVES, A. B.; RUSSEL, R.; PATERSON, M.; LIMA, N. Survey and significance of filamentous fungi from tap water. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 209, n. 3, p. 257-264, 2006.

- HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação por Membranas**. 2006. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, Rio de Janeiro RJ, 2006.
- HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; VIAL, Ch.; DROGUI, P.; OUMANI, A.; NAJA, J.; HILALI, L. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. **Desalination**, v. 393, p. 90-101, 2016.
- HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. Trad. J. A. P. Bonapace; O. E. Barcia. 6^a Ed. Rio de Janeiro RJ: LTC, 2005.
- HAN, N.; HUANG, G.; AN, C.; ZHAO, S.; YAO, Y.; FU, H.; LI, W. Removal of Sulfonated Humic Acid through a Hybrid Electrocoagulation—Ultrafiltration Process. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 5793-5801, 2015.
- HEMKEMEIER, M. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 2001.
- HENQUÍN, E. R.; COLLI, A. N.; BERGMANN, M. E. H.; BISANG, J. M. Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water. **Chemical Engineering and Processing**, v. 65, p. 45-52, 2013.
- HOLT, P. K., BARTON, G. W., WARK, M., MITCHELL, C. A.A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2, p. 233-248, 2002.
- HU,C.Y., LO, S.L., LI, C. M., KUAN, W. H. Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electro-coagulation-flotation process with surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 120, n. 1, p. 15-20. 2005.
- HUANG, Y.; HUNG, Y.; HSU, S.; HUANG, Y.; HWANG, D. Application of electrolyzed water in the food industry. **Food Control**, v. 19, p. 329–345, 2008.
- JEONG, J.; KIM, C.; YOON, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. **Water Research**, v. 43, p. 895-901, 2009.

JIN, Z.; GONG, H.; WANG, K. Application of hybrid coagulation microfiltration with air backflushing to direct sewage concentration for organic matter recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 824-831, 2015.

JULIO, M. De; BERNANDO, L. Di; NEVES, E. F. A. Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de fenton e da flotação por ar dissolvido. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 23, 2005, Campo Grande – MS.

KHEMIS, M., LECLERC, J.-P., TANGUY, G., VALENTIN, G., LAPICQUE, F. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. **Chemical Engineering Science**, v.61 (11), p. 3602-3609, 2006.

KIMURA, M.; MATSUI, Y.; SAITO, S.; TAKAHASHI, T.; NAKAGAWA, M.; SHIRASAKI, N.; MATSUSHITA, T. Hydraulically irreversible membrane fouling during coagulation—microfiltration and its control by using high-basicity polyaluminum chloride. **Journal of Membrane Science**, v. 477, p. 115-122, 2015.

KIST, B. B. et al. **Anuário brasileiro da maçã 2015**. Santa Cruz do Sul – RS: Editora Gazeta Santa Cruz, 72 p., 2015.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, p. 402–417, 2009.

KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.133, p. 172-176, 2006.

KOVALESKI, A.; RIBEIRO, L. G. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 34: Manejo de Pragas na Produção Integrada de Maçãs. Bento Gonçalves – RS, versão eletrônica: ISSN 1516-5914, 2002. Disponível em:

http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir034.pdf. Acesso em: 05 de outubro de 2015.

KUMAR, S.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 135–143, 2015.

- LEIKNES, T.; ØDEGAARD, H.; MYKLEBUST, K. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation—microfiltration using metal membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 47-55, 2004.
- LI, X.-Y.; CUI, Y.-H.; FENG, Y.-J.; XIE, Z.-M.; GU, J.-D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, p. 1972-1981, 2005.
- LIU, T.; CHENA, Z.-L.; YU, W.-Z.; SHEN, J.-M.; GREGORY, J. Effect of two-stage coagulant addition on coagulation ultrafiltration process for treatment of humic-rich water. **Water Research**, v. 45, p. 4260-4268, 2011.
- LIU, P.; ZHANGA, H.; FENGB, Y.; SHENA, C.; YANGA, F. Integrating electrochemical oxidation into forward osmosis process for removal of trace antibiotics in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 296, p. 248-255, 2015.
- LUU, T. L.; KIM, J.; YOON; J. Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 400-404, 2015.
- MCKIE, M.; ANDREWS, S. A.; ADREWS, R. C. Conventional drinking water treatment and direct biofiltration for the removal of pharmaceuticals and artificial sweeteners: A pilot-scale approach. **Science of The Total Environment**, v. 544, p. 10-17, 2016.
- MALAFAIA, G. C.; CAMARGO, M. E.; AZEVEDO, D. B.; SANHUEZA, M. R. V.Desafios para a articulação de um sistema agroalimentar local no agronegócio brasileiro da maçã: o caso da região dos Campos de Cima da Serra. **RACE**, Unoesc, v. 8, n.1, p.113-134, jan./jun, 2009.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105–145, 2009.
- MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 189-197, 2010.
- MEHRPARVAR, A.; RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAHI, M. Modified ultrafiltration membranes for humic acid removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 275-282, 2014.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation—electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, p. 573-577, 2010.

MÓLGORA, C. C.; DOMÍNGUEZ, A. M.; AVILA, E. M.; DROGUI, P.; BUELNA, G. Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 645-651, 2013.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVISKY, P.; GOMES, M. K.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199-210, 2004.

MOOK, W.T.; AROUA, M. K.; ISSABAYEVA, G. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 36-46, 2014.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Revista Química Nova**, v. 27, nº. 5, p. 701-705, 2004.

MORETTI, C. L.; SARGENT, S. A. Alteração de sabor e aroma em tomates causada por impacto. **ScientiaAgrícola**, v.57, n. 3, p. 385-388, 2000.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Netherlands: **Kluwe Academic Publishers**. 1996.

NUVOLARI, A. (Coord.). Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2011.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation withparallel plate electrodes. **Water Research**, v. 40, p. 1179-118, 2006.

PÉREZ, G.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. **Water Research**, v. 44, p. 2763-2772, 2010.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 123-129, 2004.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria da Agricultura e Pecuária. Secretário da Agricultura prestigia abertura da colheita da maçã em Vacaria. Notícias, janeiro 2015. Disponível em: http://www.agricultura.rs.gov.br/conteudo/7021/?Secret%C3%A1rio_da_Agricultura_prestigia_abertura_da_colheita_da_ma%C3%A7%C3%A3_em_Vacaria>. Acesso em: 06 de agosto de 2015.

RONG, H.; GAO, B.; LI, J.; ZHANG, B.; SUN, S.; WANG, Y.; YUE, Q.; LI, Q. Floc characterization and membrane fouling of polyferric—polymer dual/composite coagulants in coagulation/ultrafiltration hybrid process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 412, p. 39-45, 2013.

SANHUEZA, R. M. V. **Desinfecção de água e das câmaras frigoríficas para diminuição do inóculo de** *Penicillium expansum*. Pelotas – RS: Embrapa Clima Temperado, 1991. 20 p. (Embrapa Clima Temperado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 21).

SANHUEZA, R. M. V. et al. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. **Sistema de Produção:** Produção integrada de maçãs no Brasil. Bento Gonçalves – RS, versão eletrônica: ISSN 1678-8761, 2003. Disponível em:

http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Maca/ProducaoIntegradaMaca/index.htm>. Acesso em: 01 de outubro de 2015.

SANHUEZA, R. M.; CATTANIO, M. E. Controle biológico de *Penicillium expansum* em pós-colheita de maçãs 'Fuji'. **Summa Phytopathologica**, Piracicaba – SP, v. 29, p. 182-187, 2003.

SANHUEZA, R. M. V.; OLIVEIRA, P. R. D. Resgate de macieiras antigas no estado do Rio Grande do Sul – Uma opção para a manutenção da diversidade genética. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal – SP, v. 28, n. 1, p. 158-159, 2006.

SANHUEZA, R. M. V. Controle de contaminação por fungos. **Revista da Maçã**, Fraiburgo – SC, v. 2, n. 8, p. 16-18, 2008.

SARI, M. A.; CHELLAM, S. Surface water nanofiltration incorporating (electro) coagulation—microfiltration pretreatment: Fouling control and membrane characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 249-256, 2013.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electrooxidation in water treatment – A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 46–56, 2015.

SÄRKKÄ, H.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, K. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods – A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 100-108, 2015.

SCOFIELD, J. M.; GURR, P. A.; KIM, J.; FU, Q.; KENTISH, S. E.; QIAO, G.G. Development of novel fluorinated additives for high performance CO₂ separation thin-film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 191-200, 2016.

SCOTT, K.; HUGHES, R. **Industrial membrane separation technology**. London: Blackie Academic & Professional, 1996. 305 p.

SHAFAEI, S.; REZAIE, M.; NIKAZAR, M. Evaluation of Mn²⁺ and Co⁺² removal by electrocoagulation: A case study. **Chemical Engineering and Processing**, v.50, p. 1115-1121, 2011.

SLININ, Y.; GREER, N.; ISHANI, A.; MACDONALD, R.; OLSON, C.; RUTKS, I.; WILT, T. J. Timing of Dialysis Initiation, Duration and Frequency of Hemodialysis Sessions, and Membrane Flux: A Systematic Review for a KDOQI Clinical Practice Guideline. **American Journal of Kidney Diseases**, v. 66, n. 5, p. 823-836, 2015.

SOPAJ, F.; RODRIGO, M.A. OTURAN, N.; PODVORICA, F.I.; PINSON, J.; OTURAN, M. A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 286-294, 2015.

TANNERU, C. T.; CHELLAM, S. Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation e microfiltration of surface water. **WaterResearch**, v. 4 6, p. 2011-2120, 2012.

TIMMES, T. C.; KIM, H-C; DEMPSEY, B. A. Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: Pilot-scale applications for military water purification systems. **Desalination**, v. 250, p. 6–13, 2010.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos sanitários: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2004.

- WANG, X.; LI, B. Q.; ZHAI, H. L.; XIONG, M. Y.; LIU, W. An efficient approach to the quantitative analysis of humic acid in water. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1033-1039, 2016.
- WENG, Y. H; LIA, K. C.; CHAUNG-HSIEH, L. H.; HUANG, C. C. Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF). **Water Research**, v. 40, p. 1783-1794, 2006.
- WIENDL, W. G. **O Processo Eletrolítico no Tratamento de Esgotos Sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, p. 368, 1998.
- WIMMER, A. C. S. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. 2007. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ, 2007.
- WU, W.; HUANG, Z.-H.; LIM, T.-T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 58-78, 2014.
- XIAO, P.; XIAO, F.; ZHANG W.; ZHAO, B.; WANG, D. Insight into the combined colloidal-humic acid fouling on the hybrid coagulation microfiltration membrane process: The importance of aluminum. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.461, p. 98-104, 2014.
- XU, W.; GAO, B. Effect of shear conditions on floc properties and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration hybrid process —The significance of Al_b species. **Journal of Membrane Science**, v. 415-416, p. 153-160, 2012.
- XU, W.; YUE, Q.; GAO, B.; DU, B. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants. **Desalination**, v. 363, p. 126-133, 2015.
- YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813-824, 2016.
- YANG, T.; QUIAO, B.; LI, G. C.; YANG, Q. Y. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. **Desalination**, v. 363, p. 134-143, 2015.

ZEEBROECK, M. V.; LINDEN, V. V.; RAMON, H.; DE BAERDEMAEKER, J.; NICOLA, B. M. Impact damage of apples during transport and handling. **Postharvest Biology and Technology**, v. 45, p. 157-167, 2007.

ZHAO, S.; GAO, B.; YUE, Q.; SUN, S.; SONG, W.; JIA, R. Influence of Enteromorpha polysaccharides on variation of coagulation behavior, flocs properties and membrane fouling in coagulation–ultrafiltration process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 294-303, 2015.

ZHENG, X.; ZHANG, Z.; YU, D.; CHEN, X.; CHENG, R.; MIN, S.; WANG, J.; XIAO, Q.; WANG, J. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 1-10, 2015.

ZHU, B.; CLIFFORD, D. A.; CHELLAM, S. Virus removal by iron coagulation-microfiltration. **Water Research**, v. 39, p. 5153-5161, 2005.

ZHU, R.; YANG, C.; ZHOU, M.; WANG, J. Industrial park wastewater deeply treated and reused by a novel electrochemical oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 427-433, 2015.

APÊNDICE A – Artigo científico

Sistema híbrido de eletrólise e membranas para tratamento de água de processamento de maçãs

Vanessa Maria Carpes^a, Marcelo Hemkemeier^b, Vandré Barbosa Brião^c

- ^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, BR 285, CEP 99052-900, Passo Fundo,RS, Brasil.E-mail: yanessacarpes@yahoo.com.br
- ^b Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, BR 285, CEP 99052-900, Passo Fundo,RS, Brasil.E-mail: marceloh@upf.br
- ^c Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, BR 285, CEP 99052-900, Passo Fundo,RS, Brasil.E-mail: vandre@upf.br

Abstract

This study aims to extend the life cycle of water in the industries apples processing with the application of electrolysis hybrid system / microfiltration. The methodology comprises the development of a hybrid system of electrolysis and membranes, through the electrolytic treatment application electrocoagulation with carbon steel cathode electrode and an aluminum anode in a batch process (Stage 1) and continuous (Stage 2), then separation process microfiltration membrane (MSP) (Stage 3). The best condition for the removal of pollutants from Organic Matter (OM), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Suspended Solids (TSS), turbidity, color and fungi obtained in Stage 1 were hydraulic detention time (HDT) = 40 minutes, system agitation = 40 rpm, current density (CD) = 20 A/m², pH 8,00 and temperature of 10 °C, which allowed for the development of Stage 2. In Stage 3, the tests performed on the combined Continuous Electrolytic Reactor (CER) and MSP presented mean MO removals of 54%, COD of 72%, SST 83%, turbidity and color of 92%, and fungi 100%, at both pressures. The combination of the CER + MSP hybrid system proved to be a promising alternative for extending the water life cycle in the apples processing industry.

Keywords: Fruits. Water treatment. Electrolytic treatment.

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva das indústrias de maçãs é formada pela indústria de insumos, produção agrícola, unidades de armazenamento (câmaras frias), classificação, processamento, embalagem das frutas, distribuição e a comercialização (BITTENCOURT et al., 2011; BNDES, 2010; CRUZ et al., 2009). As unidades de armazenagem e processamento (*packing house*) recebem os *bins* (caixas devidamente identificadas para rastreabilidade) com as frutas colhidas. Os *bins* são submersos em tanques de água com volumes que variam dependendo do tamanho da produção de cada empresa. As maçãs são transportadas em esteiras por correntes de água e não precisam ser manuseadas frequentemente, evitando assim possíveis deformações (KIST et al., 2015). Durante o processo, as maçãs passam por um equipamento de classificação pelos seus atributos e são encaminhadas a um tanque final com água, onde

novamente são acondicionadas em *bins*. Os *bins* são destinados ao processo de embalagens e/ou para as câmaras frias, e na sequência as maçãs são destinadas à comercialização. As indústrias de maçãs realizam o descarte da água de processo por meio de análise do aspecto visual, causado por interferências como presença de cor, aumento da turbidez e elevada presença de sólidos. A deterioração da qualidade da água reduz o ciclo de vida útil no processo e compromete a qualidade das maçãs, pois a água se torna um veículo de contaminação fúngica (ANTONIOLLI, 2012; BRASIL, 1997; GIRARDI, 2002; KOVALESKI; RIBERIRO, 2002; SANHUEZA, 1991). Para minimizar os efeitos negativos do aspecto da água no decorrer dos processos, algumas indústrias de processamento de maçãs adotam sistemas de filtração e de desinfecção, usando cloro ativo. Contudo, esses sistemas de filtração são ineficientes para a remoção de material coloidal e de matéria orgânica natural (CHENG et al., 2003; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SÄRKKÄ; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2015; WANG et al., 2016; WENG et al., 2006; XIAO et al., 2014).

Nesse sentido, os tratamentos eletroquímicos, como eletrocoagulação (EC) e eletroxidação (EO) apresentam vantagens quando comparados a tratamentos convencionais, pois utilizam equipamentos compactos e de fácil operação, reduzem o uso de produtos químicos adicionados, possuem rápida separação dos flocos e baixa produção de lodo (CAN, 2014; FENG et al., 2004; GARCÍA-MONTOYA et al. 2015; GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2013; HENQUÍN et al., 2013; JEONG; KIM; YOON, 2009; LIU et al., 2015; MOOK, AROUA; ISSABAYEVA, 2014; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; ZHU et al., 2015). Contudo, esse tratamento isolado apresenta limitações na constituição de agregados na forma de micropartículas, tornando difícil a separação destes por processos tradicionais de sedimentação, centrifugação, filtração e flotação (CHEN, 2004; JIN; GONG; WANG, 2015; LI et al., 2005; LIU et al. 2011; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012). Nessa perspectiva, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM) que são sistemas físicos que separam com facilidade os flocos formados na eletrólise. (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; GAMAGE; CHELLAM, 2011; MEHRPARVAR; RAHIMPOUR; JAHANSHAHI, 2014; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012; YANG et al., 2015).

Diante dessas metodologias utilizadas para o tratamento de água, torna-se atraente o desenvolvimento de sistemas híbridos de tratamento, que minimizem essas limitações de aplicação isolada de cada processo e o uso de produtos químicos para a desinfecção. O desenvolvimento de sistemas híbridos já são objetos de estudo em pesquisas para o tratamento

de água e efluentes, visando a remoção de substâncias orgânicas, inorgânicas e microrganismos. Como exemplo destes processos envolvendo os PSM tem-se a coagulaçãomicrofiltração (JIN; GONG; WANG, 2015; KIMURA et al., 2015; LEIKNES; ØDEGAARD; MYKLEBUST, 2004; XIAO et al., 2014; ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005), coagulação-ultrafiltração (LIU et al., 2011; XU et al., 2015; XU; GAO, 2012), eletrocoagulação-microfiltração (BAGGA; CHELLAM; CLIFFORD, 2008; BEN-SASSON; LIN; ADIN, 2011; GAMAGE; CHELLAM, 2011; MÓLGORA et al., 2013), eletrocoagulação-ultrafiltração (BEN-SASSON; LIN; ADIN, 2011; CHEN; DENG, 2012; HAN et al., 2015; TANNERU; CHELLAM, 2012;), eletroflotação-microfiltração (GAMAGE; RIMER; CHELLAM, 2012), oxidação eletroquímica-osmose (LIU et al., 2015) entre outros. Os resultados referentes a esses estudos têm implicações significativas quanto à remoção de poluentes, que também podem ser encontrados na água de processamento de maçãs. No entanto, observa-se a necessidade de explorar a pesquisa para o desenvolvimento de sistemas híbridos de eletrólise e microfiltração, em razão de que não há o conhecimento de que o comportamento dos poluentes da água de processamento de maçãs segue o mesmo citado nas pesquisas publicadas, bem como, visando estabelecer a sustentabilidade hídrica desta área.

O presente trabalho teve como objetivo ampliar o ciclo de vida útil da água na planta industrial de processamento de maçãs (*packing house*), através do desenvolvimento de um sistema híbrido para o tratamento de água, associando eletrólise e membranas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Delineamento da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida na Universidade de Passo Fundo. Para o estudo do sistema híbrido de tratamento de água de processamento de maçãs, a pesquisa foi organizada em etapas principais: Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC); Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE); Etapa 3: Processo de Separação por Membrana (PSM).

As amostras de água foram coletadas durante o ciclo do uso da água nas calhas de uma indústria de processamento de maçãs localizada na cidade de Vacaria-RS, que utiliza água no processo de higienização, transporte e classificação das frutas. As amostras foram coletadas, e acondicionadas e refrigeradas até 4 °C (ABNT, 1987a; ABNT, 1987b).

A água utilizada para abastecimento das calhas na indústria de processamento de maçãs é proveniente de poços tubulares e sistema de lagoa de estabilização, que tem a contribuição de água da chuva e da água de retorno do processo. Antes de entrar no processo, a água passa por sistema coagulação/floculação com sais inorgânicos. E a partir do último trimestre do ano, também é realizada a desinfecção (cloração) da água com adição de hipoclorito de sódio. A indústria utiliza 830 m³/dia de água no processo industrial.

2.2 Caracterização das amostras

As amostras de água foram caracterizadas por análise físico-química compreendendo os parâmetros de matéria orgânica (MO) (ABNT, 1989), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Suspensos Totais (SST), turbidez, cor, pH e temperatura (APHA, 2012). As análises foram realizadas em triplicata. As amostras também foram caracterizadas por análise microbiológica de contagem de bolores e leveduras (BRASIL, 2003) e foram utilizadas quatro diluições decimais (10⁻¹ a 10⁻⁴) e o plaqueamento foi realizado em duplicata.

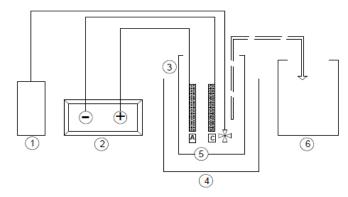
2.3 Condições e procedimentos experimentais

2.3.1 Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC)

Para a realização do tratamento de EC foi colocado em um béquer de 2,0 L (cuba eletrolítica) 1,6 L de amostra de água, previamente homogeneizada e pH ajustado correspondente ao ensaio. Colocou-se no béquer o conjunto de eletrodos disposto verticalmente no reator e conectado à fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044). O eletrodo cátodo é de aço carbono com área de 6,40 x 10⁻³ m² e o ânodo de alumínio (Al_(s)) com área de 5,20 x 10⁻³ m². O espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). A cuba eletrolítica foi colocada no banho termostático (Marca Marconi, modelo 2232) e ajustado a temperatura do banho, de acordo com cada ensaio. O conjunto de eletrodos foi conectado à fonte de corrente contínua com regulagem de tensão e a corrente foi acionada, sendo controlada a alimentação aos eletrodos conforme o ensaio. Para os ensaios de baixa DC (20 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,10 A e para os ensaios de alta DC (40 A/m²) intensidade da corrente elétrica foi de 0,20 A. O tempo de reação foi de 40 minutos sob condições galvanostáticas (corrente constante) e agitação mecânica (40 rpm).

Os experimentos foram conduzidos em batelada para definir as variáveis independentes: Densidade de Corrente (DC), pH e temperatura, quanto à remoção dos poluentes. A Figura 1 ilustra o aparato experimental para o tratamento eletrolítico.

Figura 1 – Representação esquemática do aparato experimental de EC



Legenda: 1 – Sistema de agitação mecânica; 2 – Fonte de corrente contínua; 3 – Cuba eletrolítica; 4 – Banho termostático; 5 – Conjunto de eletrodos (A – ânodo; C – cátodo); 6 – Água tratada.

Fonte: Adaptado de Chen e Deng (2012).

A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis independentes reais e codificadas utilizadas no Planejamento Fatorial 2³, realizado na Etapa 1.

Tabela 1 – Níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2³ – Etapa 1

Nível	DC (A/m ²)	$pH_{inicial}$	Temperatura (°C)
-1	20	6	10
1	40	8	20

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

As informações obtidas com os experimentos da Etapa 1 foram usadas para constituir a etapa contínua em um RCE, que produziu a água para alimentar o sistema de PSM.

2.3.2 Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE)

Para a realização do tratamento das amostras de água no RCE foi utilizado um recipiente plástico com capacidade máxima de 50,0 L (cuba eletrolítica) e colocado 30,0 L de amostra de água, previamente homogeneizada e pH ajustado. Colocou-se na cuba eletrolítica o conjunto de eletrodos disposto verticalmente no reator e conectado à fonte de corrente contínua (Marca Dower, modelo 11044). O eletrodo cátodo utilizado foi de aço carbono com área de 5,00 x 10⁻² m² e o ânodo de alumínio (Al_(s)) com área de 4,22 x 10⁻² m². O espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante (10 mm). O tempo de reação foi de 40 minutos e manteve-se o sistema sob condições galvanostáticas (corrente constante). Ao término do tempo de reação de 40 minutos, a bomba peristáltica (Marca Masterflex, modelo EasyLoad II) era acionada com uma vazão de 750 mL/min. O sistema de tratamento teve duração de 80 minutos. O coletor de saída do RCE foi posicionado um terço abaixo da metade

da altura do volume de líquido, evitando coletar a espuma formada na parte superior ou o resíduo depositado no fundo. Em cada ensaio foi coletado aproximadamente 30,0 L de água tratada. A Figura 2 apresenta o aparato experimental do RCE.

3 4 E

Figura 2 – Representação esquemática do aparato experimental do RCE

Legenda: 1 – Entrada de água; 2 – Bomba peristáltica; 3 – Sistema de agitação mecânica; 4 – Fonte de corrente contínua; 5 – Cuba eletrolítica; 6 – Conjunto de eletrodos (A – ânodo; C – cátodo); 7 – Água tratada. Fonte: Adaptado de Chen e Deng (2012).

2.3.3 Etapa 3: Processo de Separação por Membrana (PSM) de microfiltração (MF)

A água produzida no RCE alimentou o sistema de filtração submersa – Equipamento de Bancada de Filtração Submersa (Empresa PAM Membranas Seletivas Ltda.). Foi utilizada uma membrana de MF de poliamida, configuração de fibra oca, com poros de 0,4 μm de diâmetro, com área de filtração de 0,12 m², com permeabilidade hidráulica de 1570 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Foram utilizadas duas pressões operacionais (0,1 e 0,4 bar) e aeração. Foram realizados dois experimentos de filtração (pressão 0,1 e 0,4 bar), cada experimento com dois ciclos de filtração de 30 minutos e retrolavagem de 1 minuto a cada ciclo. Foram coletados dados de fluxo dos permeados durante os experimentos. Os intervalos de tempo para tomada dos dados foram definidos previamente a cada minuto, durante os 60 minutos de cada experimento. A Figura 3 representa o diagrama esquemático do equipamento de bancada de filtração submersa.

7 6 2 5

Figura 3 – Diagrama esquemático do equipamento de filtração submersa

Legenda: 1 – Tanque de alimentação; 2 – Tanque de polipropileno; 3 – Membrana submersa; 4 – Bomba de vácuo; 5 – Válvula agulha; 6 – Válvula três vias; 7 – Rotâmetro; 8 – Válvula; 9 – Bomba centrifuga; 10 – Hidrômetro; A e B – Tanques de vácuo.

Fonte: Adaptado de Bonamigo (2014).

A superfície da membrana de MF foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Marca TESCAN, modelo VEJA 3LM), antes e após o tratamento aplicado para obtenção das imagens da membrana, com vistas a comparar os efeitos do tratamento proposto referente à conformação das incrustações.

2.4 Tratamento dos dados e análise estatística

Os resultados foram analisados pela Análise de Variância (ANOVA) e as médias das triplicatas foram comparadas entre si pelo Teste de Tukey, com 5% de nível de significância. Os resultados da Etapa 1 que foram obtidos no Planejamento Fatorial 2³, utilizou-se o Programa Statistica 7.0 (StatSoft USA).

As amostras produzidas em cada Etapa foram caracterizadas por análise físico-química compreendendo os parâmetros de MO (ABNT, 1989), DQO, SST, turbidez, cor, pH e temperatura (APHA, 2012), bem como por meio de análise microbiológica de contagem de bolores e leveduras (BRASIL, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras de água

A Tabela 2 apresenta os dados referentes às características das amostras de água de processamento de maçãs.

Observa-se na Tabela 2, que os parâmetros utilizados para a caracterização das amostras apresentaram variações entre as coletas. Essas variações eram esperadas, visto que as coletas são de amostras reais, que sofrem interferência durante o ciclo de uso da água nas calhas de processamento da indústria. Basso (2015) e Baltar (2015) também observaram em

suas pesquisas, variações nos parâmetros de caracterização da água de indústrias de processamento de maçãs, devido à heterogeneidade de acordo com o período das coletas das amostras.

A logística da cadeia produtiva favorece a contaminação da água de processo por poluentes e microrganismos que reduzem o ciclo de vida útil da água, devido às sujidades do processo de colheita e transporte das frutas nos tanques e calhas da indústria. Diante disso, observa-se que o período de processamento das maçãs influencia na caracterização da água, sendo necessário caracterizá-la a cada coleta.

O ciclo de vida útil da água das calhas na indústria onde foram coletadas as amostras varia em torno de uma semana. De acordo com Basso (2015) e Baltar (2015), o ciclo de vida útil da água das calhas nas indústrias de processamento de maçãs de suas pesquisas, é de no máximo sete dias.

Tabela 2 – Caracterização das amostras de água

		000	TSS	Turbidoz	Cor	Fungos –		Tomn
Amostra	OWI ,		100			Bolores e leveduras	$_{ m pH}$	remp.
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(NIC)	(Hanzen)	(Log UFC/mL)		\mathcal{C}
1	$4,40 \pm 0,61^{ab}$	$44,07 \pm 3,31^{a}$	$48,00 \pm 5,29^{ab}$	$26,33 \pm 1,15^{a}$	$22,67 \pm 0,58^{ab}$	N. A.	98'9	20
7	$3,90\pm0,30^b$	$52,82 \pm 3,45^{a}$	$50,33 \pm 6,03^{a}$	$29,67 \pm 1,15^{a}$	$20,67\pm1,16^b$	N. A.	6,80	16
ю	$6,10\pm0,06^{ab}$	$47,61 \pm 3,24^{a}$	$61,33 \pm 1,15^{cd}$	$31,00 \pm 1,00^{a}$	$30,33 \pm 0,58^{a}$	3,50	7,53	18
4	$6,30\pm1,06^a$	$45,72 \pm 9,81^{a}$	$62,13 \pm 2,20^{\circ}$	$79,00 \pm 11,14^{b}$	$70,00 \pm 4,04^{\circ}$	4,01	7,38	17
w	$11,80 \pm 1,56^{c}$	$59,46 \pm 22,43^{ab}$	$32,67 \pm 1,15^{\rm e}$	$64,33 \pm 8,33^{b}$	$63,33 \pm 6,43^{\circ}$	3,74	6,78	16
9	$19,10 \pm 1,65^d$	$88,19 \pm 1,43^{\circ}$	$53,00 \pm 3,00^{ad}$	$99,33 \pm 1,15^{c}$	$89,00 \pm < 0,01^d$	4,13	6,18	16
7	$19,23 \pm 0,41^{d}$	$84,14 \pm 2,20^{bc}$	$41,33\pm1,15^{be}$	$76,33 \pm 1,15^{b}$	$68,00 \pm 1,73^{\circ}$	4,06	6,73	18

Legenda: N.A. – Não Analisado; **Amostra 1** – coletada em abril/2016; **Amostra 2** – coletada em maio/2016; **Amostra 3** – coletada em junho de 2016; **Amostra 4** – coletada em agosto/2016; **Amostra 5** – coletada em setembro/2016; **Amostra 6** – coletada em novembro/2016; **Amostra 7** – coletada em dezembro/2016. Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05). Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Nota-se que, os parâmetros de MO e cor seguiram uma tendência nas amostras coletadas, indicando que na água de tratamento da indústria de maçãs, a MO pode estar associada ao material em suspensão.

Os parâmetros de DQO e turbidez seguiram uma tendência, os poluentes que atribuem turbidez à água em estudo, podem conferir também a elevação da concentração de DQO. A turbidez se deve à presença de partículas suspensas na água e o tamanho varia de suspensões grosseiras até partículas coloidais (não sedimentáveis). Desse modo, a remoção de DQO está diretamente associada à remoção da concentração de material suspenso e coloidal na água.

Em relação ao parâmetro microbiológico de contagem de bolores e leveduras, observase que as amostras apresentaram contaminação fúngica, bem como, variação na caracterização
das mesmas. Essa variação se deve aos diferentes períodos de coleta das amostras, pois os
meses de colheita das maçãs variam de janeiro até o mês de abril, e no decorrer do ano as
maçãs ficam armazenadas em câmaras frias para que sejam processadas de acordo com a
necessidade do mercado (AGAPOMI, 2015; BNDES, 2010). Observa-se que há o risco de
disseminação da contaminação fúngica durante o processamento das maçãs, pois durante todo
o processo é utilizada elevada demanda de água, que constitui um ambiente naturalmente
propício para o crescimento de fungos, em razão de possuírem estratégias metabólicas que
lhes permitem sobreviver em ambientes oligotróficos. Dessa forma, os fungos são
transportados pela água do processo e contaminam as maçãs, acelerando seu processo de
podridão, causando prejuízos para a indústria (SANHUEZA, 2008).

Pode-se perceber na Tabela 3, que o período de maior contaminação fúngica varia entre os meses de agosto a dezembro, quando a maioria das frutas processadas é proveniente do armazenamento em câmaras frias (SANHUEZA, 2008; SANHUEZA e CATTANIO, 2003).

Conforme as análises de caracterização das amostras de água da indústria de processamento de maçãs, a remoção desses poluentes pode ser realizada pelo princípio do tratamento eletrolítico, pois os contaminantes presentes no fluxo da água serão tratados por reações químicas de precipitação ou ligação físico-química das partículas suspensas e coloidais, com as espécies geradas pela oxidação dos eletrodos. E em seguida, os flocos formados podem ser removidos por eletroflotação, sedimentação e/ou filtração.

3.2 Etapa 1: Tratamento Eletrolítico de Eletrocoagulação (EC)

A Tabela 3 demonstra a Matriz do Planejamento Fatorial 2³, indicando os valores reais e codificados, bem como, as respostas em termos de eficiência de remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor.

Tabela 3 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^3 – Eficiência de remoção dos poluentes na Etapa 1

Encaios	DC	Hu	Temp.			Eficiência (% de remoção)	de remoção)		
	(A/m^2)		(°C)	MO	000	SST	Turbidez	Cor	Fungos
1	-1 (20)	-1 (20) -1 (6,00) -1 (10)	-1 (10)	$60,11 \pm 0,95^{a}$	$78,00 \pm 3,21^{a}$	$78,14 \pm 1,89^{ab}$	$72,04 \pm 1,86^{a}$	$62,22 \pm 1,91^{a}$	85,40
7	1 (40)	1 (40) -1 (6,00) -1 (10)	-1 (10)	$36,61 \pm 5,76^{b}$	$72,80 \pm 1,29^{a}$	$86,89 \pm <0,01^{c}$	$91,40\pm1,86^{bc}$	$90,11 \pm < 0,01^{b}$	85,99
8	-1 (20)	-1 (20) 1 (8,00)	-1 (10)	$59,57\pm1,89^a$	$63,52 \pm 5,59^{a}$	$83,61 \pm <0,01^{ac}$	$90,32 \pm <0,01^{b}$	$83,33 \pm <0,01^{b}$	94,09
4	1 (40)	1 (8,00)	-1 (10)	$54,05 \pm 8,61^{ac}$	$54,60\pm1,70^{ab}$	$72,68 \pm 3,78^{b}$	$74,19 \pm 5,59^{a}$	$64,83 \pm 3,81^{a}$	96,84
5	-1 (20)	-1 (6,00)	1 (20)	$46,78 \pm 7,00^{abc}$	$24,89 \pm 1,30^{b}$	$78,14 \pm 1,89^{ab}$	$61,29 \pm 5,59^{d}$	$50,00 \pm 3,30^{\circ}$	82,12
9	1 (40)	-1 (6,00)	1 (20)	$40,98 \pm 11,36^{bc}$	$40,49 \pm 33,99^{ab}$	$72,68 \pm 1,89^{b}$	$73,12 \pm 3,73^{a}$	28.87 ± 5.09^{d}	77,49
7	-1 (20)	1 (8,00)	1 (20)	$56,29 \pm 2,51^{ac}$	$78,38 \pm 8,51^{a}$	$89,07 \pm 1,89^{\circ}$	$100 \pm <0.01^{c}$	$48,09 \pm 3,81^{\circ}$	97,53
∞	1 (40)	1 (40) 1 (8,00)	1 (20)	$45,90 \pm < 0,01^{abc}$	$59,80 \pm 12,05^{ab}$	$84,70 \pm 3,79^{ac}$	$100 \pm < 0.01^{c}$	$87,80 \pm 1,91^{b}$	62'96

Resultados expressos como média de três determinações \pm desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05). Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, a aplicação do tratamento eletrolítico de EC mostra eficiência na remoção das concentrações de MO, DQO, SST, turbidez, cor e fungos. Contudo, nota-se que os valores de remoção oscilaram nas diferentes condições experimentais propostas.

A Figura 4 exibe representações gráficas de interação para a remoção dos parâmetros de remoção de DQO, turbidez e cor na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

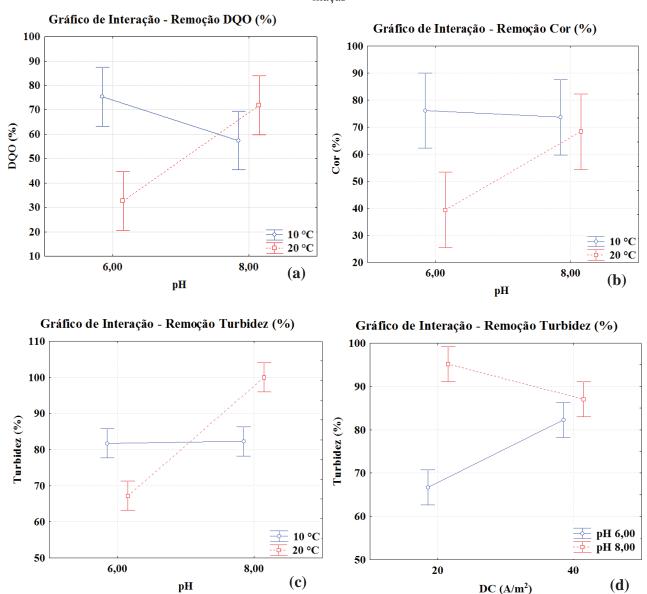


Figura 4 – Representação gráfica de remoção de DQO, turbidez e cor na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção DQO (%); (b) Gráfico de Interação – Remoção Cor (%); (c) Gráfico de Interação – Remoção Turbidez (%), em função da Temperatura e pH; (d) Gráfico de Interação – Remoção Turbidez (%), em função da DC e pH.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

A Figura 5 apresenta as representações gráficas de interação para o parâmetro de remoção de SST na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

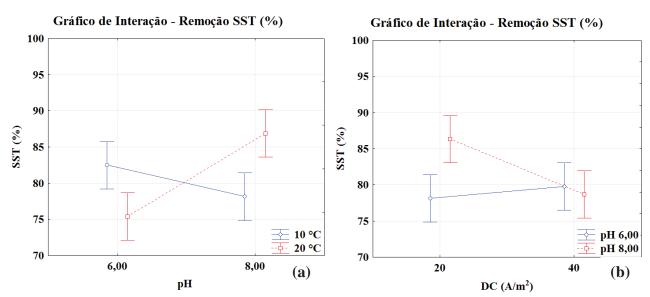


Figura 5 - Representação gráfica de interação de remoção SST na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção SST (%), em função da Temperatura e pH; (b) Gráfico de Interação – Remoção SST (%), em função da DC e pH.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observando a Figura 4 (a), (b) e (c) e Figura 5 (a) a interação entre as variáveis pH e temperatura apresentaram efeito significativo quanto a remoção dos poluentes DQO, cor, turbidez e SST.

O pH inicial das amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentou variação entre 6,00 a 7,50, indicando um caráter levemente ácido a neutro. Para a realização do tratamento de EC foram realizados ajustes no pH e utilizadas duas condições iniciais diferentes (pH = 6,00 e pH = 8,00). E após o tratamento de EC, em todas as condições experimentais realizadas, ocorreu a elevação do pH, apontando um efeito sinérgico em relação ao pH inicial. Esse comportamento é esperado (AVSAR; KURT; GONULLU, 2007; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007), visto que, o pH é responsável pela solubilidade dos hidróxidos metálicos. O aumento do pH durante a EC, dá-se também, devido à evolução do hidrogênio e os íons hidroxila (OH-), formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente (CHEN, 2004; HU et al., 2006; KOBYA et al., 2006; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007).

Analisando a Figura 4 (a), (b) e (c), referente à interação entre o pH e a temperatura, observa-se que realizando a EC com pH_{inicial} = 8,00, a temperatura não apresentou influência no mecanismo de remoção dos poluentes DQO, turbidez e cor da água, pois a elevação do pH durante o tratamento de EC favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação dos flocos, por consequência a remoção desses poluentes (CHEN, 2004; KHEMIS et al., 2006; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011). Portanto, o tratamento de EC pode ser aplicado na planta industrial de processamento de maçãs, indiferente do período ou estação do ano, desde que se realize o controle de pH. Já na Figura 4 (d), observa-se que o efeito da DC na remoção de turbidez foi minimizado pela elevação do pH durante o tratamento de EC, que favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação dos flocos.

A Figura 5 (**b**) apresenta o efeito da interação entre a DC e o pH na remoção de SST da água de processamento de maçãs. Percebe-se que quando foi utilizada a DC de 40 A/m², o efeito do pH na remoção deste poluente foi minimizado, pois em uma DC maior há um favorecimento na formação dos coagulantes no meio (HOLT et al., 2005).

A Figura 6 (a) e (b) mostra as representações gráficas de interação para remoção de fungos na água tratada, em função das variáveis independentes de DC, pH e temperatura.

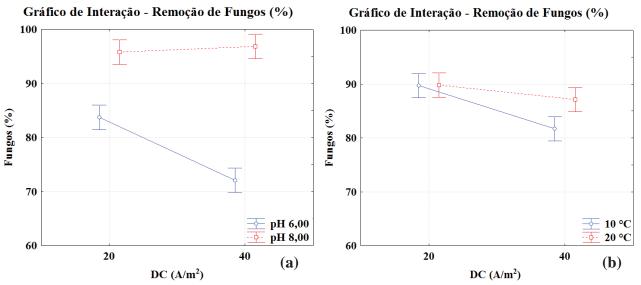


Figura 6 – Representação gráfica de interação da remoção de fungos na água de processamento de maçãs

Legenda: (a) Gráfico de Interação – Remoção Fungos (%), em função da DC e pH; (b) Gráfico de Interação – Remoção Fungos (%), em função da DC e Temperatura.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Observa-se que o tratamento eletrolítico de EC apresentou redução de fungos presentes na água de processamento de maçãs. Essa redução pode ser devido ao campo

elétrico que a EC impõe sobre a parede celular dos fungos, fazendo com que haja mudança nos poros da membrana celular, aumentando a permeabilidade da mesma, ocasionando a lise (rompimento) das células, consequentemente, a morte dos fungos (BOUDJEMA et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2016). A corrente elétrica desempenha um papel fundamental na eficácia do tratamento e especialmente na destruição de microrganismos através da formação de poros na membrana citoplasmática, o que aumenta a permeabilidade da célula. Assim, a troca entre e extracelular não é controlada pela parede da célula, mas permite o escape citoplasma seguido pela morte da célula (BOUDJEMA et al., 2014).

Considerando a Figura 6 (a) e (b), nota-se o efeito significativo na remoção de fungos da água, em função das variáveis DC e pH, bem como a interação entre as variáveis DC e temperatura.

Referente à interação entre DC e pH, nota-se que realizando a EC com pH_{inicial} = 8,00, a DC não apresentou influência no mecanismo de remoção de fungos. Avaliando o pH inicial das amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentou variação entre 6,0 a 7,5. Para a realização do tratamento de EC foram feitos ajustes no pH e utilizadas duas condições iniciais diferentes (pH = 6,00 e pH = 8,00). E após o tratamento de EC, em todas as condições experimentais realizadas, ocorreu a elevação do pH, apontando um efeito sinérgico em relação ao pH inicial. Esse aumento do pH durante a EC pode ter auxiliado na redução da contaminação fúngica na água de processo, pois níveis elevados de pH, podem reduzir a atividade fúngica (GONÇALVES et al., 2006).

Os resultados apresentados na Etapa 1, analisados conjuntamente, permitiram a seleção de uma condição operacional adequada de DC de 20 A/m², pH = 8,00 e temperatura de 10 °C. Diante do exposto, para a Etapa 2 foi elaborado um Reator Contínuo de Eletrólise (RCE) para produzir água que alimentou o sistema de PSM.

3.3 Etapa 2: Tratamento Reator Contínuo Eletrolítico (RCE)

O pH inicial das amostras foi ajustado para o tratamento no RCE e durante o processo de tratamento houve o aumento do pH (RCE 1 pH = 8,91 e RCE 2 pH = 8,93). Como já discutido anteriormente, o aumento do pH durante a EC ocorre devido à evolução do hidrogênio e os íons hidroxila (OH⁻) formados no cátodo, que não tenham reagido com partículas carregadas positivamente (CHEN, 2004; KOBYA et al., 2006; SHAFAEI; REZAIE; NIKAZAR, 2011; WIMMER, 2007). Dessa forma, o excesso de íons hidroxila (OH⁻) gerados pode elevar o pH das amostras tratadas por EC.

A Tabela 3 apresenta os resultados de caracterização da água produzida no sistema do REC.

Tabela 3 – Eficiência de remoção dos poluentes no RCE

	Eficiência (% de remoção)						
Parâmetros	Tratamento de EC em batelada	RCE					
	(Ensaio 3)	(Média RCE 1 e RCE 2)					
МО	$59,57 \pm 1,89$	$55,39 \pm 3,01$					
DQO	$63,52 \pm 5,59$	$35,38 \pm 5,88$					
SST	$83,61 \pm < 0.01$	$29,70 \pm 16,70$					
Turbidez	$90,32 \pm < 0,01$	$62,19 \pm 9,18$					
Cor	$83,33 \pm < 0.01$	$37,88 \pm 23,76$					
Fungos	$94,09 \pm < 0.01$	$61,65 \pm 5,20$					

Resultados expressos como média de três determinações ± desvio padrão. Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, em comparação com os resultados no tratamento em batelada, não se obteve a mesma remoção no RCE, isto pode ser atribuído à variação nas características da água de alimentação em cada ensaio, que indica que na aplicação real, pode-se perder eficiência do tratamento dependendo da qualidade da água de processamento.

Considerando os resultados de remoção de SST, observa-se baixa remoção. Durante a eletrólise podem ser formados microflocos que permanecem em suspensão, mesmo havendo o processo de flotação, (CHEN, 2004; JIN; GONG; WANG, 2015; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; MOLLAH et al., 2004; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; TANNERU; CHELLAM, 2012). Esses microflocos em suspensão possuem separação dificultada, devido à sua baixa velocidade de sedimentação e podem ser acarreados na saída do RCE (BRIÃO, 2015). Diante do exposto, o residual de poluentes da água tratada no RCE poderá ser removido posteriormente no PSM.

3.4 Etapa 3: Processo de Separação por Membranas (PSM) de Microfiltração (MF)

A Tabela 4 apresenta os resultados de caracterização da água produzida no sistema combinado reator contínuo eletrolítico (RCE) e o processo de separação por membrana (PSM) de microfiltração (MF).

Tabela 4 – Eficiência de remoção dos poluentes no sistema combinado REC e PSM

	Eficiência (% de remoção)							
Parâmetros	RCE (Média RCE 1 e RCE 2)	RCE + MF 0,1 bar	RCE + MF 0,4 bar					
MO	$55,39 \pm 3,01$	$69,35 \pm 2,79^{a}$	$73,88 \pm 1,81^{a}$					
DQO	$35,38 \pm 5,88$	$49,21 \pm 0,54^{b}$	$59,35 \pm 2,66^{a}$					
SST	$29,70 \pm 16,70$	$83,02 \pm 9,43^{a}$	$82,93 \pm 2,44^{a}$					
Turbidez	$62,19 \pm 9,18$	$93,27 \pm 0,45^{a}$	$91,23 \pm 4,23^{a}$					
Cor	$37,88 \pm 23,76$	$93,26 \pm 0,00^{a}$	$90,20 \pm 2,25^{a}$					
Fungos	$61,65 \pm 5,20$	$100 \pm < 0.01^{a}$	$100 \pm < 0.01^{a}$					

Resultados expressos como média de três determinações \pm desvio padrão. Valores seguidos de letras diferentes na mesma linha diferem-se pelo Teste de Tukey (p < 0,05).

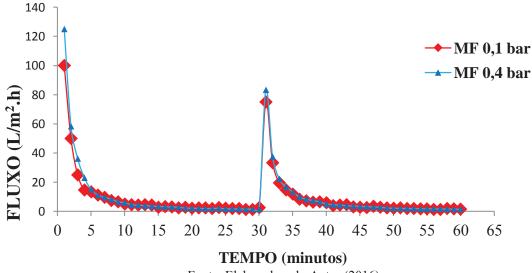
Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

Analisando a Tabela 4, a combinação do sistema de RCE e PSM removeu os poluentes e fungos em comparação à concentração inicial da água das calhas da indústria de processamento de maçãs.

Nota-se, que o tratamento com a membrana de MF operado às pressões de 0,1 bar e 0,4 bar, não apresentaram diferença significativa, ao nível de significância de α < 5,00%, exceto para o parâmetro de DQO.

A Figura 7 apresenta os fluxos permeados do sistema combinado REC e PSM, nas diferentes pressões testadas (0,1 bar e 0,4 bar), pelo período de 60 minutos.

Figura 7 – Fluxos permeados da membrana de MF em diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2016).

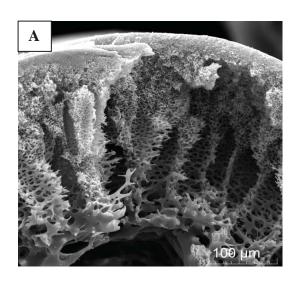
Observam-se na Figura 7 os fluxos dos permeados da membrana de MF sofreram severo declínio nos primeiros minutos de filtração, em ambas as pressões, sendo que a queda do fluxo da membrana foi de 98,00% em ambas as pressões, durante o primeiro ciclo de 30 minutos. Essa redução contínua do fluxo de permeado no decorrer do processo pode estar associada ao aumento da resistência da membrana à transferência de massa (polarização por concentração), em virtude da redução da porosidade (entupimento ou adsorção), do fenômeno de colmatação ("fouling") ou formação de camada de gel próximo à superfície da membrana (BONAMIGO, 2014; CHANG et al., 2015; GAMAGE e CHELLAM, 2011; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

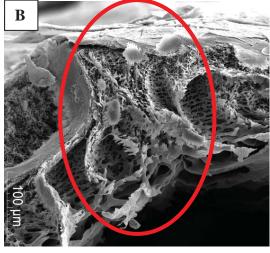
Percebe-se que após o primeiro ciclo de 30 minutos de filtração (início do segundo ciclo de filtração), os fluxos permeados apresentaram significativa recuperação, devido à realização do processo de retrolavagem de 1 minuto. Neste procedimento, o fluxo de água através da membrana foi invertido para remover qualquer partícula de material e incrustações que possam ter se formado sobre a superfície da membrana (BAKER 2004; CHANG et al., 2015). Contudo, não houve uma recuperação total dos fluxos permeados em nenhuma das duas pressões testadas. A membrana operada à pressão de 0,1 bar recuperou 75,00% do fluxo permeado e à pressão 0,4 bar recuperou 67,00%, isto pode ter ocorrido porque o tempo aplicado de retrolavagem não tenha sido suficiente para a remoção da camada formada na superfície da membrana (BONAMIGO, 2014). Sendo assim, o aumento da sequência de retrolavagens, ou até mesmo do tempo de duração da mesma, poderiam ser opções para melhorar a eficiência de remoção de poluentes durante a filtração. Diante do exposto, a melhor condição observada foi à pressão 0,1 bar.

Então, selecionou-se para a próxima etapa, a pressão de 0,1 bar, devido à questão de economia de energia do processo e recuperação do fluxo permeado.

A Figura 8 apresenta as micrografías da membrana de MF antes e após a filtração das amostras de água produzidas no RCE.

Figura 8 – Micrografias da membrana de MF.





Legenda: Microscopia da membrana de MF: **A** – antes do tratamento (aumento da imagem de 1.200 vezes); **B** – após filtração (1.200 vezes).

Fonte: Do Autor (2017).

Observa-se que após a filtração da amostra produzida no RCE houve a retenção de partículas na membrana (colmatação), o que reduziu a porosidade (entupimento ou adsorção) da mesma. Possivelmente, essas partículas sejam provenientes de matéria orgânica natural (MON) presentes na água de processamento de maçã (CHANG et al., 2015; LEIKNES, ØDEGAARD e MYKLEBUST, 2004) e residual de fungos (HAKIZIMANA et al., 2016). Essa colmatação da membrana de MF foi responsável pela queda do fluxo permeado, conforme exposto na Figura 15.

A combinação do RCE e do PSM apresentou eficiência na remoção dos poluentes e as condições operacionais para a aplicação do sistema híbrido de eletrólise e microfiltração para o tratamento de água de processamento de maçã foi o TDH de 40 minutos, agitação mecânica de 40 rpm, DC de 20 A/m², pH = 8,00, temperatura de 10 °C e pressão 0,1 bar.

4. CONCLUSÃO

As amostras de água coletadas na indústria de processamento de maçãs apresentaram variações nos parâmetros de caracterização, devido à diversificação das amostras, bem como o período de coleta, que favorece a contaminação da água de processo por poluentes e microrganismos, reduzindo o ciclo de vida útil da água.

A aplicação do tratamento eletrolítico de eletrocoagulação (EC) em batelada e contínuo mostrou eficiência na remoção dos poluentes MO, DQO, SST, turbidez, cor e fungos, em função das variáveis TDH, agitação do sistema, DC, pH e temperatura. O TDH e

agitação do sistema de EC foram diretamente proporcionais à eficiência de remoção dos poluentes, pois quando realizada a EC por mais tempo, aumentou a concentração de íons metálicos e flocos de hidróxidos, e com agitação e dispersão eficiente, houve o favorecimento da remoção das partículas poluentes. Quanto às variáveis DC, pH e temperatura, a principal interação observada foi entre as variáveis pH e temperatura. A elevação do pH durante o tratamento de EC favoreceu a solubilidade dos hidróxidos metálicos e a formação dos flocos, e em seguida, a eletroflotação, através do gás hidrogênio $(H_{2(g)})$, promoveu a remoção dos poluentes.

O tratamento no reator contínuo eletrolítico (RCE) associado ao processo de separação por membrana (PSM) de microfiltração (MF) apresentou capacidade de remoção dos poluentes, sendo que o processou atingiu 100% de remoção de fungos. Percebeu-se, que o tratamento com a membrana de MF operado às pressões de 0,1 bar e 0,4 bar, não apresentaram diferença significativa para a remoção dos poluentes da água de processamento. Diante disso, selecionou-se a pressão de 0,1 bar, devido à questão de economia de energia do processo e ter apresentado a melhor recuperação do fluxo permeado.

A combinação do sistema híbrido de eletrólise e membrana mostrou ser uma promissora alternativa para ampliação do ciclo de vida útil da água na indústria de processamento de maçãs.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. À indústria de processamento de maçãs, pela disponibilidade para a realização das coletas das amostras de água utilizadas na presente pesquisa. À Universidade de Passo Fundo pelo incentivo à pesquisa e oportunidade de aprendizagem. A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9897: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento. Rio de Janeiro – RJ, 1987a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores—Procedimento. Rio de Janeiro — RJ, 1987b.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10739: Água — Determinação de Oxigênio Consumido — Método do permanganato de potássio. Rio de Janeiro — RJ, 1989.

- AGAPOMI. Associação Gaúcha dos Produtores de Maçã do Rio Grande do Sul. 2015. Disponível em: http://agapomi.com.br/>. Acesso em: 29 de agosto de 2015.
- ANTONIOLLI, L. R. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 94: Ocorrência de dano mecânico por impacto nas operações de colheita e pós-colheita de maçãs. Bento Gonçalves RS, versão eletrônica ISSN 1808-6810, 2012.
- AVSAR, Y.; KURT, U.; GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 148, n. 1, p. 340-345, 2007.
- APHA.AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: IWWA, 2012.
- BAGGA, A.; CHELLAM, S.; CLIFFORD, D. A. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 82-93, 2008.
- BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. 2 ed. John Wiley & Sons, 2004.
- BALTAR, A. A. S. **Tratamento físico-químico para água residuária da classificação de maçãs**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Universidade de Passo Fundo (UPF), Passo Fundo RS, 2015.
- BASSO, D. E. **Avaliação do controle de fungos no sistema de tratamento de água do processamento de maçãs**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia e Arquitetura (FEAR), Universidade de Passo Fundo (UPF), Passo Fundo RS, 2015.
- BEN-SASSON, M.; LIN, Y. M.; ADIN, A. Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary-effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 82, p. 63-70, 2011.
- BITTENCOURT, C.C.; MATTEI, L. F; SANT'ANNA, P. R.; LONGO, O. C.; BARONE, F. M. A cadeia produtiva da maçã em Santa Catarina: competitividade segundo produção e *packing house*. **Revista de Administração Pública RAP (FGV EBAPE**). Rio de Janeiro RJ, v. 45, n°. 4, p. 1199-222, julho/agosto, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/rap/v45n4/a13v45n4.pdf. Acesso em: 29 de agosto de 2015.
- BNDES. Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social. **Informativo Técnico SEAGRI Fruticultura:** A Produção de Maçã no Brasil. Rio de Janeiro RJ, nº. 2, novembro, 2010.
- BONAMIGO, M. A. **Microfiltração e ultrafiltração para pós-tratamento de efluente de estação de tratamento de esgoto para reuso doméstico não potável**. 2014. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo RS, 2014.

- BOUDJEMA, N.; DROUICHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1564-570, 2014.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA). Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal DIPOA. Portaria nº. 368 de 04 de setembro de 1997. Regulamento técnico sobre as condições higiênico sanitárias e de boas práticas de elaboração para estabelecimentos elaboradores/industrializadores de alimentos. Brasília DF, 1997. Disponível em: http://www.diariodasleis.com.br/busca/exibelink.php?numlink=1-77-29-1997-09-04-368>. Acesso em: 15 de setembro de 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária E Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº. 62, de 26 de Agosto de 2003. Oficializar os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. Brasília DF, 2003. Disponível em: http://www.a3q.com.br/dmdocuments/Instru_Normativa_62.pdf>. Acesso em: 05 de março de 2016.
- BRIÃO, E. B. Eletrocoagulação seguida de ultrafiltração para pós-tratamento de esgoto para reuso doméstico não potável. 2015. 84 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo RS, 2015.
- CAN, O. T. COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 65-73, 2014.
- CHANG, H.; QU, F.; LIU, B.; YU, H.; LI, K.; SHAO, S.; LI, G.; LIANG, H. Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: Effects of membrane properties and backwash water composition. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 723-733, 2015.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.
- CHEN, X.; DENG, H. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. **Desalination**, v.300, p. 51-57, 2012.
- CHENG, M.L.; HO, H.-Y.; HUANG, Y.-W.; LU, F.-J.; CHIU, D. T.-Y. Humic acid induces oxidative DNA damage, growth retardation, and apoptosis in human primary fibroblasts. **Experimental Biology and Medicine**, v. 228(4), p. 413-423, 2003.
- CRUZ, M. R.; ZAPPAS, G.; MALAFAIA, G. C.; CAMARGO, M. E. Logística e organização da cadeia produtiva da maçã em Vacaria. In: **VI Congresso Virtual Brasileiro de Administração (CONVIBRA 09)**, São Paulo SP, 2009.
- FENG, C.; SUZUKI, K.; ZHAO, S.; SUGIURA, N.; SHIMADA, S.; MAEKAWA, T. Water disinfection by electrochemical treatment. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 21-25, 2004.

- GAMAGE, N. P.; CHELLAM, S. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 97-105, 2011.
- GAMAGE, N. P.; RIMER, J. D.; CHELLAM, S. Improvements in permeate flux by aluminum electroflotation pretreatment during microfiltration of surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 411-412, p. 45-53, 2012.
- GARCÍA-MONTOYA, M. F.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; ALATORRE-ORDAZA, A.; GALINDO, R.; ORNELAS, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 238-243, 2015.
- GIRARDI, C. L. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 37: Boas Práticas Agrícolas e Pós-Colheita na Produção Integrada de Maçãs. Bento Gonçalves RS, versão eletrônica: ISSN 1516-5914, 2002. Disponível em:
- http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir037.pdf. Acesso em: 03 de outubro de 2015.
- GÓMEZ-LÓPEZ, V.; GOBET, J.; SELMA, M. V.; GIL, M. I.; ALLENDE, A. Operating conditions for the electrolytic disinfection of process wash water from the fresh-cut industry contaminated with E. coli o157:H7. **Food Control**, v. 29, p. 42-48, 2013.
- GONÇALVES, A. B.; RUSSEL, R.; PATERSON, M.; LIMA, N. Survey and significance of filamentous fungi from tap water. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 209, n. 3, p. 257-264, 2006.
- HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação por Membranas**. 2006. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, Rio de Janeiro RJ, 2006.
- HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; VIAL, Ch.; DROGUI, P.; OUMANI, A.; NAJA, J.; HILALI, L. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. **Desalination**, v. 393, p. 90-101, 2016.
- HAN, N.; HUANG, G.; AN, C.; ZHAO, S.; YAO, Y.; FU, H.; LI, W. Removal of Sulfonated Humic Acid through a Hybrid Electrocoagulation—Ultrafiltration Process. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 5793-5801, 2015.
- HENQUÍN, E. R.; COLLI, A. N.; BERGMANN, M. E. H.; BISANG, J. M. Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water. **Chemical Engineering and Processing**, v. 65, p. 45-52, 2013.
- HOLT, P. K., BARTON, G. W., WARK, M., MITCHELL, C. A.A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2, p. 233-248, 2002.

- HU,C.Y., LO, S.L., LI, C. M., KUAN, W. H. Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electro-coagulation-flotation process with surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 120, n. 1, p. 15-20. 2005.
- JEONG, J.; KIM, C.; YOON, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. **Water Research**, v. 43, p. 895-901, 2009.
- JIN, Z.; GONG, H.; WANG, K. Application of hybrid coagulation microfiltration with air backflushing to direct sewage concentration for organic matter recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 824-831, 2015.
- KHEMIS, M., LECLERC, J.-P., TANGUY, G., VALENTIN, G., LAPICQUE, F. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. **Chemical Engineering Science**, v.61 (11), p. 3602-3609, 2006.
- KIMURA, M.; MATSUI, Y.; SAITO, S.; TAKAHASHI, T.; NAKAGAWA, M.; SHIRASAKI, N.; MATSUSHITA, T. Hydraulically irreversible membrane fouling during coagulation—microfiltration and its control by using high-basicity polyaluminum chloride. **Journal of Membrane Science**, v. 477, p. 115-122, 2015.
- KIST, B. B. et al. **Anuário brasileiro da maçã 2015**. Santa Cruz do Sul RS: Editora Gazeta Santa Cruz, 72 p., 2015.
- KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.133, p. 172-176, 2006.
- KOVALESKI, A.; RIBEIRO, L. G. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica 34: Manejo de Pragas na Produção Integrada de Maçãs. Bento Gonçalves RS, versão eletrônica: ISSN 1516-5914, 2002. Disponível em:
- http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir034.pdf. Acesso em: 05 de outubro de 2015.
- LEIKNES, T.; ØDEGAARD, H.; MYKLEBUST, K. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation—microfiltration using metal membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 47-55, 2004.
- LI, X.-Y.; CUI, Y.-H.; FENG, Y.-J.; XIE, Z.-M.; GU, J.-D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, p. 1972-1981, 2005.
- LIU, T.; CHENA, Z.-L.; YU, W.-Z.; SHEN, J.-M.; GREGORY, J. Effect of two-stage coagulant addition on coagulation ultrafiltration process for treatment of humic-rich water. **Water Research**, v. 45, p. 4260-4268, 2011.

- LIU, P.; ZHANGA, H.; FENGB, Y.; SHENA, C.; YANGA, F. Integrating electrochemical oxidation into forward osmosis process for removal of trace antibiotics in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 296, p. 248-255, 2015.
- MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 189-197, 2010.
- MEHRPARVAR, A.; RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAHI, M. Modified ultrafiltration membranes for humic acid removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 275-282, 2014.
- MÓLGORA, C. C.; DOMÍNGUEZ, A. M.; AVILA, E. M.; DROGUI, P.; BUELNA, G. Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 645-651, 2013.
- MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVISKY, P.; GOMES, M. K.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199-210, 2004.
- MOOK, W.T.; AROUA, M. K.; ISSABAYEVA, G. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 36-46, 2014.
 RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater.**Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 123-129, 2004.
- SANHUEZA, R. M. V. **Desinfecção de água e das câmaras frigoríficas para diminuição do inóculo de** *Penicillium expansum*. Pelotas RS: Embrapa Clima Temperado, 1991. 20 p. (Embrapa Clima Temperado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 21).
- SANHUEZA, R. M.; CATTANIO, M. E. Controle biológico de *Penicillium expansum* em pós-colheita de maçãs 'Fuji'. **Summa Phytopathologica**, Piracicaba SP, v. 29, p. 182-187, 2003.
- SANHUEZA, R. M. V. Controle de contaminação por fungos. **Revista da Maçã**, Fraiburgo SC, v. 2, n. 8, p. 16-18, 2008.
- SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 46–56, 2015.
- SHAFAEI, S.; REZAIE, M.; NIKAZAR, M. Evaluation of Mn²⁺ and Co⁺² removal by electrocoagulation: A case study. **Chemical Engineering and Processing**, v.50, p. 1115-1121, 2011.
- TANNERU, C. T.; CHELLAM, S. Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation e microfiltration of surface water. **WaterResearch**, v. 4 6, p. 2011-2120, 2012.

- WANG, X.; LI, B. Q.; ZHAI, H. L.; XIONG, M. Y.; LIU, W. An efficient approach to the quantitative analysis of humic acid in water. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1033-1039, 2016.
- WENG, Y. H; LIA, K. C.; CHAUNG-HSIEH, L. H.; HUANG, C. C. Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF). **Water Research**, v. 40, p. 1783-1794, 2006.
- WIMMER, A. C. S. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. 2007. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ, 2007.
- XIAO, P.; XIAO, F.; ZHANG W.; ZHAO, B.; WANG, D. Insight into the combined colloidal-humic acid fouling on the hybrid coagulation microfiltration membrane process: The importance of aluminum. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.461, p. 98-104, 2014.
- XU, W.; GAO, B. Effect of shear conditions on floc properties and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration hybrid process —The significance of Al_b species. **Journal of Membrane Science**, v. 415-416, p. 153-160, 2012.
- XU, W.; YUE, Q.; GAO, B.; DU, B. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants. **Desalination**, v. 363, p. 126-133, 2015.
- YANG, T.; QUIAO, B.; LI, G. C.; YANG, Q. Y. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. **Desalination**, v. 363, p. 134-143, 2015.
- ZHU, B.; CLIFFORD, D. A.; CHELLAM, S. Virus removal by iron coagulation-microfiltration. **Water Research**, v. 39, p. 5153-5161, 2005.
- ZHU, R.; YANG, C.; ZHOU, M.; WANG, J. Industrial park wastewater deeply treated and reused by a novel electrochemical oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 427-433, 2015.

APÊNDICE B

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor, em relação às variáveis TDH (min.) e agitação do sistema (rpm).

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor na água de processamento de maçãs

Parâmetros	Fator	Efeito	SQ	GL	MQ	F	P
	TDH (min)	16,4566	812,457	1	812,457	62,3397	0,000048
MO	Agitação (rpm)	18,7330	1052,781	1	1052,781	80,7798	0,000019
	1 by 2	-10,0445	302,678	1	302,678	23,2244	0,001323
	TDH (min)	12,4768	467,015	1	467,015	232,132	<0,001
DQO	Agitação (rpm)	34,3953	3549,113	1	3549,113	1764,101	<0,001
	1 by 2	4,10315	50,508	1	50,508	25,105	0,00103
	TDH (min)	5,01011	75,3036	1	75,3036	28,4304	0,00070
SST	Agitação (rpm)	11,5530	400,4199	1	400,4199	151,1761	<0,001
	1 by 2	-1,7001	8,6711	1	8,6711	3,2737	0,10799
	TDH (min)	14,0383	591,224	1	591,2244	56,9754	0,00006
Turbidez	Agitação (rpm)	11,7983	417,602	1	417,6020	40,2437	0,00022
	1 by 2	-5,0516	76,558	1	76,5580	7,3777	0,02640
Cor	TDH (min)	20,9750	1319,852	1	1319,852	226,6125	<0,001
	Agitação (rpm)	22,5750	1528,892	1	1528,892	262,5038	<0,001
	1 by 2	-6,4416	124,485	1	124,485	21,3735	0,00170

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

A Tabela 11expõe os resultados da análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor, em relação às variáveis DC, pH e temperatura.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção de MO, DQO, SST, turbidez e cor na água de processamento de maçãs

Parâmetros	Fator	Efeito	SQ	GL	MQ	F	P
	DC (A/m ²)	-8,9764	483,457	1	483,4568	9,48772	0,0067
	pН	5,5044	181,794	1	181,7941	3,56766	0,0760
	Temp. (°C)	-7,4190	330,253	1	330,2533	6,48114	0,0208
MO	1 by 2	1,0256	6,311	1	6,3111	0,12385	0,7292
	1 by 3	0,8889	4,742	1	4,7418	0,09305	0,7640
	2 by 3	1,7086	17,517	1	17,5171	0,34377	0,5653
	DC (A/m ²)	-4,8290	139,92	1	139,916	0,7161	0,4091
	рН	10,5872	672,53	1	672,534	3,4420	0,0809
DOO	Temp. (°C)	-14,1141	1195,25	1	1195,250	6,1173	0,0242
DQO	1 by 2	-10,0296	603,55	1	603,552	3,0890	0,0968
	1 by 3	0,5573	1,86	1	1,863	0,0095	0,9233
	2 by 3	28,6012	4908,18	1	4908,182	25,1203	0,000
	DC (A/m ²)	-3,00583	54,2102	1	54,2102	3,7190	0,070
	pН	3,55417	75,7926	1	75,7926	5,1997	0,035
g g m	Temp. (°C)	0,81917	4,0262	1	4,0262	0,2762	0,6059
SST	1 by 2	-4,64583	129,5026	1	129,5026	8,8845	0,0083
	1 by 3	-1,91417	21,9842	1	21,9842	1,5082	0,236
	2 by 3	7,92583	376,9130	1	376,9130	25,8580	0,0000
	DC (A/m ²)	3,7658	85,089	1	85,089	3,8454	0,0664
	pН	16,6675	1666,833	1	1666,833	75,3287	0,000
T. 1:1	Temp. (°C)	1,6125	15,601	1	15,601	0,7050	0,412
Turbidez	1 by 2	-11,8275	839,339	1	839,339	37,9319	0,0000
	1 by 3	2,1508	27,757	1	27,757	1,2543	0,2782
	2 by 3	16,1292	1560,900	1	1560,900	70,541	0,000
	DC (A/m ²)	6,5658	258,661	1	258,661	0,9896	0,333
	рН	13,2475	1052,978	1	1052,978	4,0288	0,0608
	Temp. (°C)	-21,0075	2647,890	1	2647,890	10,1312	0,0054
Cor	1 by 2	3,2425	63,083	1	63,083	0,2413	0,629
	1 by 3	2,3175	32,225	1	32,225	0,1233	0,729
	2 by 3	15,6692	1473,137	1	1473,137	5,6364	0,0296

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

A Tabela 12 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para a remoção de fungos, em relação às variáveis DC, pH e temperatura.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção de fungos

Fator	Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
$DC (A/m^2)$	-5,36000	172,378	1	172,378	24,9997	0,000110
pН	18,41500	2034,673	1	2034,673	295,0855	0,000000
Temp. (°C)	2,75500	45,540	1	45,540	6,6046	0,019876
1 by 2	6,36500	243,079	1	243,079	35,2534	0,000016
1 by 3	2,67500	42,934	1	42,934	6,2266	0,023169
2 by 3	-1,06000	6,742	1	6,742	0,9777	0,336627
	DC (A/m²) pH Temp. (°C) 1 by 2 1 by 3	DC (A/m²) -5,36000 pH 18,41500 Temp. (°C) 2,75500 1 by 2 6,36500 1 by 3 2,67500	DC (A/m²) -5,36000 172,378 pH 18,41500 2034,673 Temp. (°C) 2,75500 45,540 1 by 2 6,36500 243,079 1 by 3 2,67500 42,934	DC (A/m²) -5,36000 172,378 1 pH 18,41500 2034,673 1 Temp. (°C) 2,75500 45,540 1 1 by 2 6,36500 243,079 1 1 by 3 2,67500 42,934 1	DC (A/m²) -5,36000 172,378 1 172,378 pH 18,41500 2034,673 1 2034,673 Temp. (°C) 2,75500 45,540 1 45,540 1 by 2 6,36500 243,079 1 243,079 1 by 3 2,67500 42,934 1 42,934	DC (A/m²) -5,36000 172,378 1 172,378 24,9997 pH 18,41500 2034,673 1 2034,673 295,0855 Temp. (°C) 2,75500 45,540 1 45,540 6,6046 1 by 2 6,36500 243,079 1 243,079 35,2534 1 by 3 2,67500 42,934 1 42,934 6,2266

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).