

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE UM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO
PARA ELETROFLOCULAÇÃO DO EFLUENTE DA
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

THALYS DE FREITAS FERNANDES

CAMPINA GRANDE

ABRIL - 2016

Thalys de Freitas Fernandes

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE UM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO
PARA ELETROFLOCULAÇÃO DO EFLUENTE DA
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal
de Campina Grande, em cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Linha de Pesquisa: Fontes Renováveis de Energia

Orientador:

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Campina Grande – PB

ABRIL - 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F363a Fernandes, Thalys de Freitas.

Avaliação de um reator de fluxo contínuo para eletrofloculação do efluente da purificação do biodiesel / Thalys de Freitas Fernandes. – Campina Grande, 2016.

99 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".

Referências.

1. Biodiesel. 2. Eletrofloculação – Tratamento de Efluente. 3. Reator Eletroquímico. 4. Meio Ambiente. I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Título.

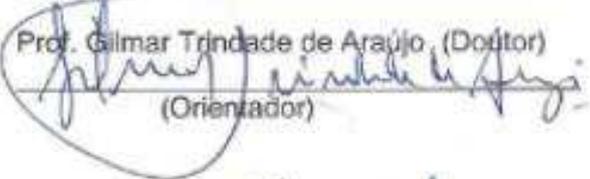
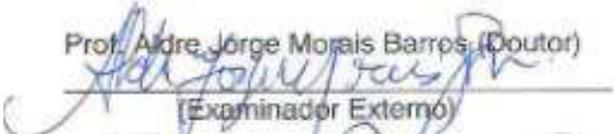
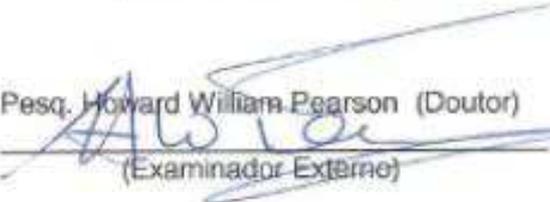
CDU 665.75(043.3)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Thalys de Freitas Fernandes

Título: “Avaliação de um reator de fluxo contínuo para eletrofloculação do efluente da purificação do biodiesel”

<u>COMISSÃO EXAMINADORA</u>	<u>CONCEITO</u>
<u>Prof. Gilmar Trindade de Araújo (Doutor)</u>  (Orientador)	<u>APROVADO</u>
<u>Prof. José Nilton Silva (Doutor)</u>  (Examinador Interno)	<u>APROVADO</u>
<u>Prof. Aldre Jorge Moraes Barros (Doutor)</u>  (Examinador Externo)	<u>Aprovado</u>
<u>Prof. Thompson Fernandes Mariz (Doutor)</u>  (Examinador Externo)	<u>APROVADO</u>
<u>Pesq. Howard William Pearson (Doutor)</u>  (Examinador Externo)	<u>APROVADO</u>

Campina Grande, 20 de abril de 2016

Dedico esse trabalho a:

Luiz e Maria (meus pais) e a Mirian (namorada).
Vocês tem uma parcela significativa nesse trabalho,
obrigado pelo apoio incondicional.

Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

A Deus por está sempre presente e guiar-me em todos os momentos de minha vida.

A minha família, em especial, a minha mãe Maria José de Freitas Fernandes, a meu pai Luiz Fernandes Coutinho, a meu irmão Luiz Fernandes Coutinho Júnior e a minha namorada Mirian Fernandes Gonçalves, que são a base para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Dr. Gilmar Trindade de Araújo pela orientação, pela socialização do conhecimento e pela amizade durante esses oito anos de convivência.

Ao Professor Dr. José Nilton Silva, pelo conhecimento, motivação e amizade compartilhados ao longo desses anos.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, por todos os momentos de convivência, dificuldades e alegrias compartilhadas.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química e colegas, que contribuíram para a execução desse trabalho.

Se você almeja fazer alguma coisa, você faz. Por mais difícil que seja, se você está a fim de “correr atrás”, você vai encontrar pessoas que vão te ajudar!

Renato Russo

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Siglas e Abreviaturas	ix
Resumo	xi
Abstract	xii
1.Introdução	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. Revisão bibliográfica	5
3.1. Fundamentos da síntese e purificação do biodiesel	5
3.1.1. Parâmetros da água resultante da purificação do biodiesel.....	7
3.2. Histórico do surgimento dos processos eletroquímicos para tratamento de efluentes	8
3.3. A Eletrofloculação	9
3.3.1. A eletrocoagulação para eletrodos de alumínio	11
3.3.2. O fenômeno da eletroflotação	12
3.3.3. Determinação da massa de alumínio oxidada na eletrofloculação.....	14
3.3.4. Vantagens e limitações da eletrofloculação	16
3.4. Características e comportamento dos reatores de fluxo contínuo.....	17
3.4.1. Determinação do tempo espacial.....	19
3.4.2. Comportamento hidrodinâmico.....	19
3.4.3. A técnica do estímulo e resposta com traçadores.....	21
3.5. Determinação do consumo energético no reator de eletrofloculação	21

4. Materiais e métodos	23
4.1. O reator de eletrofloculação e a planta de tratamento de efluente.....	23
4.1.1. Descrição do reator eletroquímico.....	23
4.1.2. Os eletrodos.....	24
4.1.3. Detalhamento da planta de tratamento de efluente.....	25
4.2. Emulsão sintética de contaminantes oleosos e água.....	26
4.2.1. Composição química.....	26
4.3. Planejamento experimental.....	26
4.4. Procedimento experimental.....	28
4.4.1. Síntese da emulsão sintética.....	28
4.4.2. Teste hidrodinâmico no reator de eletrofloculação.....	29
4.5. Caracterização do efluente tratado.....	30
4.5.1. O pH final.....	30
4.5.2. A Condutividade.....	31
4.5.3. A Concentração de Sólidos Totais.....	31
4.5.4. A Taxa de Remoção de Turbidez.....	31
4.5.5. A Taxa de Remoção de Óleos e Graxas.....	31
4.5.6. A Taxa de Remoção de DQO.....	32
5. Resultados e discussão	33
5.1. Avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator.....	33
5.2. Realização dos ensaios da matriz de planejamento experimental.....	34
5.3. A dinâmica das variáveis dependentes do processo.....	37
5.3.1. O pH final.....	37
5.3.2. A Condutividade.....	39
5.3.3. A Concentração de Sólidos Totais.....	40
5.3.4. As Taxas de Remoção.....	41
5.3.5. A densidade de corrente elétrica.....	44

5.4. Planejamento experimental	45
5.4.1. O pH final.....	45
5.4.2. A condutividade	48
5.4.3. A Concentração de Sólidos Totais	51
5.4.4. A Taxa de Remoção de Turbidez	55
5.4.5. A Taxa de Remoção de Óleos e Graxas	58
5.4.6. A Taxa de Remoção de DQO.....	61
5.4.7. A Massa de Eletrodo	64
5.4.8. O Consumo Energético	66
5.5. Determinação do ponto ótimo de operação do reator eletroquímico.....	69
6. Conclusões	73
7. Referências bibliográficas	75
Apêndices.....	87
Apêndice I – Dinâmica das variáveis dependentes do processo	88
I. Tabelas das variáveis dependentes do processo	88
Apêndice II – Planejamento experimental	92
II. Tabelas de ANOVA e gráficos dos valores preditos pelos valores observados.....	92

Lista de Figuras

Figura 3.1.	Planta de produção de biodiesel.	5
Figura 3.2.	Meio reacional do processo de eletrofloculação.	10
Figura 3.3.	Processo de flotação de bolhas de gás com gotículas de óleo dissolvidas no meio.	13
Figura 3.4.	Anormalidades encontradas em reatores de fluxo contínuo.	20
Figura 4.1.	Desenho esquemático do reator eletroquímico.	23
Figura 4.2.	Ilustração do reator para o tratamento de efluente da purificação do biodiesel.	24
Figura 4.3.	Ilustração dos eletrodos de alumínio usados no reator eletroquímico	24
Figura 4.4.	Fluxograma descritivo da planta de eletrofloculação para tratamento de efluente.	25
Figura 4.5.	Preparação da emulsão sintética.	29
Figura 5.1.	Fotografia do reator com destaque para a formação de uma zona morta.	33
Figura 5.2.	Reator eletroquímico operando no tratamento da emulsão sintética	34
Figura 5.3.	Formação das bolhas de gás na superfície dos eletrodos.	35
Figura 5.4.	Vista superior do reator com a formação de lodo e bolhas superficiais.	35
Figura 5.5.	Eletrodos de alumínio suspensos no reator eletroquímico (a) e, eletrodos prontos para o reuso (b).	36
Figura 5.6.	Lodo obtido da emulsão sintética imediatamente após o experimento (c) e, após a secagem (d).	36
Figura 5.7.	Fluxograma descritivo para aplicação do lodo obtido na eletrofloculação	37
Figura 5.8.	Comportamento do pH final ao longo do tempo de tratamento.	38
Figura 5.9.	Dinâmica da condutividade elétrica ao longo do tempo de tratamento.	39
Figura 5.10.	Comportamento da CST ao longo do tempo de tratamento.	40
Figura 5.11.	Comportamento da Taxa de Remoção de Turbidez ao longo do tempo.	42
Figura 5.12.	Comportamento da TROG ao longo do tempo.	42
Figura 5.13.	Comportamento da TRDQO ao longo do tempo.	43
Figura 5.14.	Comportamento da densidade de corrente elétrica ao longo do tempo.	44
Figura 5.15.	Gráfico de Pareto das variáveis independentes e suas interações sobre o pH final.	46

Figura 5.16.	Superfície de resposta para o pH final em função do pH inicial e do tempo espacial, para uma DDP = 4,8 volts.	47
Figura 5.17.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a condutividade.	49
Figura 5.18.	Superfície de resposta para a condutividade em função do pH inicial e da DDP, para $\tau = 22,075$ minutos.	50
Figura 5.19.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a concentração de sólidos totais.	52
Figura 5.20.	Superfície de resposta para a CST em função do pH inicial e do τ , para DDP = 4,8 volts.	53
Figura 5.21.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de turbidez.	55
Figura 5.22.	Superfície de resposta para a TRT em função do τ e da DDP, para um $pH_i = 9,5$.	56
Figura 5.23.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de óleos e graxas.	58
Figura 5.24.	Superfície de resposta para a TROG em função do pH_i e do τ , para uma DDP = 4,8 volts.	59
Figura 5.25.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de DQO.	62
Figura 5.26.	Superfície de resposta para a TRDQO em função da DDP e do $pH(i)$, para $\tau = 23,545$ min.	63
Figura 5.27.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a massa de eletrodo.	64
Figura 5.28.	Superfície de resposta para a ME em função da DDP e do pH_i , para $\tau = 23,545$ min.	65
Figura 5.29.	Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.	67
Figura 5.30.	Superfície de resposta para o consumo energético em função da DDP e do τ , para $pH_i = 9,5$.	68
Figura II.1.	Relação entre os valores observados e preditos para o pH_f .	91
Figura II.2.	Relação entre os valores observados e preditos para a condutividade.	92
Figura II.3.	Relação entre os valores observados e preditos para a CST.	93

Figura II.4.	Relação entre os valores observados e preditos para a TRT.	94
Figura II.5.	Relação entre os valores observados e preditos para a TROG.	95
Figura II.6.	Relação entre os valores observados e preditos para a TRDQO.	96
Figura II.7.	Relação entre os valores observados e preditos para a ME.	97
Figura II.8.	Relação entre os valores observados e preditos para o CE.	98

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.	Caracterização de águas residuais da lavagem do biodiesel.	7
Tabela 3.2.	Padrões de emissão de efluentes.	8
Tabela 4.1.	Valores reais e codificados para as variáveis independentes.	27
Tabela 4.2.	Matriz de planejamento experimental.	28
Tabela 4.3.	Características e condições de preparação para o efluente do biodiesel	29
Tabela 5.1.	Massa de eletrodo de alumínio consumida no experimento.	65
Tabela 5.2.	O consumo energético e monetário para o reator eletroquímico.	67
Tabela 5.3.	Regiões de otimização para a caracterização do efluente tratado.	71
Tabela 5.4.	Ponto ótimo de operação para tratamento do efluente da purificação do biodiesel.	72
Tabela I.1.	Dados coletados para o pH final em função do tempo.	89
Tabela I.2.	Dados coletados para a condutividade em função do tempo.	89
Tabela I.3.	Dados coletados para a CST em função do tempo.	90
Tabela I.4.	Dados coletados para a turbidez em função do tempo.	90
Tabela I.5.	Dados coletados para a O&G em função do tempo.	91
Tabela I.6.	Dados coletados para a DQO em função do tempo.	91
Tabela I.7.	Valores da densidade de corrente elétrica (A) em função do tempo (min).	92
Tabela II.1.	Tabela da ANOVA para a variável pH final.	93
Tabela II.2.	Tabela da ANOVA para a variável condutividade.	94
Tabela II.3.	Tabela da ANOVA para a concentração de sólidos totais.	95
Tabela II.4.	Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de turbidez.	96
Tabela II.5.	Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de óleos e graxas.	97
Tabela II.6.	Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de DQO.	98
Tabela II.7.	Tabela da ANOVA para a massa de eletrodo.	99
Tabela II.8.	Tabela da ANOVA para o consumo energético.	100

Lista de Símbolos

C_i	Concentração no instante qualquer	mg.L^{-1}
C_o	Concentração no instante zero	mg.L^{-1}
DDP	Diferença de potencial	Volts
E_{cons}	Energia consumida	kWh.m^{-3}
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
F_{calc}	Média quadrada dos grupos	
F_{tab}	Média quadrada dos resíduos (entre os grupos)	
I	Densidade de corrente elétrica	Ampére
M	Massa molecular	g.mol^{-1}
m	Massa	G
n	Número de mols de metal, íons ou elétrons	Mols
p	Nível descritivo do teste	
P	Potência Elétrica	Watts
pH	Potencial hidrogeniônico	
q_e	Carga elétrica	Coulomb
R^2	Coeficiente de determinação ou variância explicada	
$R^2_{\text{máx}}$	Coeficiente de determinação máximo	
R	Coeficiente de correlação	
T_i	Turbidez no instante qualquer	NTU
T_o	Turbidez no instante zero	NTU
τ	Tempo espacial	Min
U	Tensão elétrica aplicada	Volts
v_0	Vazão volumétrica	L.min^{-1}
V	Volume do reator	$\text{cm}^3.\text{L}^{-1}$
V_t	Volume de efluente tratado	m^3

Lista de siglas e abreviaturas

APHA	American Public Health Association
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturas e Biocombustíveis
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
CAGEPA	Companhia de Abastecimento de Água e Esgoto da Paraíba
CE	Consumo Energético
CFSTR	Constant Flow Stirred Tank Reactor
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cond	Condutividade elétrica
CQ	Coagulação Química
CST	Concentração de Sólidos Totais
CSTR	Continuous-Stirred Tank Reactor
Custo	Custo energético em valor monetário
DAS	Tipo de Eletrodo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DC	Corrente Contínua
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletrofloculação
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços
ISS	Imposto Sobre Serviço
LQB	Laboratório de Química de Biomassa
ME	Massa de Eletrodo
min	Minutos
O&G	Óleos e Graxas
PCC	Planejamento com Ponto Central
PFR	Plug Flow Reactor

PG&B	Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
pHi	Potencial hidrogeniônico inicial
pHf	Potencial hidrogeniônico final
RO	Região Ótima
R\$	Unidade monetária em reais
Start up	Início do funcionamento da planta
TRDQO	Taxa de Remoção de Demanda Química de Oxigênio
TROG	Taxa de Remoção de Óleos e Graxas
TRT	Taxa de Remoção de Turbidez
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
V ₁ ; V ₂ ; V ₃	Válvulas da planta de tratamento de efluente

Resumo

A usina de produção de biodiesel se destaca não só pela síntese de um produto totalmente renovável, o biodiesel, mas, pelo grande volume de água que é utilizado no processo de purificação, que resulta na produção de grandes volumes de efluentes contaminados. Algumas alternativas para o tratamento desse efluente têm sido estudadas e aplicadas, a exemplo do processo eletroquímico denominado eletrofloculação. Porém, os trabalhos mencionados na literatura, até então, tem sido realizados em reatores batelada, o que pode ser desvantajoso em decorrência do grande volume de efluente gerado nesse processo. Dessa forma esse trabalho tem como objetivo estudar um reator eletroquímico de fluxo contínuo para eletrofloculação do efluente da purificação do biodiesel. Desenvolveu-se um reator com um volume total de 1,0340 L, onde foram inseridos quatro eletrodos de alumínio com dimensões (10 x 6,40 x 0,10 cm), interligados a uma fonte CC e, instalou-se o reator a uma planta de tratamento, em escala de bancada. Para a operação do sistema foi sintetizado um efluente artificial com uma concentração padrão de $7,380 \text{ g.L}^{-1}$, contendo todos os contaminantes existentes no efluente real da purificação do biodiesel. Para este estudo foi elaborado um planejamento experimental com o propósito de se avaliar a influência do pH inicial, o tempo espacial e a diferença de potencial, sobre as variáveis que caracterizam a água tratada, o consumo da massa de eletrodo e o consumo energético do reator. Uma matriz com onze experimentos foi executada e coletada amostras de água no intervalo de 5,0 min, durante 40 min de experimento, para caracterização. Os resultados foram inicialmente avaliados quanto à dinâmica comportamental, sendo observado que as melhores taxas de remoção de turbidez, O&G e DQO, foram 94,21 %, 89,3 % e 51,2 %, respectivamente. Do tratamento estatístico, observou-se que o pH inicial foi o fator mais atuante nas variáveis respostas e a análise de otimização mostrou que a máxima eficiência do reator é obtida quando o opera com um pH inicial 8,0, um tempo espacial de 29,43 minutos e uma diferença de potencial de 6,0 Volts, resultando num consumo energético de $4,8 \text{ kWh.m}^{-3}$, que equivale a R\$ 1,94 por m^3 de efluente tratado. Diante dos resultados obtidos constatou-se que a aplicação do reator é viável para o tratamento do efluente da purificação do biodiesel, quanto à eficiência de remoção de contaminantes, ao consumo energético e ao volume de efluente tratado.

Palavras chave: biodiesel, eletrofloculação, tratamento de efluente, reator eletroquímico, meio ambiente.

Abstract

The biodiesel production plant stands out not only for the synthesis of a fully renewable product, the biodiesel itself, but the large amount of water used in the purification process, which results in production of large volumes of contaminated waste. Some alternatives for the treatment of such waste have been studied and applied, such as the electrochemical process called electroflocculation. However, the work reported in the literature so far has been carried out in batch reactors, which may be disadvantageous due to the large volume of wastewater produced in the process. Thus, the current analysis aims to study a continuous flow electrochemical reactor for electroflocculation of the waste from the biodiesel purification process. Then, it was developed a reactor with a total volume of 1.0340 L, in which four aluminum electrodes with dimensions of (10 x 6.40 x 0.10 cm) were inserted and connected to a CC power supply, and the reactor was settled in a treatment plant in bench scale. For operating the system, an artificial effluent with a standard concentration of 7,380 g.L⁻¹, containing all the contaminants present in the actual effluent from biodiesel purification was synthesized. For this study it was developed an experimental design in order to assess the influence of the initial pH, space time and the potential difference over the variables that characterize the treated water, the consumption of the electrode mass and energy consumption of the reactor. An array of eleven experiments was performed and collected water samples in the range of 5.0 min for 40 min for characterization. The results were initially assessed for dynamic behavioral and it was observed that the best turbidity removal rates, COD and O&G were 94.21 %, 89.3 % and 51.2 %, respectively. From the statistical results, it was observed that the initial pH was the most active factor in the varying responses and the optimization analysis showed that the maximum reactor efficiency is achieved when operating with an initial pH of 8.0, a space time of 29.43 minutes and a potential difference of 6.0 Volts, resulting in an energy consumption of 4.8 kWh.m⁻³, which equals R\$ 1.94 per cubic meter of treated effluent. Based on the results it was found that the application of the reactor is feasible to treat the waste from the biodiesel purification, regarding to the contaminant removal efficiency, energy consumption and the volume of treated effluent.

Keywords: biodiesel, electroflocculation, effluent treatment, electrochemical reactor environment.

1. Introdução

A indústria do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PG&B) é hoje uma das mais complexas indústrias do mundo, responsável por uma variedade de matérias-primas utilizada no nosso cotidiano como: plásticos, borrachas sintéticas, fibras, tintas, ceras, solventes, artigos de limpeza, inseticidas, lubrificantes, fertilizantes, constituintes de produtos farmacêuticos, dentre outros. Até chegar aos pontos de venda, os derivados do petróleo, gás e biocombustíveis, passam por uma série de etapas, gerando resíduos industriais que, quando não devidamente recuperados, causam consequências ambientais (Alexandre e Lima, 2013). No processamento primário, a separação dos produtos do óleo e do refino geram rejeitos característicos, alguns com valor comercial sendo recuperados, já outros representam um verdadeiro problema como é o caso da água utilizada em algumas etapas da purificação.

Na usina de produção do biodiesel, por exemplo, em cujo processo produtivo é baseado na rota alcalina, a água é utilizada como solvente para a neutralização do pH e para a remoção de impurezas: excesso de álcool, catalisador, óleos residuais e sabões contidos no produto resultante da reação de transesterificação. Esta etapa de lavagem é repetida de três a sete vezes, dependendo da quantidade de impurezas presentes na mistura, resultando em torno três litros de efluente para cada litro de biodiesel sintetizado (Fernandes *et al*, 2015).

Logo, a água residual da etapa de purificação do biodiesel apresenta-se inadequada a ser lançada diretamente no corpo hídrico, pois, passa a apresentar parâmetros, como: pH, quantidade de sólidos totais, óleos e graxas, demanda química de oxigênio, turbidez, fora das especificações exigidas pelos órgãos ambientais (Meneses *et al*, 2012). Além disso, com a grave crise hídrica que tem atingido algumas regiões do país, torna-se ainda mais obrigatório o incentivo ao reuso das águas usadas por essas empresas, visando o racionamento.

Portanto, surge a necessidade de se desenvolver alternativas de tratamento, de modo a se obter um efluente final com características que atendam ao mínimo exigido pelos padrões de emissão da resolução CONAMA nº 430, de 13 de março de 2011, para que o mesmo possa ser devidamente descartado no meio ambiente ou reutilizado no processo.

Tradicionalmente, são utilizados tratamentos físico-químicos e biológicos para esse tipo de efluentes e similares. Os processos físico-químicos comumente utilizados envolvem caixa de gordura e flotores. Porém, tem-se observado algumas desvantagens inerentes como: baixa eficiência, custos com reagentes (polieletrólitos e outros agentes floculantes) e

baixa remoção da matéria orgânica solúvel. Há também a preocupação de alguns desses aditivos resultarem numa contaminação secundária do efluente tratado. Portanto, tem-se despertado o avanço de pesquisas de novas tecnologias que venham a ser mais eficientes sobre o ponto de vista qualitativo, energético e ambiental.

Assim, pesquisadores tem procurado desenvolver e otimizar métodos alternativos de tratamento de efluentes bastante eficazes. Como exemplo, podem ser citados os reatores eletroquímicos para a descontaminação de diversos tipos de águas residuais, entre os quais se têm destacado: o tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel utilizando reatores batelada (Meneses, 2011), tratamento de água oleosa por eletrofloculação (Gobbi, 2013), o desenvolvimento de um reator tubular para o tratamento de efluente gerado na produção do biodiesel (Fernandes e Araújo, 2012), entre outros. Esses processos estão associados ao fenômeno da eletrofloculação que é a soma de dois outros fenômenos a eletrocoagulação e a eletroflotação.

A eletrofloculação é uma técnica que emprega corrente elétrica, envolvendo reatores eletroquímicos, nos quais são gerados coagulantes químicos, por oxidação eletrolítica de um material apropriado e a formação de bolhas de gás. O reator eletroquímico é de um modo geral, formado por: um recipiente contendo eletrodos submersos no efluente, os quais são conectados a uma fonte de corrente contínua ajustável. A região compreendida entre os eletrodos e o meio reacional corresponde ao espaço onde ocorrem os principais fenômenos desse processo, ou seja, a eletrólise, a formação do agente coagulante e o transporte por difusão (Fernandes e Silva, 2012).

Para que o processo de tratamento de efluente por eletrofloculação possa ser eficiente do ponto de vista da qualidade do efluente tratado e do gasto energético atrelado é necessário que o reator opere em uma faixa ótima das variáveis manipuladas. Isso tem despertado vários estudos acadêmicos que visam observar qual a melhor faixa de operação e a melhor combinação entre as variáveis, tais como: distância e posição dos eletrodos, tempo espacial, pH inicial, voltagem, condutividade, vazão volumétrica, entre outras, avaliadas sobre os mais variados tipos de efluentes.

Entretanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura aborda o desenvolvimento de estudos em reatores batelada e raros são os encontrados utilizando fluxo contínuo para processos de eletrofloculação. Nos trabalhos desenvolvidos, até o momento, para sistemas contínuos, os autores ainda estão muito restritos ao simples projeto e operacionalização dos sistemas. Havendo uma iminente necessidade de estudos mais

aprofundados dos fenômenos envolvidos na eletrofloculação, que possam abordar a relação entre as variáveis de entrada de e saída dos sistemas, que possam explicar a cinética comportamental, a obtenção de pontos ótimos de remoção de contaminante e energético dos sistemas, além da definição de estratégias de controle que garantam a estabilidade dessas variáveis.

Portanto, foi com essa ideia que se buscou a iniciativa de realizar-se um estudo do processo de eletrofloculação aplicado a um sistema contínuo, de pequena escala, na qual se avaliou a partir de um planejamento experimental, o desempenho do reator eletroquímico operando em diferentes condições experimentais, utilizando uma emulsão sintética que simulou o efluente resultante da purificação do biodiesel, produzida no Laboratório de Química de Biomassa (LQB), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG, Campus I).

A partir das condições experimentais avaliadas com a emulsão sintética e de acordo com os resultados obtidos nesse estudo, avaliou-se o desempenho do reator quanto à taxa de contaminantes removida e ao consumo energético, obtiveram-se modelos empíricos para representação dos dados e definiram-se regiões ótimas para o funcionamento do sistema.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de um reator eletroquímico de fluxo contínuo, que opere com o processo de eletrofloculação, utilizando eletrodos de alumínio, aplicado ao tratamento de efluentes gerado na purificação do biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

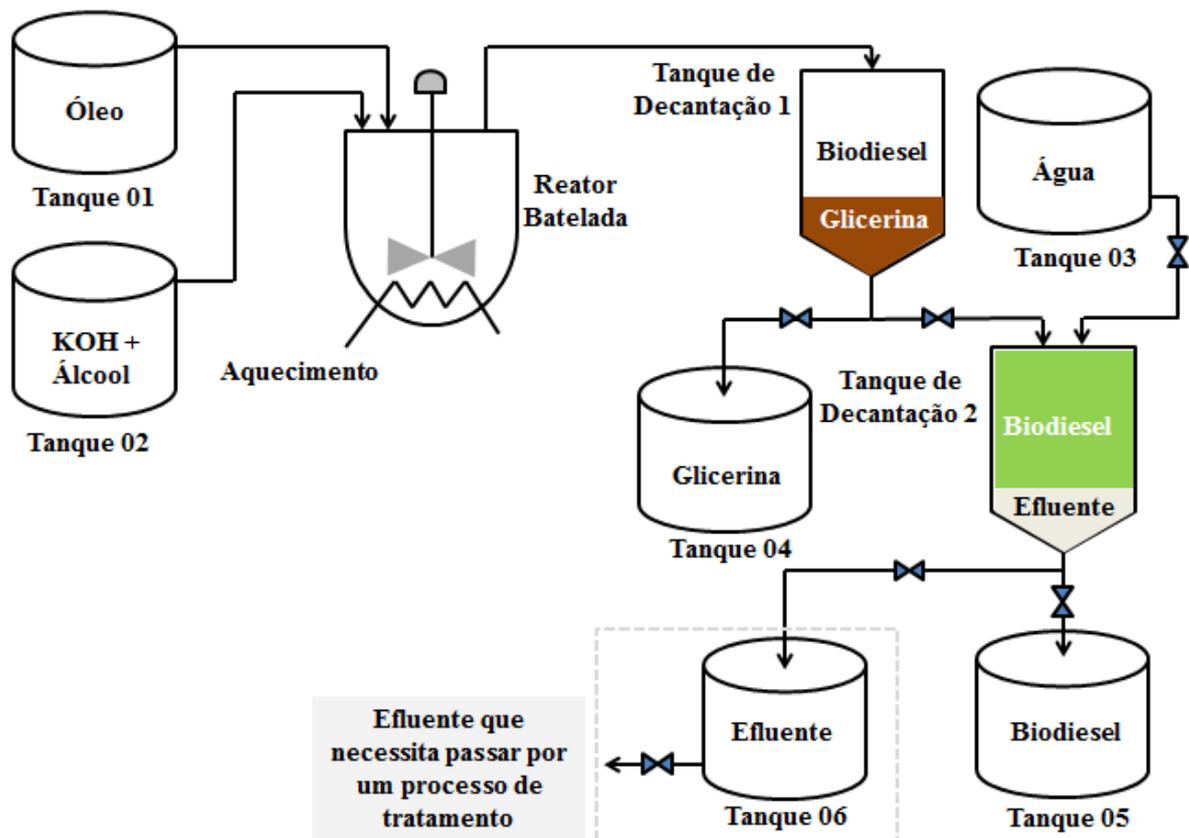
- Projetar e construir um reator eletroquímico em escala de bancada, de fluxo contínuo, que use eletrodos de alumínio;
- Analisar o desempenho do reator, quanto ao tratamento de efluente;
- Avaliar a dinâmica comportamental das variáveis respostas: pH final, condutividade, concentração de sólidos totais, taxa de remoção de turbidez, taxa de remoção de óleos e graxas, taxa de remoção de DQO e densidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de tratamento;
- Estudar a eficiência do processo de eletrofloculação, avaliando a influência das variáveis independentes: pH inicial, o tempo espacial e diferença de potencial sobre às variáveis dependentes do processo: o pH final, a condutividade, a concentração de sólidos totais, a taxa de remoção de turbidez, a taxa de remoção de óleos e graxas, à taxa de remoção de turbidez, a massa de eletrodo e o consumo energético;
- Determinar as condições ótimas de operação do reator eletroquímico.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Fundamentos da síntese e purificação do biodiesel

Uma planta típica da produção do biodiesel é constituída basicamente por duas etapas de processo: uma reacional e outra de separação (Veljković *et al*, 2014). Na Figura 3.1 é apresentado um esboço esquemático de uma planta simples de produção de biodiesel, com destaque para o volume de efluentes gerado no final do processo.

Figura 3.1. Planta de produção de biodiesel.



Fonte: Fernandes *et al*, 2015. Adaptado.

O processo inicia-se com a reação de transesterificação, que pode ocorrer tanto pela rota homogênea, a mais tradicional, ou através da rota heterogênea, na qual se utiliza um catalisador não homogêneo (Silva, 2011). Ambas acontecem num reator, a partir da mistura do óleo (vegetal, animal ou residual) com uma solução catalítica. O reator opera com agitação mecânica e a reação pode ou não ocorrer com aquecimento.

O produto sintetizado no reator é transferido para um tanque de decantação 01, onde por diferença de densidade, formam-se duas fases: uma menos densa, constituída por biodiesel e outra mais densa contendo a glicerina. Esta é primeiramente retirada do tanque de decantação 01 e estocada em um tanque 04, a qual pode ser destinada às empresas produtoras de detergente e medicamentos. Já o biodiesel contendo subprodutos da reação é transferido para um tanque de mistura e decantação, para seguidamente passar pelo processo de purificação.

No tanque de mistura e decantação é inserido um volume d'água a temperatura de aproximadamente 90°C, proveniente do tanque 03, a água é o agente mais utilizado para a purificação do biodiesel (Manique *et al*, 2012). Após a adição e agitação dos componentes, deixa-se o meio em repouso e espera-se a formação de duas fases: uma mais densa, contendo o efluente (água, óleo, catalisador, álcool e resquícios de biodiesel e glicerina) e outra menos densa contendo o biodiesel isenta de impurezas (Atadashi *et al*, 2011). O efluente é a primeira fração que é separada e enviada para o tanque 06, para ser posteriormente tratado, já o biodiesel é armazenado no tanque 05 para que sejam realizadas caracterizações físico - químicas.

Segundo Manique *et al*. (2012) são gastos mais do dobro do volume de água para se purificar um determinado volume de biodiesel, pois, este apresenta inicialmente elevados valores de pH e uma grande quantidade de impurezas. Após sucessivas lavagens, fatores como pH, viscosidade, índice de acidez e coloração, atingem os valores recomendados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, sendo portanto, liberados para serem utilizados nos motores automotivos (Cavallari, 2012).

De acordo com os dados da ANP, desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Além disso, de acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel, setembro de 2015, atualmente existem 55 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m³.dia⁻¹. Portanto, considerando que para cada litro de biodiesel sintetizado se utiliza em torno três litros de água para purifica-lo, isso resulta num volume de 61.464 m³.dia⁻¹ de água, que necessita ser tratada. A água tratada, por sua vez, poderia ser reutilizada na própria usina de produção de biodiesel, ou mesmo, descartada no corpo hídrico, desde que não polua o meio ambiente.

3.1.1. Parâmetros da água resultante da purificação do biodiesel

A água resultante da purificação de biodiesel é alcalina, em sua maioria, com um elevado teor de óleos e graxas e um baixo teor de nitrogênio e fósforo. Por esses e outros motivos o tratamento biológico das águas residuárias do biodiesel se torna bastante difícil.

Veljković *et al.* 2014, fizeram um levantamento dos tipos de tratamentos utilizados para as águas resultantes da produção do biodiesel sintetizados a partir da transesterificação alcalina. Segundo os autores, alguns trabalhos presentes na literatura, abordam às caracterizações físicas e químicas para esses efluentes, com destaque para os diferentes níveis de contaminantes, os quais dependem intrinsecamente do processo: (1. Srirangsan *et al.*, 2009; 2. Suehara *et al.*, 2005; 3. Berrios e Skelton (2008); 4. Rattanapan *et al.*, 2011; 5. Ramírez *et al.*, 2012; 6. Phukingngam *et al.*, 2011; 7a e 9b. De Gisi *et al.*, 2013; 8. Kumjadpai *et al.*, 2011), cujos parâmetros para os estudos de cada autor são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos da água de lavagem para diferentes processos de síntese do biodiesel.

Parâmetros	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.a	8.	9.b
Cor, Hazen					> 500		> 500		
pH	8,9	11	6,7	8,5-10,5	11,11	10	11,21	10,2	5,9
DQO, g.L ⁻¹	30,98		18,36	60-150	3,681	56	40,975	542,4	10,85
DBO, g.L ⁻¹				30-60	1,6		15,26	224,63	
O&G, g.L ⁻¹		15,1		7-15	0,387	3,3	0,459	21,05	12
Lama de óleo, g.L ⁻¹				1,5-5					
Carbono, g.L ⁻¹		14,8			1,7		6,495		
Nitrogênio, mg.L ⁻¹		64,7				14			
Fósforo total, mg.L ⁻¹									3,45
Cond, µS.cm ⁻¹	350		1119						43,1
Sólidos totais, g.L ⁻¹	0,34	2,67	8,85			0,4			0,512
Cloro, g.L ⁻¹									14,27
Sulfato, mg.L ⁻¹									57
Metanol, g.L ⁻¹	10,67				0,315	40	0,225		0,225
*S. voláteis, g.L ⁻¹			8,75						
*S. minerais, g.L ⁻¹			0,1						
mgKOH.g ⁻¹				7,8 - 18,8					
Glicerol, g.L ⁻¹	1,36						2,4		

7a – Biodiesel obtido com óleo de castor; 9b – Água com baixo teor de catalisador; *Sólidos.

De acordo com a Resolução N°430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA e com base legislação ambiental do Consema N°128 de 2006, os limites e padrões de lançamentos de efluentes em águas superficiais devem ser seguidos. Na

Tabela 3.2 contém alguns desses parâmetros com seus respectivos limites, conforme citado pelos órgãos mencionados.

Tabela 3.2. Padrões de emissão de efluentes.

Parâmetros	Limite Máximo
pH	6,0 - 9,0
O&G: vegetal ou animal (mgL ⁻¹)	50
O&G: mineral (mgL ⁻¹)	20
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	400
DBO (mgO ₂ L ⁻¹)	180
Ferro dissolvido (mgL ⁻¹)	15
Nitrogênio total (mgL ⁻¹)	20
Temperatura (°C)	40
Turbidez (NTU)	40
Sólidos totais (mg.L)	500
Sólidos suspensos (mgL ⁻¹)	180
Alumínio dissolvido (mgL ⁻¹)	10

Esses limites poderão ser mais restritivos ou ampliados em função da vazão e da classificação dos corpos d'água, onde o efluente é lançado.

3.2. Histórico do surgimento dos processos eletroquímicos para tratamento de efluentes

Os processos eletrolíticos tiveram suas origens fundadas na descoberta da eletroquímica com o físico italiano Alexandre Volta (1745-1827), no século XVIII, sendo em 1779, com base em seus experimentos sobre a reatividade dos metais, pôde concluir que aqueles possuíam reatividades distintas (Meneses, 2011). Por volta de 1796, o mesmo Alexandre Volta desenvolveu a primeira pilha voltaica, sendo esta, o primeiro dispositivo a produzir eletricidade sob a forma de corrente contínua.

Já em 1800, Nicholson (1753-1815) e Carlisle (1768-1840) mostraram as origens da eletrólise da água e, em 1834, Michael Faraday (1791-1867) enunciou as famosas leis quantitativas da eletrólise, que em resumo, abordam: “A passagem de corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica”.

Em meados de 1884, o químico, matemático e físico sueco, Svante August Arrhenius (1859-1927), enunciou a Teoria da Dissociação Eletrolítica. A teoria de Arrhenius permitiu

entender que, em meio aquoso, os íons transportam a corrente elétrica, sendo esta a base do que mais tarde veio a ser denominado de processo eletrolítico.

Assim, a primeira menção do uso de eletrólise para o tratamento de efluentes líquido só veio ter início nas últimas décadas do século XIX, quando Eugene Hermite (1822-1901) patenteou um processo de tratamento de efluentes, o qual consistia na mistura de água do mar com o esgoto bruto e na eletrólise da mistura para produzir cloro no anodo, que por sua vez atuava como agente oxidante e bactericida. Entretanto, as instalações do processo Hermite, construídas na Inglaterra e França em 1890, foram posteriormente desativadas por serem consideradas economicamente inviáveis (Angelis *et al*, 1998). Segundo Meneses (2011), a partir daquela década os processos eletrolíticos foram sendo gradativamente substituídos pelos processos biológicos devido às restrições de energia inerentes ao momento e ao crescente desenvolvimento dos processos de tratamento biológico dos efluentes.

Já durante meio século seguinte, os Estados Unidos e a União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) realizaram extensas pesquisas acumulando um amplo conhecimento sobre novas tecnologias de tratamentos eletroquímicos.

Somada a preocupação cada vez mais crescente para preservação de fontes de água potável e os regulamentos ambientais cada vez mais rigorosos com respeito ao lançamento dos efluentes no meio ambiente, as tecnologias eletroquímicas ganharam novamente importância no mundo. Atualmente, devido a sua comprovada capacidade para remover de forma eficaz e sem gastos exorbitantes uma variedade extremamente diversificada de efluentes, por apresentar uma taxa de reação rápida, juntamente com a sua simplicidade de confecção e operação, os processos eletrolíticos vem sendo aplicados e estudados a fim de serem cada vez mais otimizados em favor de se minimizarem o consumo de potência elétrica e maximizadas as taxas de remoção de poluentes (Palahouanea *et al*, 2015).

3.3. A Eletrofloculação

A eletrofloculação (*EF*) é um processo eletroquímico utilizado para tratamento de águas residuais e potável, decorrente da associação de outros dois fenômenos eletroquímicos: a eletrocoagulação e a eletroflotação (Harif *et al*, 2012).

Ultimamente vem despertando bastante interesse devido à sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de tratamento, a exemplo: em efluentes têxteis (Bansal

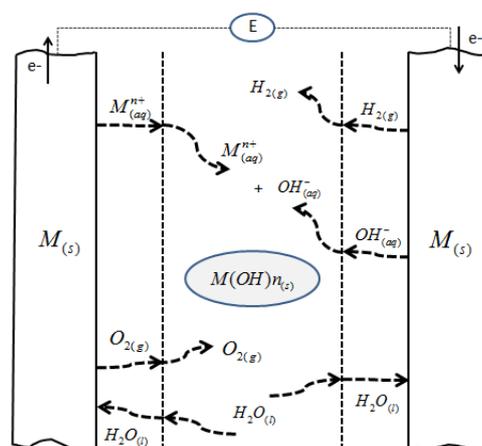
et al, 2013), descoloração de águas residuárias contaminada com alaranjado de metila (Wu Pi *et al*, 2014), águas contaminadas com ácido salicílico oriundas fabricação de produtos farmacêuticos (Chou *et al*, 2011), remoção de metal antimônio de águas residuárias de mineração (Zhu J *et al*, 2011), águas residuárias contendo íons de Cr (VI) (Yehia *et al*, 2015), entre outros.

Trata-se de uma alternativa ao uso de sais metálicos ou polímeros e polieletrólitos, que são caros, geram materiais coagulantes em excesso, além de levarem a poluição secundária (Jun Lu *et al*, 2015). A tecnologia da eletrofloculação remove metais, partículas semi-sólidas, coloidais e poluentes inorgânicos solúveis do meio aquoso, pela introdução de espécies de hidróxidos metálicos poliméricos altamente carregados no meio reacional. Segundo Mechelhoff *et al*. (2013), estas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas dos sólidos em suspensão, para facilitar a aglomeração ou coagulação, resultando na separação e uma posterior remoção destes contaminantes.

O processo consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre um conjunto de placas ou eletrodos, dispostos paralelamente num arranjo denominado de colmeia, que se encontram submersas no efluente a ser tratado. Os eletrodos mais utilizados são alumínio ou ferro por ser de baixo custo comercial e de fácil disponibilidade. Porém, outros materiais têm sido estudados, tais como: grafite, óxidos de titânio e rutênio, platina, além de cobre e zinco (Meneses *et al*, 2012).

Na Figura 3.2 é apresentado o esquema ilustrativo do processo de eletrofloculação, com destaque para os eletrodos de sacrifício e o meio reacional, onde ocorrem os fenômenos da eletrocoagulação e eletroflotação.

Figura 3.2. Meio reacional do processo de eletrofloculação.



Fonte: Desenho o autor.

3.3.1. A eletrocoagulação para eletrodos de alumínio

A eletrocoagulação ocorre quando são formados agentes coagulantes por intermédio de reações eletroquímicas. De acordo com Leite (2009), é um processo que pode ser aplicado sobre duas vertentes com relação ao tipo de lodo gerado, ou seja, a coagulação com sedimentação e a coagulação com flotação, também chamada de eletrofloculação.

A coagulação por sedimentação ocorre quando os agentes coagulantes conseguem separar as impurezas sólidas dissolvidas no efluente, da fase líquida. O material sólido aglomerado sedimenta-se e a fase líquida pode ser retirada pela parte superior do reator. Já na coagulação seguida pela flotação, a fase sólida é flotada para o topo do reator em vez de sedimentar-se, onde é posteriormente removida. Já o efluente tratado, pode ser retirado pela região inferior do reator.

No reator eletroquímico, quando se aplica uma diferença de potencial na fonte de alimentação, gera-se uma corrente elétrica (I), que percorre todo o circuito de placas e o meio reacional. Como consequência ocorre à oxidação do ânodo da célula, proporcionando a liberação dos cátions (Zhu *et al*, 2011). As placas sofrem oxidação de acordo com a Reação 3.1, em se tratando de eletrodos de alumínio:



A formação dos íons Al^{3+} polarizam as moléculas de água localizadas na camada de hidratação primária dos eletrodos, por causa da alta carga dos íons metálicos, conduzindo à substituição dela por íons hidroxidos. Isto resulta na formação de espécies mononucleares de hidróxido de alumínio, que tem uma carga positiva inferior como descrito por (Cotillas *et al*, 2013).



A hidrólise da água acontece à medida que o pH do meio reacional é aumentado, formando inicialmente as espécies catiônicas e duplamente carregadas, seguida das espécies unicamente carregadas, até a formação do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, que possui uma baixa solubilidade e precipita-se com valores intermediário de pH. Com a continuação do aumento do pH o $Al(OH)_3$ pode dá lugar a formação do ânion solúvel $Al(OH)_4^-$.

Sabe-se que os produtos diméricos, triméricos e polinucleares de Al^{3+} , da hidrólise, podem ou não se formarem, embora muitas vezes possam ser ignorados, especialmente em soluções diluídas e podem não afetar o processo global. A complexidade do sistema de água-alumínio não é muito compreendido nem completamente quantificado (O'Melia, 1972; Sposito, 1996; Letterman *et al.*, 1999). Portanto, para esse trabalho será suposto que as espécies mononucleares hidrolisadas darão lugar à precipitação do hidróxido de alumínio.

Segundo Zhu *et al.* (2016) o processo de eletrocoagulação se dá praticamente em quatro etapas: i) geração eletroquímica do agente coagulante; ii) adsorção; iii) neutralização; iv) e varredura.

3.3.2. O fenômeno da eletroflotação

A eletroflotação é um processo que provoca a flotação dos poluentes dissolvidos ou coagulados no meio reacional para a superfície do líquido a partir da produção eletrolítica de pequenas bolhas de oxigênio e hidrogênio, nos eletrodos.

A aplicação de uma corrente elétrica no meio aquoso causa a hidrólise da água em seus constituintes moleculares, conseqüentemente são formadas bolhas de gás hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo, como mostrado nas Reações 3.6 e 3.7, respectivamente (Tezcan Um *et al.*, 2013).

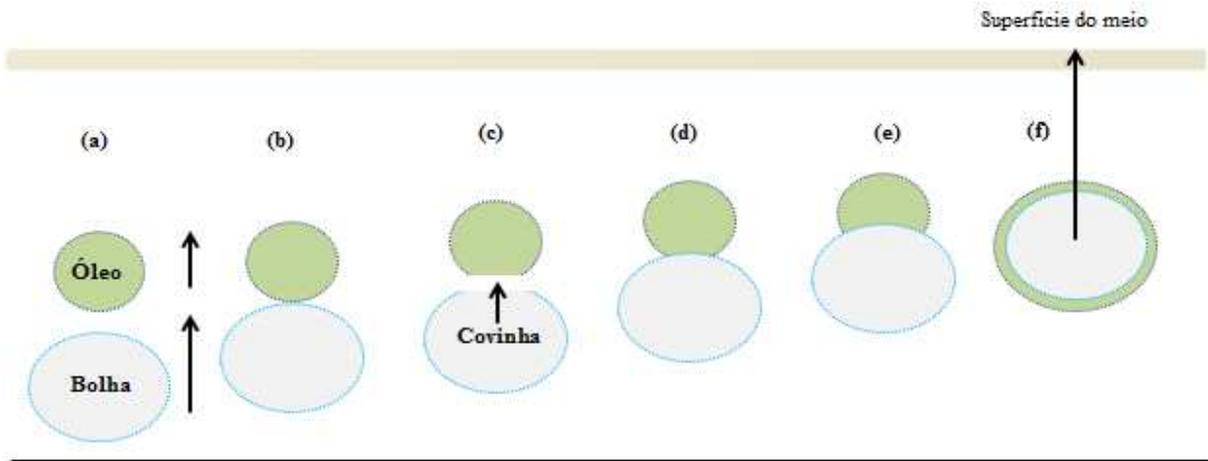


Estas bolhas desempenham o papel de contato e aderência, dispersando as partículas coloidais para formarem grupos com maiores diâmetros, por neutralização das cargas, ligação das partículas e varredura para a superfície do líquido (Liang *et al.*, 2014). Para conseguir essa aglomeração é necessário haver um contato efetivo entre as bolhas e as gotículas, para que

elas continuem acopladas até atingirem o topo do reator. Esse contato é controlado por interações hidrodinâmicas entre as bolhas e as partículas.

Na Figura 3.3 é apresentado o fenômeno da coesão entre as bolhas de gás com gotículas oleosas, com destaque para os instantes antes e após a aderência:

Figura 3.3. Processo de flotação de bolhas de gás com gotículas de óleo dissolvidas no meio.



Fonte: Leite, 2009. Adaptado.

Segundo Leite (2009) e Silva (2008), as etapas enumeradas na Figura 3.3, correspondem respectivamente:

- Aproximação entre a bolha e gotícula de óleo;
- Estreitamento do filme entre gotícula e bolha;
- Formação da “covinha”, devido à redução da tensão interfacial;
- Estreitamento da “covinha” como se fosse drenada;
- Rompimento do filme da gotícula de óleo que, dependendo das condições do meio reacional, o óleo se espalhará envolta da bolha de gás;
- Conjunto gotícula – bolha que flotará até a superfície do meio. Se as condições não permitirem a aglutinação da bolha com a gotícula de óleo, o processo de flotação não ocorrerá e ambas tomarão direções diferentes no meio;

A maioria dos efluentes que são tratados por processos eletroquímicos apresentam quantidades razoáveis de sais, sejam eles adicionados para favorecer a condutividade do meio, ou mesmo, como característica inicial do próprio efluente. O NaCl é um dos mais presentes, muitas vezes adicionados ou formado da reação de neutralização do NaOH com o HCl, que também são adicionados, mas para o controle do pH.

Ao aplicar uma corrente elétrica no meio contendo NaCl, as moléculas são dissociadas, resultando na migração do íon (Cl^-) para o ânodo. Este fornece elétrons, formando o gás cloro, conforme as reações 3.8 e 3.9.



O gás Cl_2 gerado na Reação 3.9, reage com as hidroxilas (OH^-) resultantes da Reação 3.6, dando origem as Reações 3.10, 3.11 e 3.12.



Segundo St-Pierre e Wragg (1993), o gás cloro liberado no meio aquoso, ainda pode reagir com o NaOH, conforme a Reação 3.13.



O gás cloro Cl_2 além de contribuir para o fenômeno da flotação também reage formando o ácido hipocloroso HClO, que um agente de desinfecção e, também, contribui para a redução dos cheiros característicos apresentados pelos efluentes.

3.3.3. Determinação da massa de alumínio oxidada na eletrofloculação

Um das principais observações a serem feitas no processo de eletrofloculação é a verificação do quanto de produto é liberado no meio, quando se aplica uma diferença de potencial. No caso da eletrofloculação com eletrodos de alumínio, um dos aspectos a serem questionados e observados é se a quantidade de Al^{3+} liberado do ânodo de sacrifício para uma corrente contínua aplicada (I), num intervalo de tempo (t) é suficiente para garantir a

formação de uma “quantidade ótima” de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o componente responsável pela floculação das partículas orgânicas do efluente (Gatsios *et al*, 2015).

Na eletrofloculação, este fenômeno está diretamente relacionado ao desgaste dos eletrodos - oxidação - no processo de geração do agente coagulante. Isto significa que a geração de alumínio na solução está intimamente relacionada à carga, e esta pode ser controlada pela corrente gerada. Assim, a corrente medida por um amperímetro no processo de eletrofloculação é, a princípio, proporcional à quantidade de íons alumínio gerada na solução (Fernandes e Silva, 2012).

Partindo-se da Reação de oxidação 3.1, apresentada no subitem 3.3.1 e utilizando o princípio da equivalência para a reação de oxidação do alumínio, pode-se estabelecer a relação entre o número de mols dos íons alumínio e dos elétrons correspondentes:

$$\frac{n_e}{3} = \frac{n_{\text{Al}^{3+}}}{1} = \frac{n_{\text{Al}}}{1} \quad (3.1)$$

Logo, sabendo-se que a quantidade de eletricidade (q_e) que passa pela célula de eletrólise é medida em Coulomb, determinada pela medição da corrente e do tempo em que aquela flui, pode-se escrever:

$$q_e = It \quad (3.2)$$

Analogamente, para determinar a quantidade de elétrons fornecida por uma determinada carga, usa-se a constante de Faraday (F), que é a quantidade de carga por mol de elétrons. Como (n_e) é o número de mols de elétrons, tem-se que:

$$q_e = n_e F \quad (3.3)$$

Assim, da equivalência entre as Equações 3.2 e 3.3, obtêm-se:

$$n_e F = It \quad (3.4)$$

Explicitando a Equação 3.4 em termos do número de mols dos íons alumínio, após substituição da Equação 3.1 na 3.4, encontra-se a Equação 3.5 (Atkins, 1999):

$$n_{Al^{3+}} = \frac{It}{3F} \quad (3.5)$$

Sabendo que o número de mols é dado pela relação entre a massa do componente em estudo, (m), sobre sua massa molecular correspondente, (M), então em termos de massa, a Equação 3.5 pode ser representada como (Gamage *et al*, 2012; Bagga *et al*, 2008; Gamage e Chellam, 2011; Tanneru e Chellam, 2012).

$$m_{Al^{3+}} = \frac{ItM}{3F} \quad (3.6)$$

Sendo: ($n_{Al^{3+}}$) o numero de mols de íons alumínio, (n_{Al}) o número de mols de metal alumínio, ($m_{Al^{3+}}$) a massa de metal alumínio em gramas, (I) a corrente em ampère, (t) o tempo em segundos, (M) a massa molecular do alumínio em ($g.mol^{-1}$) e F a constante de Faraday, igual a $9,65 \times 10^4 C.mol^{-1}$.

Portanto, a Equação 3.6 pode ser bastante útil em termos de previsão teórica da massa de alumínio que está sendo liberada no meio líquido para formação do agente coagulante $Al(OH)_3$ (Gatsios *et al*, 2015).

3.3.4. Vantagens e limitações da eletrofloculação

Segundo Wu Pi *et al*. (2014), Khandegar e Saroha (2013), as vantagens desse processo são:

- ✓ remoção de partículas coloidais bastante pequenas, devido ao campo elétrico gerado no meio, que promove a aglutinação e, conseqüentemente, a formação de partículas maiores;
- ✓ produz menos lodo, reduzindo assim o custo com a eliminação de lamas;
- ✓ o lodo é mais facilmente filtrável, e pode ser utilizado como aditivo para solos;
- ✓ substituição ao uso de alguns coagulantes químicos, que podem ser bastante prejudiciais ao meio ambiente;
- ✓ uso de materiais simples e barato, como o alumínio, que pode ser encontrado facilmente em pontos comerciais;

Segundo Wu Pi *et al.* (2014) e Meneses *et al.* (2012), algumas limitações em se utilizar a eletrofloculação são:

- ✓ os ânodos se passivam e os cátodos se polarizam muito rápido, o que se torna desvantajoso principalmente para os processos contínuos;
- ✓ o custo elevado de energia elétrica, principalmente, com a situação atual da escassez de água;
- ✓ necessidade de uma alta condutividade do efluente, que em alguns processos exige a adição de NaCl, que pode ser considerado um contaminante que se está inserindo no meio;
- ✓ corrosão dos eletrodos ao longo do tempo.

3.4. Características e comportamento dos reatores de fluxo contínuo

A aplicação do processo de eletrofloculação em reatores de fluxo contínuo pouco era discutida (Shafaei *et al.*, 2011 e Eiband *et al.*, 2014). Entretanto, nos últimos anos, alguns pesquisadores gradualmente voltaram às atenções para estes processos, visando à aplicação em unidades que geram grandes volumes de efluente (Merzouk *et al.*, 2011), como nas usinas de produção biodiesel. Segundo Flores *et al.* (2013) e Zodi *et al.* (2013) para essa circunstância, a aplicação da *EF* em reatores contínuos mostraram ser mais economicamente viáveis do que em reatores batelada.

Embora a tecnologia da *EF* tenha sido estudada e já utilizada por um longo período, não se encontra na literatura nenhuma abordagem sistemática de projeto de reatores contínuos de *EF*. Isso pode ser consequência da falta de compreensão quantitativa das várias interações que ocorrem nesses processos. As literaturas estão mais especificamente preocupadas em apresentar resultados para a remoção de determinados poluentes. As descobertas sobre mecanismos e parâmetros operacionais que sejam ideais para poluentes específicos podem não ser universais para todos os tipos de efluentes (Jun Lu *et al.*, 2015).

Os reatores de fluxo contínuos mais conhecidos são os de retromistura ou Reator de Mistura Completa (*CSTR – Continuous-Stirred Tank Reactor* ou *CFSTR – Constant Flow Stirred Tank Reactor*) e o reator tubular ou reator de fluxo pistonado (*PFR – Plug Flow Reactor*).

No reator CSTR um ou mais reagentes alimentam o tanque, enquanto que uma ou mais saídas são utilizadas para a retirada dos produtos obtidos ao longo do tempo de reação. Nesses reatores existe um sistema de agitação que garante a homogeneização completa do meio. Um trocador de calor também pode ser acoplado aos reatores, com o propósito de se atingir uma melhor conversão, controlando-se a temperatura reacional, seja para as reações endotérmicas ou exotérmicas.

Quando o reator está sendo operado no estado estacionário, a taxa mássica de alimentação dos reagentes é igual à taxa mássica dos produtos. Segundo Levenspiel (1999), algumas outras características dos reatores CSTR são:

- ✓ assume-se a hipótese de que a mistura no interior do reator é perfeita, ou seja, não possui variações espaciais na concentração, temperatura ou velocidade de reação, através do tanque;
- ✓ muitas vezes, por questões econômicas, utilizam-se reatores em série, a fim de atingir uma alta conversão. Pois, se consegue maiores agitações para um determinado volume reacional;
- ✓ é relativamente fácil manter um bom controle de temperatura;
- ✓ a conversão do reagente por unidade de volume é a menor dentre os reatores com escoamento contínuo;
- ✓ são necessários reatores de grandes volumes para obter uma alta conversão.

Já o reator tubular é formado por um tubo cilíndrico ou um aglomerado de tubos, no qual o(s) reagente(s) é bombeado para percorrer todo o comprimento do tubo, reagindo a partir do momento que inicia o escoamento no cilindro. Segundo Fogler (2004), algumas características dos reatores pistonados, para o regime estacionário, são:

- ✓ a taxa de reação química varia ao longo do comprimento do tubo, criando gradientes de concentração na direção axial do tanque;
- ✓ não há mistura ou sobreposição de nenhum elemento de volume no interior do reator;
- ✓ é o reator que teoricamente produz a conversão mais alta dentre os reatores de escoamento contínuo;
- ✓ apresenta a desvantagem por apresentar um difícil controle de temperatura, podendo ocorrer pontos mais quentes do que outros, quando a reação é exotérmica;
- ✓ os reagentes podem ser inseridos no PFR em diferentes pontos do comprimento do tanque, com o objetivo de se reduzir o tamanho e o custo do reator.

3.4.1. Determinação do tempo espacial

O tempo espacial ou tempo espacial (τ) é o tempo necessário para se processar um volume de reator ou um volume de alimentação.

Segundo Fogler (2004) o tempo espacial é calculado a partir da Equação 3.7.

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (3.7)$$

Sendo:

τ - dado em (h, min ou s);

v_0 - é a vazão volumétrica para ($t = 0$), dada em (volume. tempo⁻¹);

V - é o volume do reator.

3.4.2. Comportamento hidrodinâmico

Uma das principais etapas a se avaliar no dimensionamento de um reator de fluxo contínuo é a identificação dos modelos de escoamento, pois, o conhecimento sobre estes permitem encontrar as equações que descrevem seu funcionamento, sejam no desempenho ou na previsão das saídas dos produtos. Para reatores de fluxo contínuo existem dois modelos de escoamento: o de mistura perfeita e o pistonado.

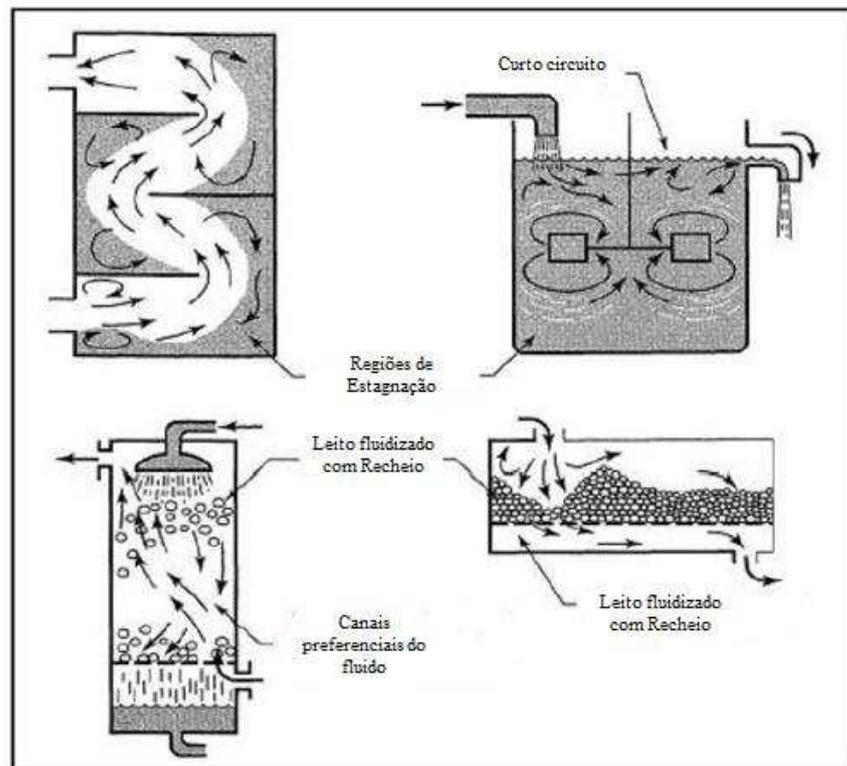
Geralmente, os reatores reais não seguem o mesmo comportamento dos reatores ideais, ou seja, eles apresentam comportamentos característicos que, com pequenos ou grandes desvios podem ou não se aproximarem de um dos modelos ideais. Segundo Levenspiel (2000), os fatores que mais influenciam nessa disparidade são:

- ✓ Escoamento preferencial: algumas frações de fluido escoam em tempos menores que outras;
- ✓ Curto circuito: partículas do fluido não percorrem todo o volume útil do reator, culminando em um tempo de residência real menor que o teórico. Isso pode ocorrer em virtude da diferença de densidade que formam regiões onde as partículas não se misturam completamente;

- ✓ Zonas Mortas: são regiões isoladas ou inacessíveis do reator como ângulos retos de paredes, regiões abaixo de vertedores e lado interno de curvas. Essas zonas também podem causar redução do tempo de residência como no efeito do curto circuito, entretanto, estas zonas estão associadas mais com a geometria do sistema;
- ✓ Retro mistura: quando frações de fluido apresentam movimentos inversos ao do escoamento principal;
- ✓ Reciclo: quando frações do fluido reciclam em regiões específicas do reator;

Na Figura 3.4 são apresentados os principais problemas que levam os reatores reais a se afastarem do comportamento dos reatores ideais.

Figura 3.4. Anormalidades encontradas em reatores de fluxo contínuo.



Fonte: Levenspiel, 2000, adaptado.

Para identificar essas “anomalias” e caracterizar a não idealidade do reator é necessário ter conhecimento da Distribuição do Tempo de Residência - DTR, que pode ser avaliado pela técnica de estímulo – resposta, com o uso de traçadores específicos.

3.4.3. A técnica do estímulo e resposta com traçadores

A aplicação de traçadores em reatores para testes fluidodinâmicos tem sido o método mais adotado para a obtenção de informações acerca dos processos, permitindo o acompanhamento do escoamento dos fluidos em seu interior (Bennazi, 2013).

Os traçadores são injetados paralelamente ao escoamento do fluido, de preferência com a mesma velocidade de escoamento. Usa-se um cronômetro para medir o tempo em que as linhas do traçador entram e saem completamente do tanque, para cálculo da distribuição do tempo de residência, sendo nesse intervalo observado se há formação de curtos circuitos, zonas mortas ou canais preferenciais.

Para esse estudo é importante que o traçador utilizado apresente as seguintes características (Bennazi, 2013):

- ✓ não reaja com componentes presentes no sistema e ser solúvel no meio;
- ✓ apresente características fluidodinâmicas similares à substância estudada;
- ✓ apresente coloração que permita diferenciá-lo do fluido usado no escoamento;
- ✓ que não seja tóxico para quem manuseia, para os seres vivos e o meio ambiente em geral;
- ✓ que permita a realização do teste com eficiência, sem dificuldades para medição.

Alguns traçadores como os radioativos, salinos e fluorescentes vêm sendo bastante utilizados para a realização desses testes, nos mais diversos tipos de sistemas contínuos, incluindo, nos utilizados para tratamento de efluentes.

3.5. Determinação do consumo energético no reator de eletrofloculação

O consumo de energia elétrica é a variável que implica no maior custo monetário para as plantas de tratamento de efluentes, cuja variável depende da tensão aplicada e do tempo de operação (Tezcan Um *et al*, 2013).

O consumo energético mensal por volume de efluente tratado é calculado, utilizando-se as equações 3.8 e 3.9. Seja a potência elétrica dada por:

$$P = DDP.I \quad (3.8)$$

com, (P) em Watts - W, (DDP) a diferença de potencial aplicada - volts e (I) a corrente elétrica em ampère - A.

Então a energia consumida (E_{cons}) em kWh.m⁻³ pode ser calculada pela Equação 3.9 (Vlachou *et al*, 2013; Bensadok *et al*, 2011; Bouhezila *et al*, 2011):

$$E_{cons} = \frac{P.\Delta t}{1000 * V_t} \quad (3.9)$$

sendo, (Δt) a variação do tempo em horas e (V_t) o volume de efluente tratado em m³.

O consumo energético pode ser convertido em valor monetário (R\$), usando a Equação 3.10. Sendo a tarifa de energia definida pela concessionária de energia de cada estado sob supervisão da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) e os impostos pagos (ICMS - Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços e ISS – Imposto Sobre Serviço) que são definidos pelo governo federal. A equação é definida como:

$$Custo = (Tarifa + impostos) * E_{cons} \quad (3.10)$$

Como esse estudo foi desenvolvido na cidade de Campina Grande, no estado da Paraíba, os valores, tarifas e encargos são estipulados pela Companhia Energética da Paraíba (Energisa S.A). Para sistemas industriais que trabalham a baixas tensões a tarifa convencional para consumo mensal de até 30,0 kWh isenta de Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços (ICMS) é de R\$ 0,40703 por kWh. Como a planta de laboratório desenvolvida para essa pesquisa, trabalha a baixa tensão, a Equação 3.10 se resume a:

$$Custo = 0,40703 * E_{cons} \quad (3.11)$$

Com o custo energético dado em R\$. m⁻³.

4. Materiais e métodos

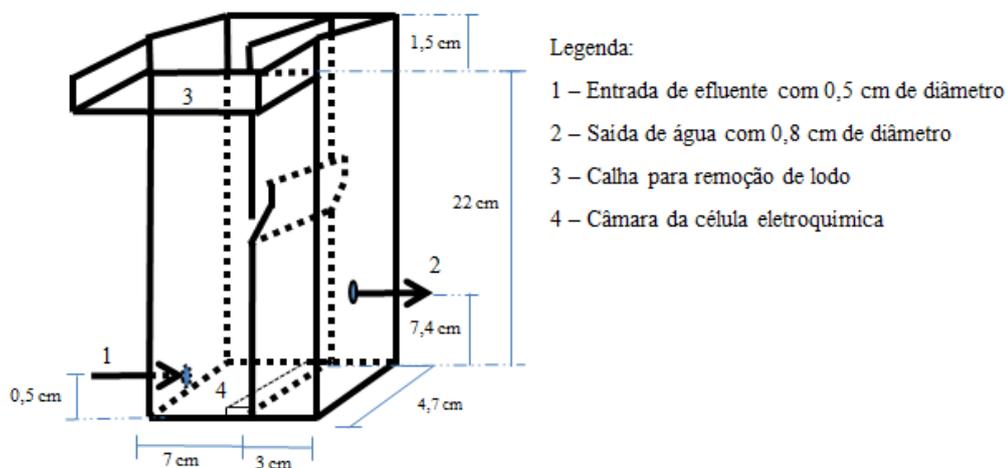
O estudo do processo de eletrofloculação foi realizado num reator eletroquímico de fluxo contínuo, instalado a uma planta experimental de escala de bancada, localizada no Laboratório de Química de Biomassa (LQB), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus I. O reator foi utilizado para tratamento de uma emulsão sintética, que simula o efluente obtido da lavagem e purificação do biodiesel.

4.1. O reator de eletrofloculação e a planta de tratamento de efluente

4.1.1. Descrição do reator eletroquímico

Na Figura 4.1 está sendo apresentado o desenho esquemático utilizado para a confecção do reator eletroquímico. Este possui um volume total de 1034 cm³ (1,034L) e um volume útil reacional de 883 cm³ (0,883L). Contém uma entrada de alimentação e uma saída para retirada do efluente tratado, centralizadas, além de uma calha com uma inclinação de 25°, no topo, para drenagem de lodo (contaminantes coagulados e floculados).

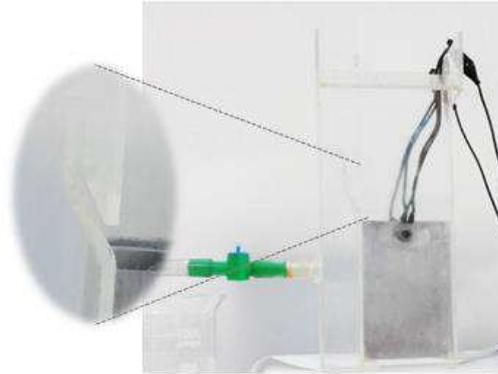
Figura 4.1. Desenho esquemático do reator eletroquímico. (Desenho: o autor).



A proposta foi adaptada de Shen *et al.* (2003), os quais projetaram um reator com três compartimentos e com fluxo descendente, visando aplicar o fenômeno da eletrocoagulação e eletroflotação em regiões estratégicas do mesmo.

Na Figura 4.2 observa-se o reator eletroquímico construído em acrílico, contendo os eletrodos, com destaque para a abertura de 0,2 cm, que interliga o primeiro ao segundo compartimento do reator.

Figura 4.2. Ilustração do reator para o tratamento de efluente da purificação do biodiesel.



4.1.2. Os eletrodos

Os eletrodos eram compostos pelo metal alumínio, adquiridos em pontos comerciais da cidade de Campina Grande.

A “colmeia” (Figura 4.3) era formada por quatro eletrodos (placas de alumínio) de 0,1 cm de espessura e área de 128 cm², distribuídos alternadamente entre cátodos e ânodos e separados por uma distância de 0,5 cm por espaçadores isolantes de placas de epóxido de 3,9 cm de comprimento por 1,4 cm de altura. A área total efetiva reacional devida aos 4,0 eletrodos foi de 351,0 cm².

Figura 4.3. Ilustração dos eletrodos de alumínio usados no reator eletroquímico.

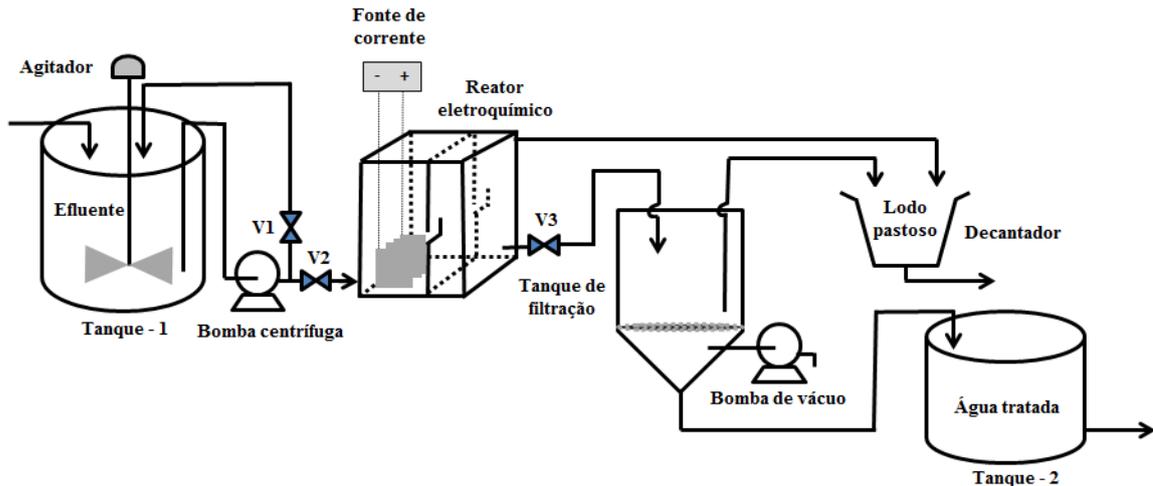


4.1.3. Detalhamento da planta de tratamento de efluente

Na Figura 4.4 tem-se o fluxograma descritivo de processo, da planta de tratamento de efluente por eletrofloculação.

Figura 4.4. Fluxograma descritivo da planta de eletrofloculação para tratamento de efluente.

(Desenho: o autor).



A planta inicia-se com o tanque de equalização, que possui capacidade para 14,0 L de efluente e contém um agitador mecânico (marca QUIMIS®, modelo Q250M) com capacidade de rotação de até 1000 rpm. Uma bomba centrífuga (marca JAD®, modelo SP-500), com vazão máxima de até 150 L.h⁻¹, alimenta o reator eletroquímico com efluente do Tanque -1. Já o reator, contém a colmeia de eletrodos que é interligada a uma fonte CC (marca POWER SUPPLY, modelo DHF-1502DD), com regulador de voltagem na faixa de (0 – 12 Volts) e display para monitoramento da densidade de corrente elétrica, podendo variar na faixa de (0,0 – 2,0 A). Uma corrente de topo sai do reator e alimenta o decantador, onde é armazenado provisoriamente o lodo pastoso. A segunda corrente de saída contém o efluente tratado, que alimenta um tanque de filtração com porosidade de 1,7 cm e é filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo (marca QUIMIS®, modelo 131 2VC) e, encaminhado para o Tanque – 2, com capacidade para 1,0 L. Já o material retido no filtro é encaminhado para o decantador. No sistema foram inseridas três válvulas para manipulação da vazão de saída e controle do nível do reator.

4.2. Emulsão sintética de contaminantes oleosos e água

4.2.1. Composição química

A emulsão sintética produzida para cada experimento foi baseada no estudo realizado por Chavalparit (2009) *adaptada* por Fernandes e Araújo (2012). Cada batelada continha 5 L de água, à qual foram adicionadas as seguintes substâncias nas seguintes concentrações: glicerina a $1,36 \text{ g.L}^{-1}$, biodiesel a $4,01 \text{ g.L}^{-1}$ e óleo de soja comercial a $2,01 \text{ g.L}^{-1}$.

A água utilizada foi a fornecida pela Companhia de Abastecimento de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA), a qual apresentou uma condutividade média de $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$. O óleo de soja foi obtido comercialmente nos supermercados locais e tinha uma massa específica de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$.

O biodiesel e a glicerina foram obtidos a partir da reação transesterificação a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, via catálise homogênea, realizada em LQB/UAEQ/UFCG/Campus I. A proporção estequiométrica, em massa, para a síntese do biodiesel foi de 1:6 (óleo de soja: álcool metílico 98 %) e o catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio 98 %, na proporção de 1,0 % em massa em relação à massa de óleo.

Após a separação de fases, o biodiesel não foi purificado foi estocado em reservatório para ser utilizado na preparação da emulsão. Portanto, o biodiesel utilizado para síntese do efluente continha, além de óleo de soja residual da transesterificação, álcool metílico e NaOH apresentando um pH médio de 10,5.

4.3. Planejamento experimental

O planejamento experimental aplicado no estudo do processo de eletrofloculação foi o fatorial comum n^k , em que “n” é o número de níveis, e “k” é o número de fatores ou variáveis independentes investigadas (Montgomery *et al*, 2004). O objetivo desse planejamento foi avaliar quantitativamente a influência dos fatores sobre a variável dependente de interesse, bem como suas possíveis interações.

As variáveis independentes estudadas no processo de eletrofloculação para a realização dos experimentos com a emulsão sintética foram: o pH inicial da emulsão – pH_i, o tempo espacial - τ e a diferença de potencial - DDP.

As variáveis dependentes foram o pH final – pH_f, a Condutividade - Cond, a Concentração de Sólidos Totais – CST, a Taxa de Remoção de Turbidez – TRT, a Taxa de Remoção de Óleos e Graxas - TROG, a Taxa de Remoção de Demanda Química de Oxigênio - TRDQO, a Massa de Eletrodo – ME e o Consumo Energético - CE.

Os fatores e seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 4.1. A escolha de cada fator foi baseada nos resultados encontrados na literatura (Grangeiro, 2009; Fernandes e Araújo, 2011; Fernandes e Araújo, 2012).

Tabela 4.1. Valores reais e codificados para as variáveis independentes.

Variável estudada	Valores codificados e reais		
	-1	0	+1
pHi	8,0	9,5	11
τ /min	17,66	22,08	29,43
DDP/Volts	3,6	4,8	6,0

Os valores codificados das variáveis são representados por (-1) para o nível “baixo”, (0) para o nível central e (+1) para o nível “alto”.

A matriz de planejamento experimental completa, com os valores codificados para as variáveis independentes com três repetições no ponto central está representada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Matriz de planejamento experimental.

Experimentos	Variáveis codificadas		
	pHi	τ	DDP
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Número de experimentos = $2^3 + 3$ (ponto central) = 11 experimentos.

Foram adicionadas três replicadas ao ponto central, visto que, a adição desses pontos possibilita replicar certos pontos no fatorial 2^k dando proteção contra a curvatura e permitindo uma estimativa independente do erro a ser obtido (Montgomery *et al*, 2004).

4.4. Procedimento experimental

4.4.1. Síntese da emulsão sintética

A preparação da emulsão sintética ocorreu no Tanque – 1 da planta de tratamento de efluente. Um volume de 5,0 L de água foi inicialmente adicionado. Em seguida, foram pesadas e inseridas no tanque, à temperatura ambiente, as massas do óleo de soja, biodiesel e glicerina e ligado o agitador mecânico. Deixou-se a mistura sob agitação constante por aproximadamente 30 min e, quando se observou a formação de uma emulsão estável, retirou-se uma alíquota de 0,1 L para medição do pH, da condutividade e de óleos e graxas.

Para reduzir o pH ao nível mais “baixo” da matriz experimental, foi adicionado à emulsão uma solução normal de HCl. Para um pH mais alcalino, foi adicionado uma solução normal de NaOH, até se obter o nível “médio” e “alto”, respectivamente.

Na Tabela 4.3 são apresentadas as condições de preparação e os parâmetros físico-químicos para do efluente sintetizado para tratamento.

Tabela 4.3. Características e condições de preparação para o efluente do biodiesel.

Variáveis	Valor	Unidade
Volume	5,0	L
pH médio	8,6	--
Condutividade	1115	$\mu\text{S.cm}^{-1}$
O&G	7,38	g.L^{-1}
Agitação	700	rpm
Temperatura	25	$^{\circ}\text{C}$

Na Figura 4.5 pode-se observar o tanque de alimentação da planta de tratamento do efluente, com destaque para a visão superficial da emulsão que mostra a homogeneidade da mistura.

Figura 4.5. Preparação da emulsão sintética.



4.4.2. Teste hidrodinâmico no reator de eletrofloculação

Inicialmente, adicionou-se no Tanque – 1, da planta de tratamento, um volume de 5,0L de água fornecida pela Companhia de Abastecimento de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA) e acionou-se a bomba centrífuga. Com as válvulas V_1 , V_2 e V_3 , buscou-se estabilizar o nível e manter a vazão em $0,05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, na saída do reator.

Adicionou-se 0,005 L de corante numa seringa de 0,010 L contendo uma agulha na saída. Quando foi atingida a estabilidade do fluxo e do nível d'água no reator, inseriu-se a agulha na tubulação, a uma distância de 20 cm da entrada do reator, numa posição paralela ao fluxo de água e, lentamente, se esvaziou todo o volume da seringa.

4.4.3. Operação da planta de tratamento de efluente

A primeira etapa consistiu em inserir a colmeia de eletrodos no reator eletroquímico e conectá-la à fonte CC. A segunda etapa foi estabelecer o controle do tempo espacial no reator eletroquímico.

Com a emulsão já preparada e calibrada no Tanque – 1 abriu-se completamente a válvula V_1 e acionou a bomba centrífuga para a recirculação do efluente. Em seguida, abriu-se parcialmente a válvula V_2 e esperou-se o efluente preencher o volume útil do reator, ao mesmo tempo em que se abriu vagarosamente a válvula V_3 para o ajuste da vazão volumétrica de saída. Sucessivos ajustes de fluxos foram realizados através das válvulas V_2 e V_3 , até

estabelecer-se a vazão almejada e um nível de efluente na iminência de transbordar pela calha do reator eletroquímico. As vazões necessárias para obterem-se os tempos espaciais discriminados na Tabela 4.1 foram: 0,05; 0,04 e 0,03 L/min, respectivamente.

A terceira etapa consistiu em se ajustar a diferença de potencial na fonte CC e liga-la. Paralelamente, acionou-se um cronômetro digital e foram coletadas amostras no intervalo de 5,0 min, a partir do tempo zero, até 40 min de experimento. Também se registrou a densidade de corrente elétrica para intervalos de 1,0 min, a partir do tempo inicial.

A quarta etapa consistiu na filtração do efluente obtido no reator eletroquímico e quantificação do lodo gerado no processo. Com exceção da amostra coletada no tempo zero, todo o efluente seguiu para a etapa de filtração. As amostras filtradas foram armazenadas em garrafas de polietileno de 0,13L e encaminhadas para a caracterização. O lodo obtido na filtragem foi seco em a estufa, a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, e pesado para determinação da massa resultante.

4.5. Caracterização do efluente tratado

As análises físico-químicas foram realizadas, para cada amostra, com base na APHA (2005) e outras metodologias adaptadas da literatura, sendo determinado: o pH final - pH_f, a Condutividade, a Concentração de Sólidos Totais - CST, a Taxa de Remoção de Turbidez - TRT, a Taxa de Remoção de Óleos e Graxas - TROG e a Taxa de Remoção de DQO - TRDQO.

4.5.1. O pH final

O pH das amostras foram medidos com um pHmetro de bancada marca *pH Meter*, modelo *Instrutherm* pH – 1900, com compensação automática de temperatura, com faixa de leitura de 0,0 a 14,0 e precisão de 0,01.

4.5.2. A Condutividade

A condutividade elétrica foi obtida por leitura direta com um condutivímetro, marca TECNOPON modelo mCA – 150 com faixa de medição entre 0,01 e 2000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e resolução de 0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

4.5.3. A Concentração de Sólidos Totais

A obtenção da concentração de sólidos totais foi realizada pelo método gravimétrico, segundo a metodologia da APHA (2005).

4.5.4. A Taxa de Remoção de Turbidez

A turbidez do efluente tratado foi medida num turbidímetro marca HACH, modelo 2100P, com escala de 0,0 a 1000 NTU e precisão de 0,01 NTU.

A Equação 4.1 foi utilizada para conversão dos valores de turbidez em Taxa de Remoção de Turbidez (TRT).

$$TRT = \left(\frac{T_0 - T_i}{T_0} \right) * 100 \quad (4.1)$$

Sendo:

TRT a taxa de remoção de turbidez, %;

T_0 a turbidez inicial, NTU;

T_i a turbidez no tempo i , NTU;

4.5.5. A Taxa de Remoção de Óleos e Graxas

A TROG foi determinada seguindo a metodologia preconizada no APHA (2005), adaptada por Gobbi (2013), utilizando-se espectrofotômetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 UV-vis.

As concentrações obtidas foram convertidas em porcentagens de remoção, a partir da Equação 4.2.

$$TROG = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0} \right) * 100 \quad (4.2)$$

Sendo:

TROG a taxa de remoção de óleos e graxas, %;

C_0 a concentração inicial de óleos e graxas, $mg.L^{-1}$;

C_i a concentração de óleos e graxas no tempo i , $mg.L^{-1}$;

4.5.6. A Taxa de Remoção de DQO

Nesse trabalho a demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada pelo método do refluxo fechado, seguindo a metodologia proposta no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), utilizando-se espectrofotômetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 UV-vis.

Para determinação da taxa de remoção de DQO no efluente tratado, utilizou-se a Equação 4.3:

$$TRDQO = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_i} \right) * 100 \quad (4.3)$$

Sendo:

TRDQO a taxa de remoção de DQO, %;

C_0 a concentração inicial de DQO, $mgO_2.L^{-1}$;

C_i a concentração DQO no tempo i , $mgO_2 L^{-1}$;

5. Resultados e discussão

5.1. Avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator

Com a introdução do corante Negro-de-eriocromo T na tubulação de entrada do reator foi possível observar o comportamento hidrodinâmico durante e após o tempo de escoamento, sendo observada a formação de apenas uma zona morta, após 17,0 min de experimento.

Na Figura 5.1 está destacada a formação da mistura de água e corante, imediatamente abaixo da tubulação de obtenção da água tratada, que caracteriza a formação da zona morta no reator eletroquímico.

Figura 5.1. Fotografia do reator com destaque para a formação de uma zona morta.



A existência da zona morta, nas condições reais de operação, indica que o comportamento do reator se desvia do ideal nesse ponto, podendo resultar em contato não efetivo e conversões mais baixas. O efeito desse desvio foi verificado para as taxas de remoção de turbidez, óleos e graxas e DQO.

Sasaki (2005) ao verificar o comportamento hidrodinâmico em sistemas alimentados com vazões variáveis observou a formação de zonas mortas, principalmente, nos tanques que continham chicanas, que seccionavam o volume total em volumes menores. Segundo o autor, quando detectado esses desvios, é indicado um reprojeto do tanque, com aumento ou redução

da altura da chicana, um abaixamento ou elevação da tubulação de coleta de água, visando à correção.

Para essa pesquisa, a ideia de seccionar-se o volume total do reator em duas câmaras menores, teve como objetivo restringir o fenômeno da eletroflotação apenas para a região onde estão inseridos os eletrodos, pois, a formação de bolhas de gás H_2 e O_2 , seguida das suas respectivas “explosões” na superfície, causam pequenos turbilhões que podem contaminar o efluente tratado. Assim, se a saída de efluente tratado estiver localizada próxima a essa superfície, ocorre à contaminação. Como o sentido das bolhas no volume reacional é apenas vertical, a abertura de 0,2 cm na lateral do reator garante que o efluente se desloque para a segunda câmara, isento de bolhas de gás. Assim, foi esperado que no primeiro compartimento ocorressem os fenômenos de coagulação e flotação, e no segundo compartimento, apenas o fenômeno da coagulação.

5.2. Realização dos ensaios da matriz de planejamento experimental

Com base no planejamento experimental, onze ensaios foram realizados aleatoriamente e em duplicata. Para cada experimento foram coletadas nove amostras de efluente, incluindo a do tempo *zero*, num intervalo de 5,0 min, para 40 min de experimento.

Na Figura 5.2, observa-se o reator eletroquímico em operação, com destaque para a coleta de efluente tratado e a fonte CC ligada, com *DDP* e amperagem distinta.

Figura 5.2. Reator eletroquímico operando no tratamento da emulsão sintética.



Durante o processo de eletrofloculação um fator fundamental é a geração de bolhas de gás nas superfícies dos eletrodos (Figura 5.3). A formação dessas bolhas contribuiu para que o

material presente na emulsão flutasse até a superfície do meio, contribuindo para melhora turbidez durante o tratamento, e isso corrobora com a hipótese proposta por Leite (2009) e Silva (2008) de aglutinação da bolha de ar gerada, com a gotícula de óleo presente na emulsão, favorecendo o processo de flotação.

Figura 5.3. Formação das bolhas de gás na superfície dos eletrodos.



Observa-se (Figura 5.4) a visão superior do reator de eletroflotação, com destaque para a câmara onde estão situados os eletrodos, onde se observa uma maior concentração de lodo e a presença de bolhas de gás superficiais. Isso mostra que a ideia de seccionar-se o volume reacional em duas câmaras é viável e foi necessário, pois, se limita o fenômeno da eletroflotação ao primeiro compartimento.

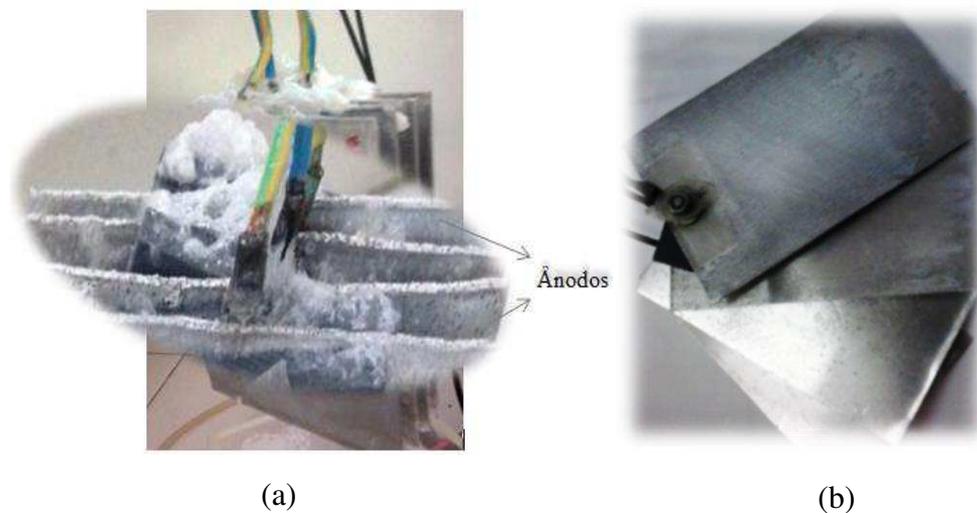
As “explosões” das bolhas em regiões específicas do reator pode causar a contaminação do efluente tratado, portanto, o segundo compartimento limita a ocorrência desse fenômeno próximo à tubulação de saída do efluente.

Figura 5.4. Vista superior do reator com a formação de lodo e bolhas superficiais.



Na Figura 5.5 são apresentadas as fotografias dos eletrodos de alumínio após os experimentos. Sendo, (a) os eletrodos imediatamente após o término do experimento, com destaque para a região superior dos ânodos, onde se observam pequenas cavidades resultantes da oxidação do alumínio e, (b) eletrodos limpos e prontos para o reuso.

Figura 5.5. Eletrodos de alumínio suspensos no reator eletroquímico (a) e, eletrodos prontos para o reuso (b).



Na Figura 5.6 são apresentadas as fotografias do lodo obtido durante processo de eletrofloculação. Com destaque para: (c) a massa que sai do reator eletroquímico, logo após o experimento e, (d) a massa resultante após o processo de secagem, respectivamente.

Figura 5.6. Lodo obtido da emulsão sintética imediatamente após o experimento (c) e, após a secagem (d).



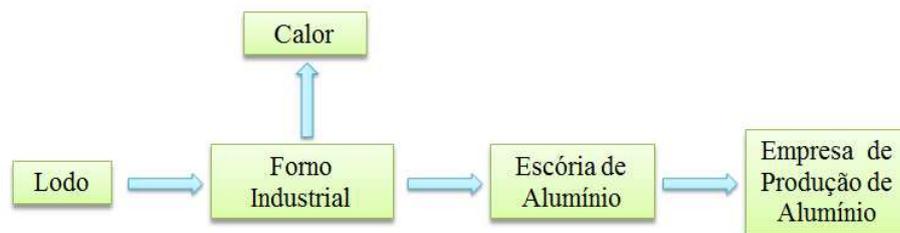
A massa de lodo obtida após a secagem na estufa a 105 °C foi pesada e verificaram-se para os onze experimentos que a média calculada foi de 4,93 g. De acordo com Chavalparit e

Ongwandee (2009), a análise espectrofotométrica do lodo obtido para esse tipo de efluente, usando a eletrofloculação, com eletrodos de alumínio, mostra que os grupos funcionais dominantes da composição do lodo são os ésteres.

Na literatura pouco se fala na aplicação do lodo obtido na eletrofloculação. Wu Pi *et al.* (2014) citaram a sua utilização na recuperação de solos, já a grande maioria destacam o uso de aterros sanitários como alternativa para eliminá-los. Dependendo da composição química do efluente inicial e, conseqüentemente, do lodo gerado na eletrofloculação, este pode ter uma aplicação útil e se tornar um subproduto com valor agregado.

Para este estudo, como o lodo é formado basicamente por compostos de ésteres e alumínio, pode-se sugerir o uso da lama como combustível num forno industrial, conforme apresentação do fluxograma da Figura 5.7.

Figura 5.7. Fluxograma descritivo para aplicação do lodo obtido na eletrofloculação.



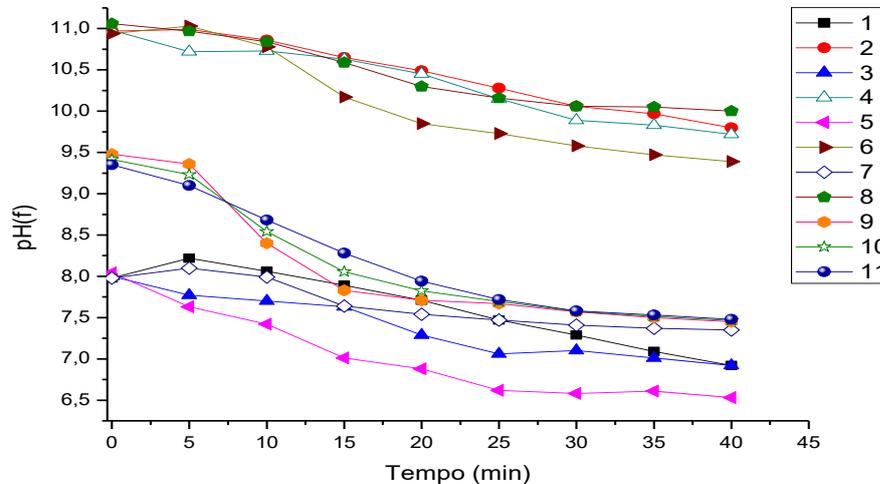
De acordo com o fluxograma, o lodo obtido na eletrofloculação do efluente resultante da purificação do biodiesel é inserido no forno, gerando calor. Este é uma fonte energia que pode ser utilizada na própria planta de produção do biodiesel. Já a queima do lodo pode resultar uma pequena fração de escória contendo metal alumínio. Esta pode ser destinada as empresas produtoras de metal alumínio, com um determinado valor agregado.

5.3. A dinâmica das variáveis dependentes do processo

5.3.1. O pH final

Na Figura 5.8 pode-se observar o comportamento da variável pH_f ao longo do tempo de experimento. O ponto zero é o pH_i da emulsão sintética antes do *start up* do reator eletroquímico.

Figura 5.8. Comportamento do pH_f ao longo do tempo de tratamento.



De acordo com a Figura 5.8, quando o pH_i parte de 8,0; 9,5 e 11, após 40 min de experimento, apresentam pH_f médio de 6,93; 7,47 e 9,73, ou seja, decaem em aproximadamente, 13,37%; 21,42% e 11,57%, respectivamente. Portanto, o pH do efluente decresce ao logo do tempo de tratamento, sendo observado um decaimento mais acentuado para os ensaios em que o pH_i parte de 9,5 e 8, como se pode ver no gráfico, respectivamente. Já quando o pH_i é 11 o decaimento da variável dependente é menor. Observações que também foram verificadas por (Mouedhen *et al*, 2008 e Fernandes e Araújo, 2012).

Segundo Jun Lu *et al.* (2015), para a região de pH entre 9 e 6, as moléculas (OH^-) dão lugar a espécies catiônicas de hidróxidos, tais como o $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$, ou seja, há uma redução mais elevada do número de hidroxilas, causando uma maior queda da alcalinidade do meio.

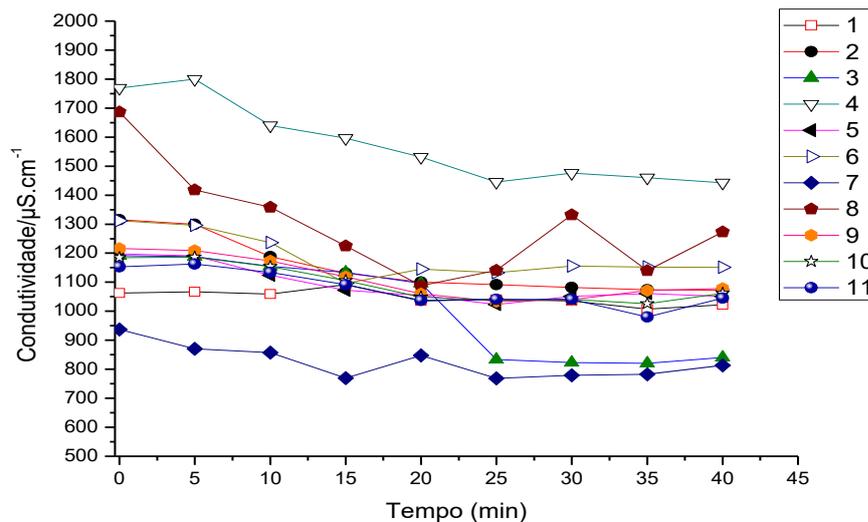
Observa-se ainda que em aproximadamente 30 minutos, o pH_f tende a se estabilizar, ou seja, atinge o equilíbrio, mantendo-se praticamente constante, até o final do experimento. Comportamento esse decorrente da passivação dos ânodos que provoca a queda de rendimento no processo de produção das espécies químicas floculantes. Isso mostra a necessidade do desenvolvimento e instalação de um inversor de polaridade, na planta proposta, para retardar a passivação dos ânodos e a polarização dos cátodos.

De acordo com a Tabela I.1, do Apêndice I, e com a Figura 5.8, após o intervalo de 40 minutos, os experimentos com pH inicial 8 e 9,5, apresentam um pH final entre 6 e 9, ou seja, que se enquadram na Resolução N°430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA. Já os demais experimentos, cujo pH inicial é 11, resultam num efluente com pH final acima de 9, o que impede o lançamento deste, diretamente no corpo hídrico.

5.3.2. A Condutividade

Na Figura 5.9, pode-se observar o comportamento da variável condutividade em função do tempo de tratamento.

Figura 5.9. Dinâmica da condutividade elétrica ao longo do tempo de tratamento.



De acordo com a Figura 5.9 e, com a Tabela I.2 do Apêndice I, a condutividade decresce ao longo do tempo de tratamento, resultando numa faixa de valores entre 813,4 a 1443 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Entretanto, a maioria dos resultados se concentram na faixa de 1050 a 1350 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Observa-se também que a condutividade inicial varia para cada experimento, fato esse que está relacionado com a qualidade da água utilizada nos experimentos e com a quantidade de NaOH, ou HCl, utilizados durante a preparação e calibração da emulsão sintética.

Chavalparit e Ongwandee (2009), observaram que a condutividade do efluente do biodiesel reduziu após a eletrocoagulação, de 480 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para a faixa de valores entre 400 – 450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Já Gobbi (2013), observou que a condutividade não sofreu efeito significativo ao tratar água oleosa por eletrofloculação. De acordo com as observações feitas pelos autores a condutividade é uma variável que depende intrinsecamente da adição de um eletrólito no meio reacional. Portanto, quando maior a quantidade de eletrólito adicionada maior a condutividade inicial e, conseqüentemente, a condutividade final.

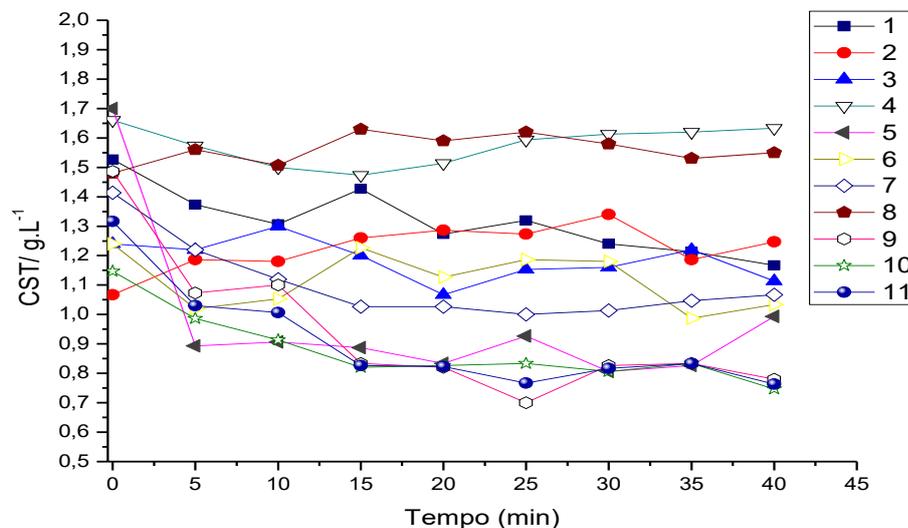
De acordo com a Portaria Nº 154, de 22 de Julho de 2002 (DOE – 01.10.2002), Art. 6º, a reutilização de efluentes exige que o efluente tratado apresente uma condutividade menor,

ou igual, a $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Portanto, de acordo com valores obtidos após 40 min de experimento, a água tratada pode ser descartada no meio hídrico.

5.3.3. A Concentração de Sólidos Totais

Como se pode visualizar na Figura 5.10, e de acordo com a com a Tabela I.3 do Apêndice I, o comportamento da variável Concentração de Sólidos Totais (*CST*), ao longo do tempo de tratamento da emulsão sintética, sofre variação de um mínimo de $0,74 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a um máximo de $1,55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, após 40 min de experimento. Sendo que para os ensaios, em que o pH inicial situa-se em torno 8 e o tempo espacial próximo a 17,66 min esses valores se reduzem, de aproximadamente 1,70 para $0,7467 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; já nos ensaios em que o pH inicial é em torno 11 e o tempo espacial próximo a 29,43 min, crescem de 1,0667 e $1,48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para $1,2467 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, após 40 min de experimento.

Figura 5.10. Comportamento da *CST* ao longo do tempo de tratamento.



De acordo com Gobbi (2013), a concentração final de sólidos totais no efluente pós – tratado, apresentou, em sua maioria, valores constantes quando comparados com os valores obtidos no tempo zero, sendo que para alguns ensaios, a concentração final foi maior que a inicial. Meneses *et al.* (2012) também observaram que a *CST* da água de lavagem do biodiesel, variou entre $0,782$ a $2,761 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, após o tratamento por eletrocoagulação.

Com base legislação ambiental do Conema N^o128 de 2006, o limites de lançamento de efluente em águas superficiais para a *CST* é menor ou igual a $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Portanto, de acordo com os resultados encontrados nesta pesquisa, o efluente se encontra fora do padrão

legal exigido para descarte, pois, ainda apresenta-se com uma concentração maior que a exigida pela Lei.

5.3.4. As Taxas de Remoção

Nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 são apresentados os comportamentos das taxas de remoção de turbidez, óleos e graxas e DQO para a emulsão sintética, ao longo de 40 min de experimento. Estas porcentagens estão apresentadas nas Tabelas I.4, I.5 e I.6 do Apêndice I, respectivamente.

Dos comportamentos apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 verifica-se que as taxas de remoção de turbidez, O&G e DQO variam entre 42,05 - 94,21 %, 49,7 - 89,3 % e de 16,5 - 51,2 %, respectivamente. Esses valores são observados para o intervalo de 25 – 40 min, que é a região dos gráficos onde as taxas atingem as maiores remoções e se mantêm praticamente constantes, para a maioria dos experimentos.

Observa-se que a máxima TRDQO é de aproximadamente 1,74 vezes menor que a máxima TROG obtida. Lembrando-se que quando se analisa óleos e graxas, contabilizam-se geralmente os compostos de cadeia longa como hidrocarbonetos, gorduras, ésteres e sabões. Já quando se analisa DQO, contabiliza-se toda a matéria orgânica presente. De acordo com Chavalparit e Ongwandee (2009), a menor remoção de DQO para o efluente do biodiesel é decorrente das remoções menos significativas de glicerina e do metanol que não são contabilizados na análise de O&G. Segundo os autores, de um modo geral, o processo de eletrofloculação só consegue remover em torno 3,53 % e 16,86 %, daqueles contaminantes, respectivamente.

No geral, observa-se que há um grande acréscimo das taxas de remoção para o intervalo tempo compreendido entre 0 – 15 min, sendo que a partir desse instante, verifica-se um acréscimo de aproximadamente 5,0 % de remoção, até os 40 min de experimento. Observações essas que também foram feitas por (Gatsios *et al*, 2015; Gobbi, 2013; Moussavi *et al*, 2011; Wu Pi *et al*, 2014), entre outros.

No intervalo compreendido entre 10 – 15 min observa-se que as curvas apresentam pontos fora da tendência de crescimento de remoção ou *outliers*. Tal desvio é decorrente da zona morta que se forma no reator, conforme detectada no teste hidrodinâmico apresentado nos subitens (4.4.2) e (5.1). Observa-se que para um tempo espacial de 29,43 min, esses pontos *outliers* ocorrem em torno de 10 min. Para o tempo espacial de 22,08 min eles ocorrem

em 15min e quando o tempo espacial é de 17,66 min não se verifica a formação desses pontos. Portanto, pode-se concluir que: quanto menor a vazão volumétrica de saída, maior a probabilidade da formação dos *outliers* em tempos menores, ou seja, exige-se um menor intervalo de tempo para que uma fração do lodo se decante e preencha toda a região compreendida entre a tubulação de saída de água e o fundo do reator. Quando essa região é totalmente preenchida com lodo, as linhas de fluxo tendem a arrastá-lo para a amostra a ser coletada, contaminando-a. Esse efeito permanece por aproximadamente 5,0 min, quando a remoção reestabelece novamente a normalidade.

Figura 5.11. Comportamento da TRT ao longo do tempo.

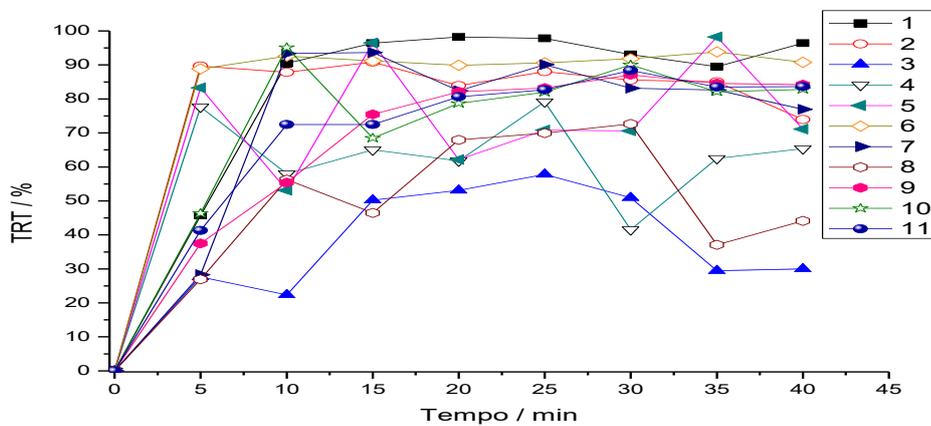


Figura 5.12. Comportamento da TROG ao longo do tempo.

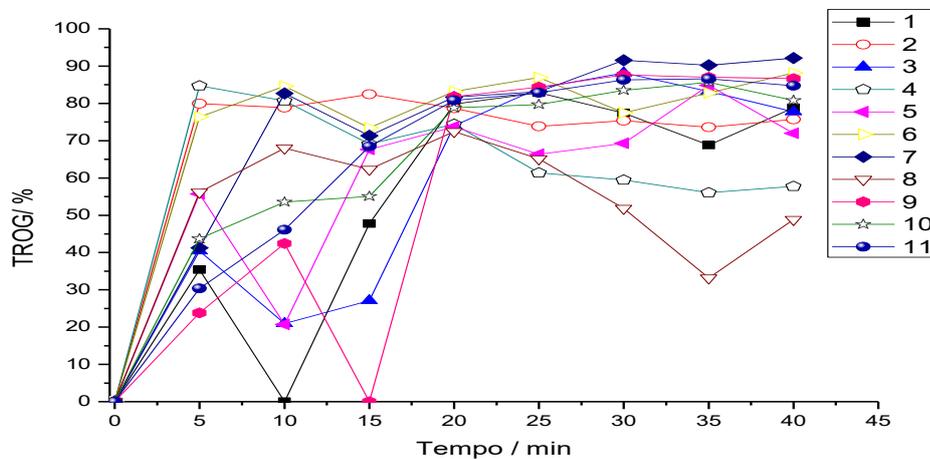
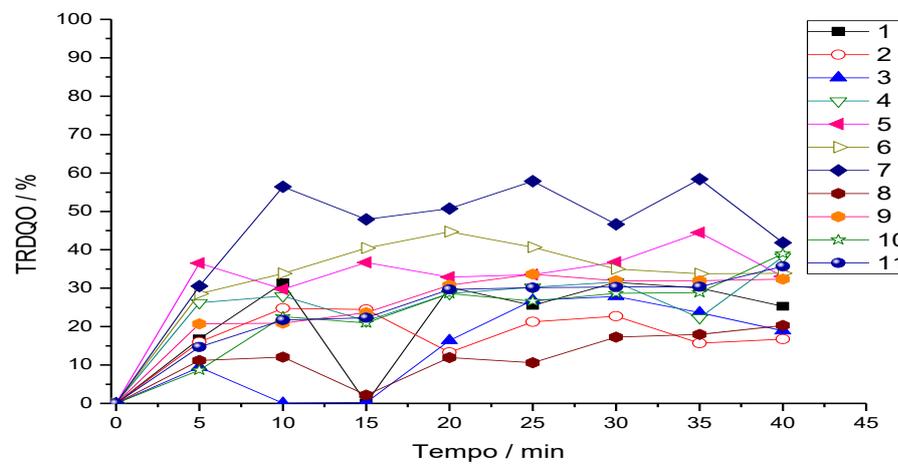


Figura 5.13. Comportamento da TRDQO ao longo do tempo.



De acordo com as Tabelas I.4, I.5 e I.6 do Apêndice I, as concentrações iniciais de turbidez, O&G e DQO são diferentes para todos os experimentos, apesar da composição mássica dos contaminantes ser padrão para todas as emulsões sintetizadas. Tais diferenças são decorrentes da impregnação dos contaminantes oleosos nas paredes dos equipamentos e tubulações que alterou as concentrações do meio antes e durante o experimento, implicando na perda de massa do efluente.

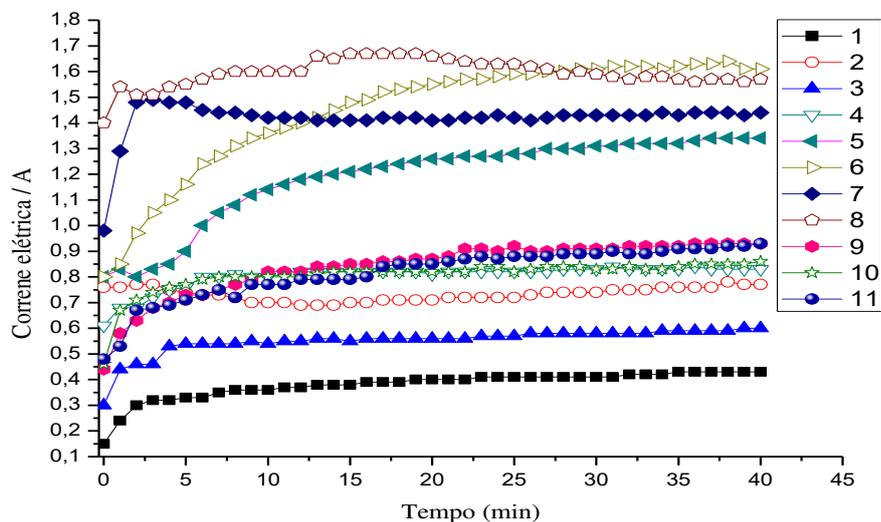
De acordo com a Resolução N°430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA, e com base legislação ambiental do Consema N°128 de 2006, da Tabela I.4 do Apêndice I, apenas os ensaios 1, 2, 4 e 8, apresentam uma turbidez abaixo da máxima exigida em lei, que é 40 NTU, após 40 min de experimento. Já as Tabelas I.5 e I.6, quanto as concentrações de óleos e graxas e DQO, todos os experimentos apresentam valores maiores que 50 e 400 mg.L⁻¹, respectivamente, ou seja, maiores que os exigidos pelas Leis. Mesmo tendo obtido significativas remoções de turbidez, O&G e DQO, observa-se que a concentração de inicial de contaminantes é elevada para a capacidade do sistema, além disso, a perda de eficiência do reator devido à rápida passivação dos ânodos e polarização dos cátodos dificulta uma maior remoção dos contaminantes. Uma sugestão para uma maior eficiência seria usar corrente alternada no meio em substituição a corrente contínua ou adaptar-se um inversor de polaridade no circuito da fonte CC para retardar a perda de atividade dos eletrodos ao logo do tempo de tratamento.

5.3.5. A densidade de corrente elétrica

A densidade de corrente é uma das variáveis mais importantes no processo de eletrofloculação, pois, está diretamente relacionada com a massa de alumínio que é liberada dos eletrodos, com a quantidade de bolhas de gás geradas na eletroflotação e com o consumo energético.

Já na Figura 5.14 é apresentado o comportamento da densidade de corrente ao longo do tempo de tratamento, obtidos dos dados da Tabela I.7, do Apêndice I.

Figura 5.14. Comportamento da densidade de corrente elétrica ao longo do tempo.



Os valores foram coletados a partir do instante do *start up* da fonte CC ou infinitesimalmente próximos ao tempo *zero*, para um intervalo de 1,0 min, até 40 min de experimento.

De acordo com a Figura 5.14 e com a Tabela I.7, do Apêndice I, a corrente varia entre 0,15 – 1,61 A. Portanto, sabendo-se que a área útil dos eletrodos é de 351,24 cm², a corrente elétrica por unidade de área varia de 0,43 – 4,58 mA.cm².

Observa-se na Figura 5.14 que há um crescimento acentuado da corrente, no intervalo de *zero* - 5,0 min. Segundo Fernandes e Silva (2012), essa elevação caracteriza o intervalo de tempo necessário para que os íons de Al^+ se difundam da superfície dos eletrodos ao seio da solução. Como os íons são carregadores de elétrons, um aumento da densidade de íons provoca, proporcionalmente, uma elevação da densidade de corrente, até se atingir o equilíbrio eletroquímico.

A densidade de corrente inicial diverge em todos os experimentos, visto que foram obtidas emulsões sintéticas com diferentes condutividades. Estas foram bastante influenciadas pelas condições de preparação – qualidade da água utilizada no dia do experimento e pelos níveis de concentração de NaOH e HCl utilizados na calibração do pH_i do efluente.

5.4. Planejamento experimental

A partir dos dados coletados foram estudados com auxílio do *software* MINITAB® 17 os efeitos das variáveis independentes: pH inicial – pH_i, tempo espacial - τ e a diferença de potencial - DDP, sobre as variáveis dependentes: o pH final – pH_f, a Condutividade, a Concentração de Sólidos Totais – CST, a Taxa de Remoção de Turbidez – TRT, a Taxa de Remoção de Óleos e Graxas - TROG, a Taxa de Remoção de DQO - TRDQO, a Massa de Eletrodo – ME e o Consumo Energético - CE.

5.4.1. O pH final

O pH final foi avaliado através da análise de variância, considerando os valores das médias obtidas da Tabela I.1 do Apêndice I, para o intervalo de tempo de 35 – 40 min, que é a região onde os valores de pH_f permanecem praticamente constante.

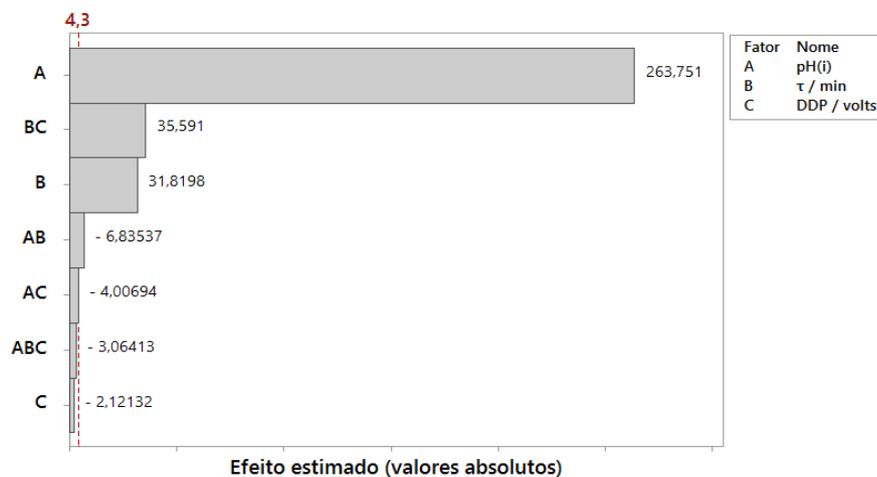
Na Tabela II.1 do Apêndice II, apresenta-se a ANOVA para a variável pH final, obtida a partir da regressão das médias, para um nível de 95 % de confiabilidade. A variância explicada é $R^2 = 99,986 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 100 \%$, ou seja, o modelo explica 100 % dos dados. Já a correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é excelente, pois, $R = 99,99 \%$.

De acordo com na Tabela II.1 a relação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 510,78, o que se permite afirmar que o modelo empírico de primeira ordem para o pH final é estatisticamente significativo e preditivo, uma vez que a relação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é muito maior que 4,0 (Montgomery *et al.* 2004). Entretanto, da análise da ANOVA observa-se que há curvatura na região avaliada para os dados, pois, $p < 0,05$; indicando que o modelo mais indicado para representar os dados é de grau superior ou igual a 2,0. Para obtenção desse modelo é necessário ampliar os níveis da matriz de planejamento e fazer os experimentos do tipo estrela (PCC).

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para o pH_f é apresentada na Figura II.1 do Apêndice II, em que se obteve um coeficiente de correlação de 99,986 %. Os dados encontram-se bem distribuídos e sobrepondo a reta, indicando que as médias observadas e preditas pelo modelo obedecem bem uma distribuição normal.

Na Figura 5.15 apresenta-se o gráfico de pareto, para o teste “t”, com os efeitos dos valores estimados das variáveis independentes e suas interações sobre o pH_f .

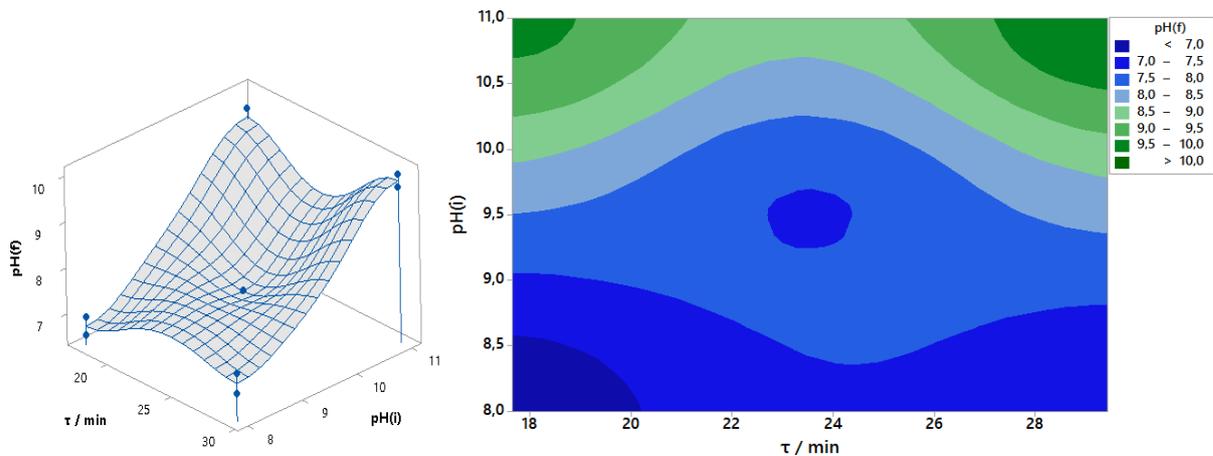
Figura 5.15. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre o pH_f .



No gráfico de pareto, observa-se que o pHi é a variável que apresenta maior efeito sobre o pH_f , seguida da interação τ *DDP e do τ . Estes provocam um efeito positivo sobre a variável resposta, ou seja, o pHi é maior, quando o pHi e o τ variam do menor para o maior nível. O contrário se observa para a DDP, as interações pHi *DDP, pHi * τ e pHi * τ *DDP, que apresentam um efeito negativo sobre a variável resposta, mesmo as duas primeiras não sendo significativas. Nesse caso, o pH_f é menor quando a diferença de potencial parte de um nível menor para um nível maior.

Na Figura 5.16 é apresentada a superfície de resposta para o pH_f em função do pHi e do τ , que são as variáveis que apresentaram maior significância sobre a variável resposta.

Figura 5.16. Superfície de resposta para o pH_f em função do pH_i e do tempo espacial, para uma $\text{DDP} = 4,8$ Volts.



De acordo com a superfície de resposta o pH_f aumenta rapidamente quando se fixa o tempo espacial em qualquer ponto do intervalo de 17,66 a 29,43 min e eleva-se o pH_i de 9,5 a 11. Em contrapartida, ao fixar pH_i em torno do ponto central, por exemplo, e elevar-se o tempo espacial do menor para o maior nível, obtêm-se um aumento em torno de 0,50 do pH_f , ou seja, o efeito que o τ provoca na variável estudada é mínimo. A analogia inversa também pode ser observada para a redução do pH_f . Os melhores valores para o pH_f são observados para um pH_i abaixo de 8,6 e um τ menor que 20 min.

Quanto maior o pH_i , mais alcalino é o meio, ou seja, maior a quantidade de íons (OH^-), presentes inicialmente. Além disso, quando se inicia o processo eletroquímico ocorre à oxidação dos ânodos que liberam cátions (Al^{3+}), ao mesmo tempo em que ocorre a hidrólise da água que libera os íons (OH^-) e (H^+), ver as Reações 3.1, 3.6 e 3.7. No decorrer do processo, os cátions de (Al^{3+}) reagem com as hidroxilas para formar os complexos de Al-Hidróxidos e o $\text{Al}(\text{OH})_3$, ver as Reações 3.2 a 3.5. Assim, a quantidade de hidroxilas ionizadas reduzem-se, mesmo estando-se produzindo mais (OH^-), ao passo que se continua produzindo mais cátions (H^+), resultando na redução do pH. Essa queda é menos acentuada para um pH_i mais alcalino, devido a grande quantidade de (OH^-) que já se encontra inicialmente no meio. Segundo Hanay e Hasar (2011), o processo de eletrofloculação exibe capacidade de tamponamento devido ao equilíbrio entre a produção e o consumo de (OH^-) o que impede alta alteração do pH.

Segundo Mouedhein *et al.* (2008) e Meneses *et al.* (2012) ao estudarem o processo de eletrofloculação com eletrodos de alumínio, concluíram que quando o pH inicial do efluente é alcalino, o pH_f diminui, já quando o pH inicial é ácido, o pH_f eleva-se. De acordo com os

autores, quando o pH_i é ácido, a hidrólise das moléculas de água no cátodo é favorecida frente à hidrólise no ânodo, ver as Reações 3.6 e 3.7, assim, inicia-se a formação de (OH^-) o que induz ao aumento do pH do meio. Gatsios *et al.* (2015) ao estudarem a remoção de metais pesados de águas residuais de indústrias, num reator batelada, com eletrodos de alumínio e ferro, verificaram que quando se variou o pH_i no intervalo 2 a 6, obtiveram após os experimentos, efluentes com pH igual a 7,4 e 6,50, respectivamente.

Fernandes e Araújo (2012) ao estudarem um reator tubular para tratamento do efluente gerado na produção do biodiesel com eletrodos de alumínio, verificaram que a variável que exerceu maior efeito sobre o pH_f foi o pH_i , assim como a combinação entre o pH_i e a diferença de potencial.

Conforme se observa no gráfico de pareto e na superfície de resposta, quanto maior o tempo espacial, maior é o pH_f do efluente tratado. De acordo com a Equação 3.7, τ é inversamente proporcional à vazão volumétrica de entrada. Como o reator não possui um sistema de agitação, a interação das substâncias no meio fica restrita ao fenômeno da flotação e ao arraste provocado pelo fluxo de entrada. Portanto, se o experimento é realizado com um τ elevado, ou seja, uma vazão de entrada pequena, isso possibilita uma menor probabilidade de interação entre os íons (Al^{3+}) e (OH^-) , limitando a formação do $Al(OH)_3$ e seus complexos. Consequentemente, como o meio é bastante alcalino, apenas uma mínima parcela das hidroxilas reagem, implicando um pH_f elevado.

5.4.2. A condutividade

A condutividade foi avaliada através da análise de variância, considerando médias obtidas da Tabela I.2 do Apêndice I, para o intervalo de tempo de 25 – 40 min.

Na Tabela II.2 do Apêndice II é apresentada a ANOVA para a variável condutividade a 95 % de significância. A variância explicada é $R^2 = 97,5 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,87 \%$, ou seja, o modelo avaliado consegue explicar 97,54 % dos 99,87 %, permitidos pelos dados experimentais. A correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é $R = 98,76 \%$, ou seja, bastante elevada. Já a relação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é igual a 9,944, ou seja, o modelo empírico para a condutividade é estatisticamente significativo e preditivo, uma vez que a relação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é maior que 4,0. Observa-se também que tem curvatura na região de avaliação das médias, pois, o valor de $p - \text{value}$ é maior que

0,05. Portanto, o melhor modelo empírico que representa os dados experimentais é o de primeira ordem.

O modelo empírico de primeira ordem obtido por meio da regressão linear dos dados experimentais para a condutividade em função das variáveis independentes e suas respectivas interações, encontra-se apresentado na Equação 5.1.

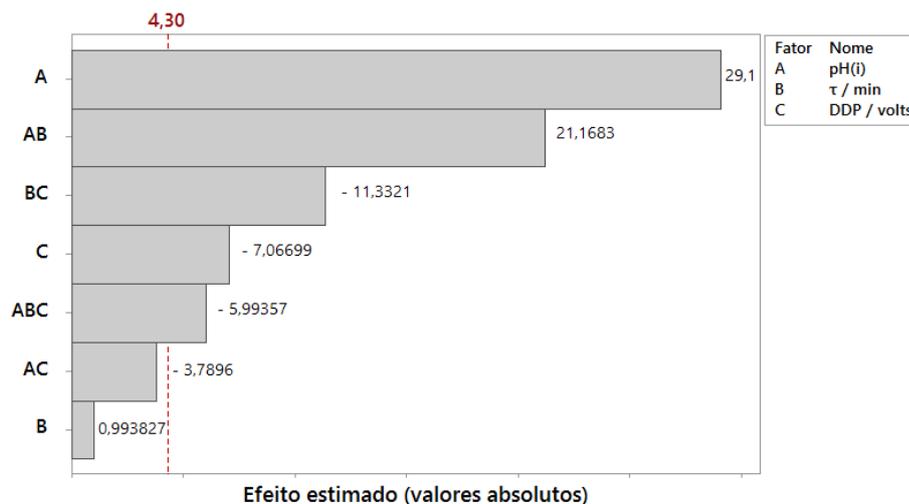
$$\text{Cond} / \mu\text{S}.\text{cm}^{-1} = 2584^* - 267,3^* \text{pH}(i) - 89,2\tau - 124^* \text{DDP} + 15,04^* \text{pH}(i).\tau + 32,98 \text{pH}(i).\text{DDP} + 6,28^* \tau.\text{DDP} - 1,664^* \text{pH}(i).\tau.\text{DDP} \quad (5.1)$$

De acordo com a Equação 5.1, os coeficientes em asterisco, simbolizam as variáveis e interações que apresentam efeito significativo na condutividade.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico, obtido para a condutividade é apresentada na Figura II.2 do Apêndice II, em que se obteve um coeficiente de correlação de 98,76 %. Observa-se que os valores estão situados bem próximos a linha que corta o gráfico, caracterizando a normalidade dos dados.

Na Figura 5.17 é apresentado o gráfico de pareto, com os efeitos dos valores estimados das variáveis independentes e suas principais interações sobre a condutividade.

Figura 5.17. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a condutividade.

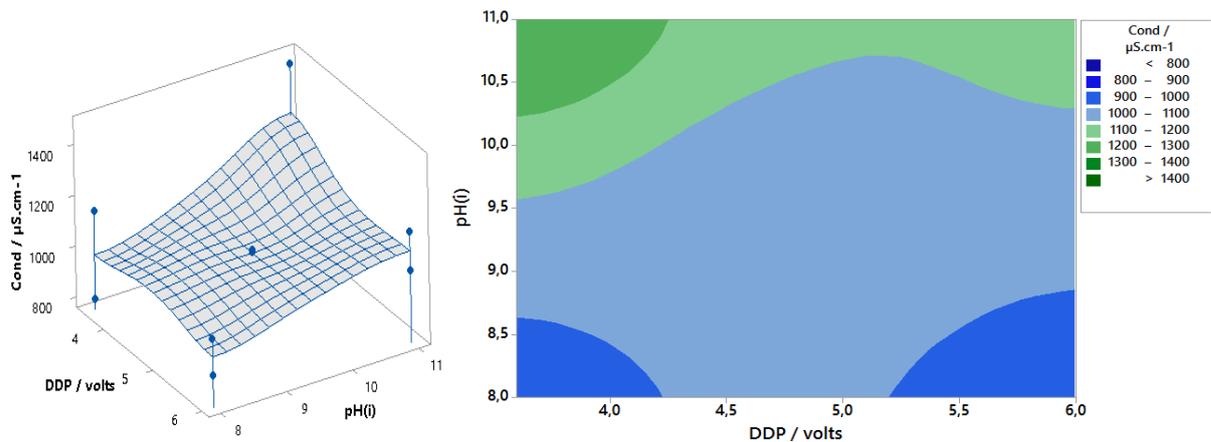


De acordo com o gráfico de pareto, o pH*i* e a interação pH*i**τ apresentam uma contribuição positiva para a condutividade, assim como o τ, porém, este último não é

significativo. Os demais, incluído a interação das três variáveis independentes cujo efeito é muito pequeno, contribuem negativamente, ou seja, favorecem a redução da condutividade.

Na Figura 5.18 é apresentada a superfície de resposta para a condutividade em função do pH_i e da DDP, que são as variáveis que apresentaram maior significância sobre a variável estudada.

Figura 5.18. Superfície de resposta para a condutividade em função do pH_i e da DDP, para $\tau = 22,075$ minutos.



De acordo com a superfície de resposta, ao fixar-se a DDP e elevar-se o pH_i de um nível baixo para um nível mais elevado, a condutividade do efluente final será maior. Essa variação é decorrente da inserção do NaOH a 0,1 N no efluente sintético, com o objetivo elevar o pH_i para os níveis de maior alcalinidade, durante a preparação da emulsão. Como a base dissocia-se no meio, os íons (Na^+) e (OH^-) passam a atuar como “transportadores de elétrons”, justificando o fato de algumas amostras de água tratada apresentar maiores condutividades, após os experimentos.

Quanto a influência da diferença de potencial, observa-se que ao fixar-se o pH_i no ponto central e elevar-se a DDP de um nível baixo para um nível mais elevado, a condutividade decaí em aproximadamente $100,0 \mu S.cm^{-1}$ para as amostras de efluente tratado. Quando se aplica uma maior DDP na fonte CC, gera-se uma maior corrente elétrica no meio e, com isso, uma maior quantidade de cátions se desprende dos ânodos para o meio. Por sua vez, os íons (Al^{3+}) reagem com as moléculas (OH^-) para formar os compostos de $Al(OH)_3$ que são eletricamente neutros. Como cada cátion exige três hidroxilas para formar um composto de hidróxido de alumínio, a quantidade de moléculas de (OH^-) que também agem como “carregadores de elétrons”, se reduz, causando uma pequena queda da condutividade.

O tempo espacial apesar de isoladamente não ser um fator significativo para a condutividade, na interação com o pH_i ou com DDP causam efeitos significativos. A visão individual sobre essa variável permite inferir que quanto maior for o valor de τ , maior é o tempo com que os íons gerados pelo processo eletroquímico permanecem no interior do sistema, conseqüentemente, maior a quantidade de “transportadores de elétrons” no meio por unidade de tempo de tratamento e, assim, maior a condutividade do efluente tratado.

Gobbi (2013) observou através de um planejamento fatorial que a variável que mais influenciou para o aumento da condutividade da água tratada foi à adição de NaCl, na preparação do efluente inicial. Portanto, maiores valores de condutividade para o efluente tratado estão diretamente ligados à adição de um componente iônico no efluente inicial.

Siles *et al.* (2011) ao avaliar o resultado da caracterização físico química para águas residuárias, utilizando o processo de eletrofloculação, observou que a condutividade do efluente tratado aumentou em 22 %. Segundo os autores o aumento poderia estar diretamente ligado ao uso da base utilizada no efluente inicial e/ou a presença de alumínio residual na água tratada.

Nessa pesquisa não foi adicionado nenhum sal como eletrólito, pois, a água utilizada na síntese do efluente artificial apresentou uma condutividade média de $1000,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Além disso, com a adição do NaOH para se atingir os maiores níveis de pH inicial, obteve-se valores ainda mais elevados de condutividade, na emulsão sintética inicial.

5.4.3. A Concentração de Sólidos Totais

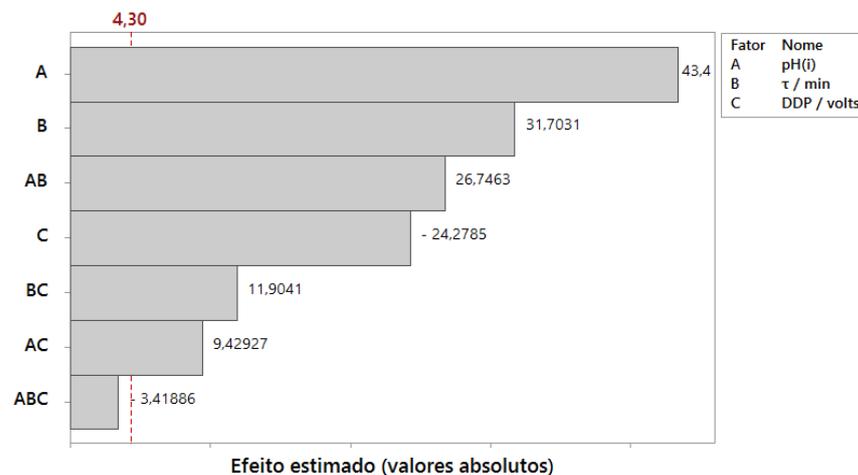
A Concentração de Sólidos Totais (CST) foi avaliada através da análise de variância, considerando as médias obtidas da Tabela I.3 do Apêndice I, para o intervalo de tempo de 35 – 40 min.

Na Tabela II.1.3 do Apêndice II, apresenta-se a ANOVA para 95 % de significância. A variância explicada é $R^2 = 99,84 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,98\%$, ou seja, o modelo só não consegue explicar 0,14 % dos dados. A correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é $R = 99,99 \%$, ou seja, bastante elevada. A razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 55,6. Portanto, o modelo empírico que representa a condutividade é estatisticamente significativo e preditivo. A análise da tabela da ANOVA permite ainda observar que há curvatura na região avaliada para as médias, pois $p < 0,05$, indicando que o modelo que representa os dados é de grau superior ou igual a 2,0.

A relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a concentração de sólidos totais é apresentada na Figura II.3 do Apêndice II, em que se obteve um coeficiente de correlação de 99,99 %. Observa-se que os valores preditos estão situados bem próximos a linha que cruza os extremos e espalhados ao longo da mesma, ou seja, os dados experimentais caracterizam bem uma distribuição normal.

Na Figura 5.19 é apresentado o gráfico de pareto com os efeitos dos valores estimados para as variáveis independentes e suas interações, sobre a concentração de sólidos totais.

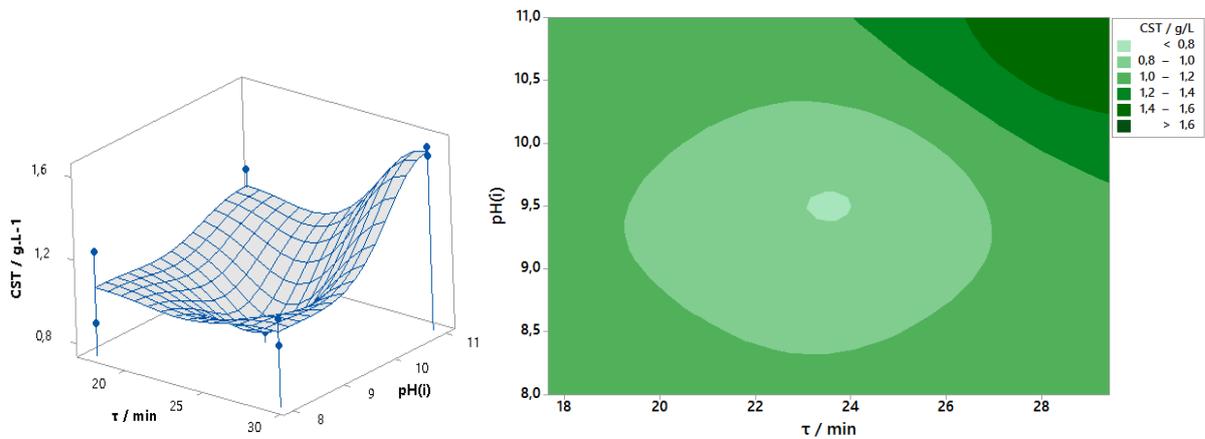
Figura 5.19. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a concentração de sólidos totais.



De acordo com a Figura 5.19, com exceção da interação $\text{pHi} \cdot \tau \cdot \text{DDP}$ todas as variáveis independentes e demais interações são significativas. Apenas o DDP e a interação $\text{pHi} \cdot \tau \cdot \text{DDP}$ causam um efeito negativo na CST, ou seja, a medida que se aumenta a diferença de potencial, do menor nível (3,6 Volts) para o maior nível (6,0 Volts), menor é a CST da água tratada. Os demais efeitos e interações contribuem para o aumento da variável estudada.

Na Figura 5.20 é apresentada a superfície de resposta para a concentração de sólidos totais em função do pHi e τ , que são as variáveis que apresentaram maior influência sobre a variável estudada.

Figura 5.20. Superfície de resposta para a CST em função do pH_i e do τ , para DDP = 4,8 Volts.



De acordo com a Figura 5.20 as maiores CST são obtidas quando o pH_i eleva-se de aproximadamente 9,7 - 11, ao passo que o τ aumenta no intervalo de 24 - 29,43 min.

O aumento do pH_i está relacionado a adição de NaOH, durante a preparação da emulsão sintética. Assim, além de se alcalinizar o meio com íons hidroxilas (OH^-), estar-se adicionando íons de sódio (Na^+) no efluente, ou seja, mais um componente. Outro fator que talvez seja o mais relevante, segundo Bensadok *et al.* (2008), é que quando o pH inicial é maior ou igual a 10, formas iônicas de Al – hidróxidos predominam frente a formação aos $Al(OH)_3$, o que reduz a eficiência do tratamento por eletrofloculação e, conseqüentemente, a remoção de sólidos totais.

Com relação ao tempo espacial, quanto mais elevado os valores dessa variável, menor é a vazão de entrada do efluente no reator, pois, são grandezas inversamente proporcionais. Portanto, quanto menor for à vazão de entrada, menor é a influência hidrodinâmica da força exercida pelo fluxo sobre as partículas coaguladas que são retiradas pela superfície do reator, ficando aquelas cada vez mais restritas ao fenômeno da flotação. Isso implica numa maior quantidade de sólidos que deixam de ser retirados por unidade de tempo, resultando num efluente tratado com uma maior concentração de sólidos totais.

Bensadok *et al.* (2008) ao estudar a remoção de óleo em águas contaminadas, pelo processo de eletrofloculação via eletrodos de alumínio, também observou que o aumento da vazão proporcionou uma maior remoção de contaminantes. Segundo os autores, quando a velocidade de fluxo é mais elevada, induz-se um maior número de colisões entre as partículas de $Al(OH)_3$ e as gotículas de óleo desestabilizadas, melhorando a floculação.

Através da superfície de resposta ainda é possível observar que há uma região de mínimo para um pH_i entre 8,5 e 9,5 e um τ entre 20 e 24 min, ou seja, a região onde provavelmente se consegue otimizar a redução da CST. Essa ainda é considerada uma faixa de pH favorável para a formação do $Al(OH)_3$ que é o agente responsável pela coagulação das partículas sólidas dissolvidas no efluente e, conseqüentemente, o maior responsável pela redução dos sólidos totais presentes no meio, junto com os fenômenos já mencionados (Moussavi *et al.* 2011; Chavalparit e Ongwandee, 2009)

A DDP apesar de ter apresentado uma menor influência na variável resposta, quando comparado com as variáveis mencionadas anteriormente, também é significativa e sua elevação contribui para a redução da CST, conforme se observa na Figura 5.19. Com o aumento da diferença de potencial ocorre uma maior liberação dos íons (Al^{3+}) no meio, conseqüentemente, há uma maior tendência para a formação do agente coagulante $Al(OH)_3$. Assim, o hidróxido de alumínio coagula as impurezas do efluente, formando partículas com maiores diâmetros que, por meio do fenômeno da flotação e da contribuição hidrodinâmica são retirados do efluente. A DDP só não é mais significativa do que o pH_i e o τ devido a passivação dos ânodos e polarização dos cátodos que ocorrem durante o experimento a um determinado intervalo de tempo. A partir daquele instante os efeitos do pH_i e do τ passam a ser mais atuantes e predominam frente a DDP.

Fornari (2007) ao estudar a remoção de contaminantes do efluente de cortume por eletrofloculação, utilizando eletrodos de alumínio, observou por meio dos resultados do planejamento experimental que quanto maior a intensidade de corrente aplicada no meio, menor a quantidade de sólidos totais voláteis no efluente tratado, ou seja, equivalente com a resposta obtida para esse estudo. Já para a concentração de sólidos totais fixos, o modelo indicou que quanto maior o pH inicial, menores foram os valores para a variável resposta. Essa observação só difere da obtida para este estudo, porque, a faixa de pH estudada pela autora foi de 7,4 a 9, ou seja, dentro da região considerada ótima para a formação do $Al(OH)_3$.

Já Gobbi (2013) observou que a variável independente que mais influenciou para o aumento da concentração de sólidos totais foi a concentração de NaCl adicionado na preparação do efluente para tratamento por eletrofloculação, ou seja, equivalente com o resultado obtido para esse estudo, quando se utilizou NaOH para alcalinizar o meio. Isso permite concluir que a adição de um eletrólito no meio reacional é o que mais influencia para a elevação da concentração de sólidos totais.

5.4.4. A Taxa de Remoção de Turbidez

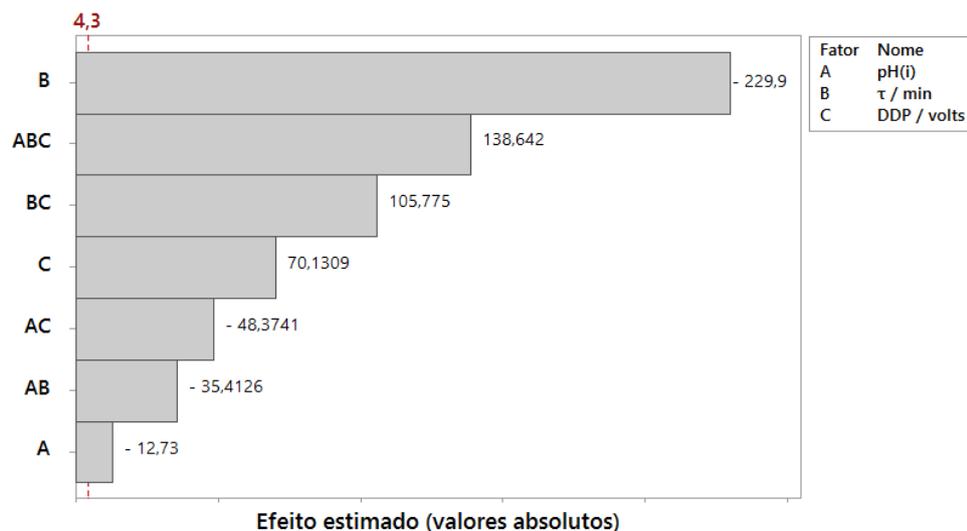
A Taxa de Remoção de Turbidez (TRT) foi avaliada através da análise de variância das médias obtidas da conversão dos valores da Tabela I.4 do Apêndice I, em porcentagem de remoção, para o intervalo de tempo de 25 – 40 min.

Na Tabela II.4 do Apêndice II, apresenta-se a ANOVA para a TRT, para 95 % de significância. A variância explicada é $R^2 = 80,783 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{m\acute{a}x} = 100 \%$. Existe uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais, pois, $R = 89,88 \%$. A razão F_{calc}/F_{tab} é 645, ou seja, o modelo empírico que representa os dados é estatisticamente significativo e preditivo e a análise da ANOVA ainda permite observar que há curvatura na região avaliação dos dados.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a TRT é apresentado na Figura II.4 do Apêndice II, em que se obteve um coeficiente de correlação de 89,88 %. Observa-se que os valores estão situados próximos a linha que cruza os extremos, entretanto, a maioria dos pontos está concentrada na região superior daquele, caracterizando um pequeno afastamento da normalidade dos dados.

Na Figura 5.21 é apresentado o gráfico de pareto com os efeitos dos valores estimados das variáveis independentes e suas interações sobre a TRT.

Figura 5.21. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de turbidez.

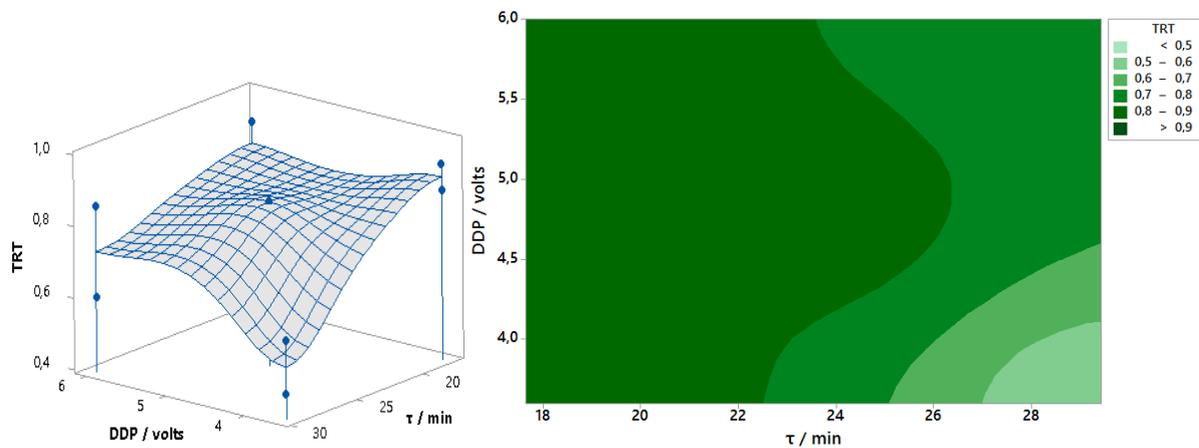


De acordo com a Figura 5.21 todos os fatores e interações são significativos. O tempo espacial é o fator que mais influencia na remoção de turbidez e apresenta um efeito negativo

sobre a variável resposta, ou seja, a elevação dos níveis contribui de forma ineficiente para a remoção de turbidez. O fator pHi e as interações $pHi*\tau$, $pHi*DDP$, também contribuem negativamente para a remoção. Já a DDP é o único fator individual que contribui positivamente para a remoção, ou seja, o aumento gradativo da diferença de potencial favorece o aumento da variável resposta, assim como as interações $\tau*DDP$ e $pHi*\tau*DDP$, com destaque para esta última que exerce um grande peso na resposta.

Na Figura 5.22 apresenta-se a superfície de resposta para a taxa de remoção de turbidez em função do tempo espacial e da diferença de potencial.

Figura 5.22. Superfície de resposta para a TRT em função do τ e da DDP , para $pHi = 9,5$.



Na Figura 5.22 observa-se que a TRT aumenta em aproximadamente 40,0 %, quando se mantêm a DDP fixa em qualquer valor para o intervalo de 3,5 - 6,0 Volts e se reduz progressivamente o tempo espacial do intervalo de 29,43 - 17,66 min.

Cotillas *et al.* (2013) ao estudarem a desinfecção de águas contaminadas utilizando a eletrocoagulação com eletrodos bipolares de alumínio, obtiveram um ganho de 20,0 % de remoção de turbidez, quando se elevou a vazão de entrada do reator de 0,5 para 0,833 L.min⁻¹, ou seja, quando se reduziu o tempo de residência. Segundo os autores essa elevação proporciona o aumento do coeficiente de transferência de massa, com isso, há maior interação entre os agentes coagulantes com os contaminantes dissolvidos no meio, facilitando a coagulação e, conseqüentemente, promovendo uma maior clarificação.

Já, ao fixar-se τ em aproximadamente 28,43 min e elevar-se a DDP de 3,5 - 4,6 Volts obtêm-se um aumento de aproximadamente 20,0 % na remoção de turbidez. Ao continuar-se

elevando a DDP para níveis mais elevados, observa-se que a remoção se mantém praticamente constante entre 60 e 70 %.

Wu Pi *et al.* (2014) estudaram a descoloração de águas contaminadas com alaranjado de metila usando eletrofloculação com eletrodos de alumínio. De acordo com os resultados, observaram que a eficiência de remoção de turbidez aumenta com a elevação da corrente no meio reacional, que equivale elevar-se a diferença de potencial na fonte CC. O aumento da densidade de corrente causa à elevação dos radicais hidróxidos (OH^\cdot), Cl_2 , (OCl^\cdot) e íons de alumínio que podem evoluir para polímeros de alumínio, resultando no aumento da redução de turbidez. Os autores observaram ainda que com uma densidade de corrente de $148,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ conseguiram uma remoção de 93 % de turbidez. Entretanto, a mesma eficiência de remoção foi obtida quando se elevou a corrente para $200,0 \text{ mA.cm}^{-2}$.

De acordo com Kobya *et al.* (2006), se a densidade de corrente atingir valores acima do ideal para a coagulação, a produção de bolhas passa a ser bem maior e, com isso, a flotação passa a predominar. Uma flotação em demasia causa o arraste das moléculas dos agentes coagulantes para a superfície do reator, o que reduz a TRT. Por outro lado, Aoudj *et al.* (2010) afirma que uma grande elevação da corrente pode causar a quebra dos flocos, devido o aumento da intensidade do campo elétrico, resultando na dessorção daqueles no meio e, conseqüentemente, na redução da eficiência de remoção.

Na Figura 5.22, observa-se que há uma pequena curvatura na região compreendida entre 4,6 - 5,0 Volts e 22 - 26 min, onde provavelmente encontra-se a região de otimização para a taxa de remoção de turbidez.

Apesar do pH_i ser a variável independente que apresenta o menor efeito frente a TRT, a mesma é fundamental para se alcançar uma boa remoção. Na Figura 5.21, observa-se que o pH_i provoca um efeito negativo na variável dependente, ou seja, quanto maior o pH_i menor é a TRT.

Wu Pi *et al.* (2014) observou que a remoção de cor decresceu de $90,0 \pm 3 \%$ para $80,0 \pm 3\%$, quando pH_i do meio aumentou de 8 para 10. Elevados valores de pH inicial leva a formação das formas solúveis de $Al(OH)_4^-$ que são não efetivos, em detrimento da formação do $Al(OH)_3$ (Abdelwahab *et al.*, 2009). Portanto, elevados valores de pH inicial, acima da faixa ideal resulta num declínio da remoção de turbidez.

Chafi *et al.* (2011) ao estudarem a descoloração de água contaminada com corante ácido altamente solúvel, usando eletrofloculação, observaram que a região ótima de pH_i para a remoção de turbidez variou entre 7 e 8, obtendo 80 % de remoção. Segundo os autores a

análise de especiação de alumínio mostra que a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$ é predominante para essa faixa de pH.

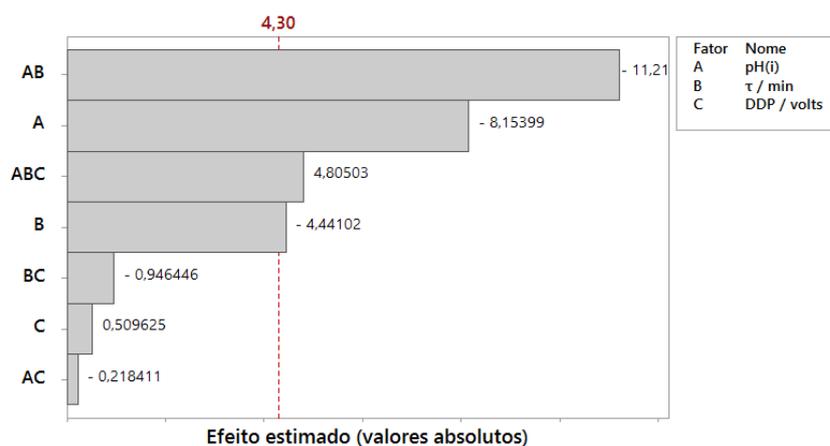
5.4.5. A Taxa de Remoção de Óleos e Graxas

A Taxa de Remoção de Óleos e Graxas (TROG) foi avaliada estatisticamente através das médias obtidas da conversão das concentrações da Tabela I.5 do Apêndice I, em porcentagem de remoção, para o intervalo de tempo de 25 a 40 min.

Na Tabela II.5 do Apêndice II, apresenta-se a ANOVA para a TROG a 95 % de confiabilidade. A variância explicada é $R^2 = 91,34 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,27$. Já a correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a TROG é elevada, pois, $R = 95,57 \%$. A razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 1,8563, portanto, o modelo empírico que representa a TROG é estatisticamente significativo, porém, não preditivo. Observa-se também que existe curvatura na região de avaliação dos dados, pois $p < 0,05$.

Na Figura 5.23 é apresentado o gráfico de pareto com os efeitos dos valores estimados das variáveis independentes e suas interações sobre a TROG.

Figura 5.23. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de óleos e graxas.



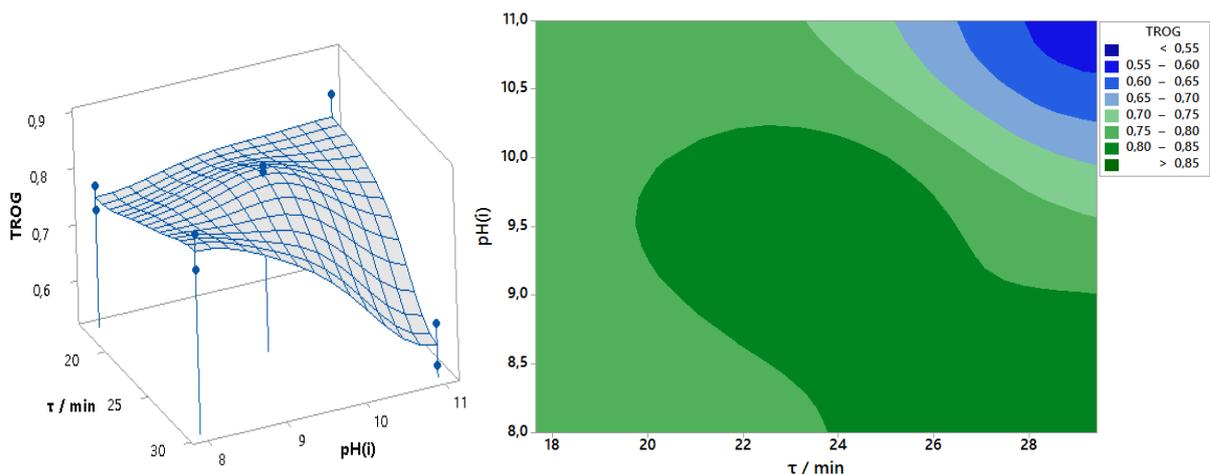
De acordo com a Figura 5.23, o pH, o τ e as interações $\text{pHi}*\tau$ e $\text{pHi}*\tau*\text{DDP}$ são estatisticamente significativos. Entretanto, apenas a interação $\text{pHi}*\tau*\text{DDP}$ influencia

positivamente no aumento da TROG, o crescimento das demais favorecem para a redução dessa variável resposta.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a TROG é apresentada na Figura II.5 do Apêndice II, em que se obteve um coeficiente de correlação de 95,57 %. Observa-se que as médias estimadas estão próximas a linha que cruza os extremos, entretanto, alguns pontos encontram-se concentrados próximos de duas zonas específicas da reta, o que caracteriza um pequeno afastamento da normalidade.

Na Figura 5.24 apresenta-se a superfície de resposta para a taxa de remoção de óleos e graxas em função do pH_i e do τ , que são as variáveis que apresentam maior influência sobre a variável resposta.

Figura 5.24. Superfície de resposta para a TROG em função do pH_i e do τ , para uma DDP = 4,8 Volts.



Na Figura 5.24, observa-se que as maiores taxas de remoção de óleos e graxas (>85%) são obtidas na região delimitada para um pH_i entre 8,0 – 10, ao passo que τ varia entre 20 – 28,43 min. Com um maior alargamento da região de remoção máxima, quando o pH_i inicia-se em 9,0 e decai até o seu menor nível (8,0), ao mesmo tempo em que τ parte de aproximadamente 24 min e eleva-se até o seu maior nível (29,43 min). Já os menores resultados são encontrados para um pH_i variando entre 10 – 11, com τ variando entre 24 – 28,43 min.

Moussavi *et al.* (2011) ao estudarem a eletrofloculação aplicada a remoção de hidrocarbonetos em águas contaminadas, para um sistema de batelada e outro contínuo, obtiveram-se remoções máximas de 95,1 e 93,4 %, respectivamente. Ao operar os reatores na faixa de pH_i entre (4,0 – 11), observaram que a remoção aumentou de 53,6 para 75,1 %,

quando se elevou o pHi de 4,0 a 6,0. Quando se elevou o pHi de 7,0 a 9,0 observaram uma remoção constante de 77 %. Já a elevação do pHi de 9,0 a 11 resultou numa redução da eficiência de remoção para 62 %. Além disso, observou que para o sistema de batelada, a elevação da corrente de 2,0 para 18 mA.cm⁻² foi o fator que mais influenciou na remoção de hidrocarbonetos. Já no sistema contínuo a elevação do tempo espacial de 10 para 60 min foi o fator que mais contribuiu para a remoção.

De acordo com Tezcan Un *et al.* (2013) devido as características anfotéricas do hidróxido do alumínio, o pH afeta diretamente na formação dos flocos de Al(OH)₃. Na faixa de pH (4,0 - 9,0), as espécies de hidróxido de cargas positivas Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₁₃(OH)₃₂⁷⁺ e a espécie neutra de Al(OH)₃ tem grande capacidade de adsorção no meio líquido o que favorece a captura das moléculas de óleos e graxas. Já para um pHi maior que 10, a formação do Al(OH)₄⁻ é dominante e tem uma pequena capacidade de adsorção (Gupta e Ali, 2013; Perrault, 1985).

Já Chavalparit e Ongwandee (2009) ao estudarem a otimização da eletrocoagulação baseada em superfícies de resposta, observaram que a maior remoção de óleos e graxas foi de 97,83 %, obtida para um pHi igual a 6,0. Os autores ainda observaram que variando o tempo de 10 a 40 min, para um pHi igual a 6,0, houve uma contribuição positiva para a remoção óleos e graxas. Assim, com base nesse resultado e com o obtido nesta pesquisa, pode-se afirmar que: para uma faixa ótima de pHi, o aumento do τ contribui para a remoção de O&G, pois, como o meio possui uma grande quantidade de precipitados de Al(OH)₃, a probabilidade de adsorção e formação de coágulos com maior área específica se torna maior à medida que este agente passa um maior intervalo de tempo no volume reacional (Khandegar e Saroha, 2013; Jun Lu *et al.*, 2015)

Com relação ao efeito da DDP na remoção de O&G, Chavalparit e Ongwandee (2009) avaliaram o efeito da diferença de potencial no intervalo de 10 a 30 Volts para uma corrente de 6,7 a 20,8 mA.cm⁻², para um pHi igual a 6,0 e um tempo de 30 min de experimento. De acordo com os autores houve um aumento significativo da eficiência de remoção de O&G quando a tensão aplicada variou de 10 para 20 Volts. Entretanto, na faixa de 20 a 30 Volts houve apenas um ligeiro aumento na remoção. O aumento da remoção de O&G está relacionado à Lei de Faraday, (ver Equação 3.6), pois, uma maior corrente no meio gera mais cátions (Al³⁺) e, conseqüentemente, resulta numa maior produção do Al(OH)₃. Entretanto, para o intervalo de 20 a 30 Volts a remoção foi menos eficiente, pois, conforme já apresentado, o aumento demasiado da tensão causa o aumento da flotação e, com isso, o

arraste das moléculas do coagulante para a superfície do reator, antes da adsorção dos contaminantes.

Para este estudo, observa-se na Figura 5.23 que a *DDP* não é significativa para a faixa de potencial aplicada e uma corrente elétrica variando entre de 0,39 - 4,19 mA.cm⁻². Como a célula eletroquímica não possui um inversor de polaridade, num determinado intervalo de tempo ocorre a passivação dos ânodos e a polarização dos cátodos, ou seja, cria-se uma rígida camada de óxido nos ânodos, reduzindo a eficiência na liberação de cátions (Al^{3+}) no meio reacional (Attour *et al*, 2014). Assim, à medida que ocorre a passivação dos ânodos, o fenômeno da coagulação deixa de ser o principal agente de remoção dando lugar a ao fenômeno da flotação, que gradativamente passa a ser mais atuante na remoção de O&G. Por isso, neste estudo, as variáveis mais significativas para a remoção de O&G foram o tempo espacial e o pH.

5.4.6. A Taxa de Remoção de DQO

A Taxa de Remoção de DQO (TRDQO) foi avaliada estatisticamente através das médias obtidas da conversão das concentrações da Tabela I.6 do Apêndice I, em porcentagem de remoção, para o intervalo de tempo de 25 a 40 min.

Na Tabela II.6 do Apêndice II, apresenta-se a Tabela da ANOVA para a TRDQO, para 95 % de confiança. A variância explicada é $R^2 = 60,07 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,79 \%$. Já a correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é baixa, com $R = 77,50 \%$. A razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 7,59. Portanto, o modelo empírico que representa a TRDQO é estatisticamente significativo e preditivo. A análise da ANOVA ainda permite observar que não há curvatura na região de avaliação dados, portanto, o modelo empírico que melhor representa os dados experimentais é de primeira ordem.

O modelo empírico obtido pela regressão dos dados coletados para a TRDQO em função das variáveis independentes e suas interações é apresentado na (Equação 5.2).

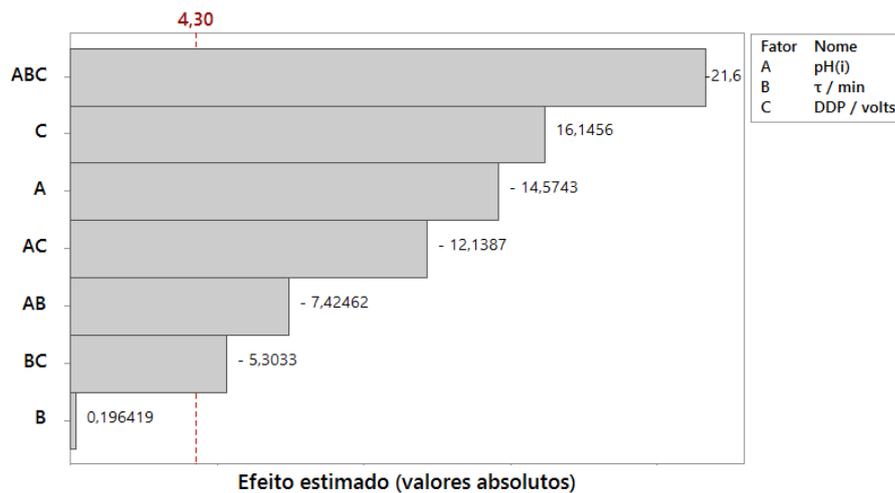
$$TRDQO = 5,524^* - 0,5997^* pH(i) - 0,2597\tau - 1,1514^* DDP + 0,02853^* pH(i).\tau + 013163^* pH(i).DDP + 0,05938^* \tau.DDP - 0,006502^* pH(i).\tau.DDP \quad (5.2)$$

Os coeficientes em asterisco indicam que os fatores e interações apresentam efeito significativo na remoção de DQO.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a TRDQO é apresentado na Figura II.6 do Apêndice II, para um coeficiente de correlação igual a 77,50 %. Observa-se que as médias preditas pelo modelo estão bem distribuídas no gráfico, porém, alguns valores encontram-se afastados da linha que caracteriza os valores experimentais, indicando que os dados apresentam um leve afastamento da normalidade.

Na Figura 5.25 é apresentado o gráfico de pareto da taxa de remoção de DQO para 95% de confiança.

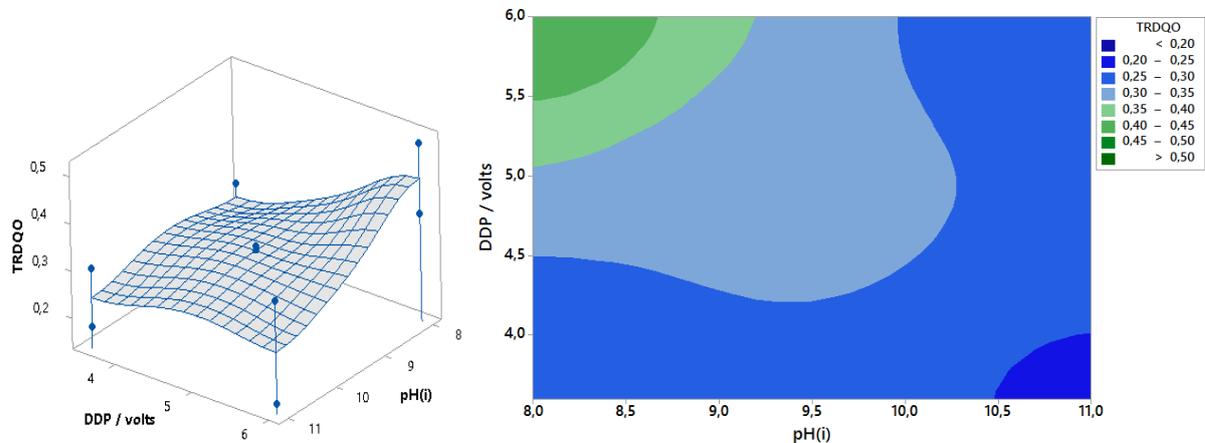
Figura 5.25. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a taxa de remoção de DQO.



Da análise da Figura 5.25 observa-se que com exceção do tempo espacial, todos os fatores e interações são significativos. Além disso, observa-se que apenas a DDP apresenta um efeito positivo na remoção de DQO. Há de se destacar que o produto do $pH_i \cdot \tau \cdot DDP$ é a interação que apresenta a maior influência na variável resposta, sendo que quanto maior o produto dessa interação, menor a remoção obtida.

Na Figura 5.26 é apresentada a superfície de resposta para a taxa de remoção de DQO em função da DDP e do pH_i , que são as variáveis que apresentam maior influência sobre a variável resposta.

Figura 5.26. Superfície de resposta para a TRDQO em função da DDP e do pH_i, para $\tau = 23,545$ min.



De acordo com a Figura 5.26, as maiores remoções de DQO (35 – 50 %) são obtidas quando o pH_i decresce de 9 para 8, enquanto que a DDP aumenta de 5,0 para 6,0 Volts. Já as menores remoções de DQO (<20 %) ocorrem para maiores valores de pH_i e menores valores de DDP.

A DDP é um fator que tem grande relevância na TRDQO, porém não é significativo para a TROG, como já observado. Essa diferença é atribuída à rápida passivação dos ânodos que reduz a liberação dos cátions (Al^{3+}) no meio, ao longo do tempo e, com isso, limita a formação do $Al(OH)_3$. Assim, os agentes coagulantes que são gerados, atacam inicialmente as partículas que apresentam menor cadeia carbônica e, quando passam a atuar nos óleos e graxas, aquela quantidade já não é tão elevada, devido ao efeito passivador. Assim, o τ passa a ser a variável de maior significância depois do pH_i, para a remoção de O&G.

Chavalparit e Ongwandee (2009) obtiveram uma TRDQO máxima de 55,43 %. Observaram que a remoção aumentou quando o pH_i reduziu-se de 9,0 para 6,0, ou quando elevou-se de 4,0 para 6,0. Verificaram ainda que o aumento da diferença de potencial de 10 para 30 Volts ou de 6,7 para 20,8 mA.cm⁻², favoreceu o aumento da taxa de remoção, assim como a elevação do tempo espacial de 10 para 40 min.

Srirangsan *et al.* (2009) estudou a otimização do processo de eletrocoagulação aplicado à água de lavagem do biodiesel e observou que a máxima remoção de DQO foi 55,7 %. Esta foi obtida para uma densidade de corrente de 8,32 mA.cm⁻², um pH inicial 6,0 e um tempo de 25 min.

5.4.7. A Massa de Eletrodo

A Massa de Eletrodo (ME) foi avaliada estatisticamente através dos valores apresentados na Tabela 5.1. Estes foram obtidos através da Equação 3.6, considerando a diferença de potencial aplicada no experimento, às médias da corrente elétrica obtida para um intervalo de 5,0 a 40 min e um tempo total de 40 min de experimento.

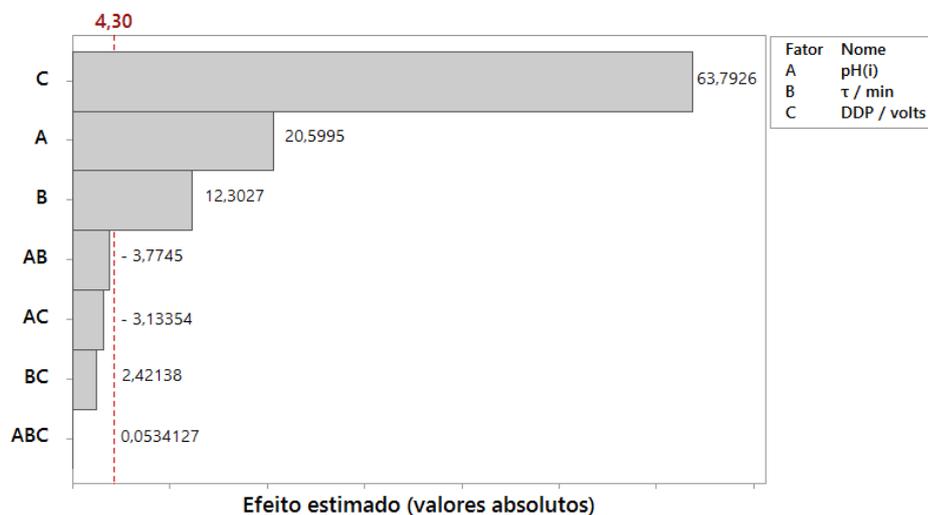
Tabela 5.1. Massa de eletrodo de alumínio consumida no experimento.

Variável	Experimentos										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ME (g)	0,086	0,1638	0,1249	0,181	0,268	0,327	0,3195	0,358	0,19	0,182	0,1846

Na Tabela II.7 do Apêndice II, apresenta-se a ANOVA para a ME, a 95 % de confiança. A variância explicada é $R^2 = 99,959\%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,98$. A correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é bastante alta, com $R = 99,98\%$. A razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 31,8. Portanto, o modelo empírico que representa a ME é estatisticamente significativo e preditivo. A análise da ANOVA ainda permite observar que há curvatura na região de avaliação dos dados experimentais, pois $p < 0,05$.

Na Figura 5.27 é apresentado o gráfico de pareto com os efeitos dos valores estimados para as variáveis independentes e suas interações sobre a ME.

Figura 5.27. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre a massa de eletrodo.

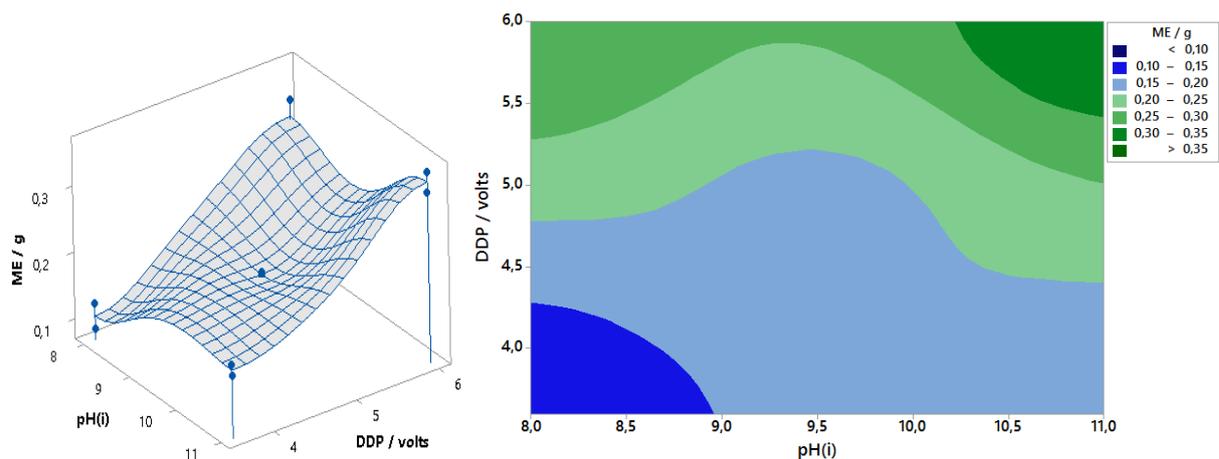


Da Figura 5.27, observa-se que todos os fatores são significativos e apresentam um efeito positivo na ME, quando partem de um nível inferior para um nível superior. Entretanto, nenhuma interação é significativa.

A relação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para a ME é apresentada na Figura II.7 do Apêndice II, com um coeficiente de correlação de 99,98 %. Observa-se que os valores estão situados bem próximos a linha que cruza o gráfico, caracterizando a ótima normalidade dos dados.

Na Figura 5.28 é apresentada a superfície de resposta para a massa de eletrodo, em função da DDP e do pH_i, que são as variáveis que apresentam maior influência sobre a variável resposta.

Figura 5.28. Superfície de resposta para a ME em função da DDP e do pH_i, para $\tau = 23,545\text{min.}$



De acordo com a Figura 5.28, a maior ME é consumida quando se aplica uma diferença de potencial acima de 5,0 Volts e quando o pH_i é elevado para valores acima 10. Em contrapartida, a menor ME é consumida quando se aplica uma DDP menor ou igual 4,3volts, para valores de pH_i iguais ou menores que 9,0.

Quanto maior a DDP aplicada na fonte CC, maior a corrente elétrica gerada, por unidade de tempo. Consequentemente, maior a quantidade de íons (Al^{3+}) liberada no meio que resultam nos compostos *OH* – Alumínio, conforme demonstrada na Equação (3.6). Esse consumo é ampliado com a adição de um eletrólito no meio, nesse caso, o uso do NaOH para atingir-se os maiores níveis de pH_i. Quanto mais alcalino, maior a quantidade de íons presentes na solução, ou seja, a quantidade de “carregadores de elétrons” eleva-se e,

consequentemente, maiores as correntes geradas (Fernandes e Araújo, 2012; Meneses *et al*, 2012).

Gobbi (2013) observou que para uma faixa de corrente elétrica variando entre 3,26 – 4,28 A e para uma faixa de pH_i entre 4,0 – 8,0, obteve-se uma quantidade de massa de eletrodo de alumínio variando de 0,55 a 0,77 g. Por sua vez, Fernandes e Araújo (2012) verificaram que ao aplicar uma DDP no intervalo de 3,5 – 6,0 Volts, para um pH_i entre 6,0 – 9,0, obtiveram consumos de ME variando de 0,032 a 0,174 g.

Nessa pesquisa, para um pH_i variando entre 8,0 - 11,0 e para uma diferença de potencial variando entre 3,6 – 6,0 Volts ou para uma corrente entre 0,15 – 1,61 A, obtêm-se um consumo de eletrodos entre 0,10 – 0,34 g. Os maiores valores de pH_i, nessa pesquisa, comparados com os utilizados por Fernandes e Araújo (2012), contribuíram para a obtenção de maiores consumos de eletrodos de alumínio.

De acordo com a Figura 5.27, o tempo espacial também é significativo e influencia para o aumento da ME consumida no experimento. Pois, o aumento do tempo espacial contribui para que as partículas iônicas permaneçam mais no volume reacional, aumentando a densidade de íons por unidade de tempo e, consequentemente, a corrente elétrica do meio (Khandegar e Saroha, 2013).

5.4.8. O Consumo Energético

O consumo Energético (CE) do reator eletroquímico foi avaliado estatisticamente em unidades de *kW.h* por *m*³ de água tratada. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores em unidades de energia e monetário, calculados através das Equações 3.9 e 3.11, respectivamente. Para obtenção dos dados foi considerada a diferença de potencial aplicada no experimento, às médias da corrente elétrica obtida para um intervalo de 5,0 a 40 min e um tempo total de 40 min de experimento.

Tabela 5.2. O consumo energético e monetário para o reator eletroquímico.

Variável	Experimentos										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CE/kW.h.m ⁻³	0,476	0,874	1,1335	1,642	2,494	3,159	4,7718	5,358	1,7	1,627	1,6505
CE/R\$.m ⁻³	0,188	0,357	0,4614	0,668	1,015	1,286	1,94	2,181	0,69	0,662	0,6718

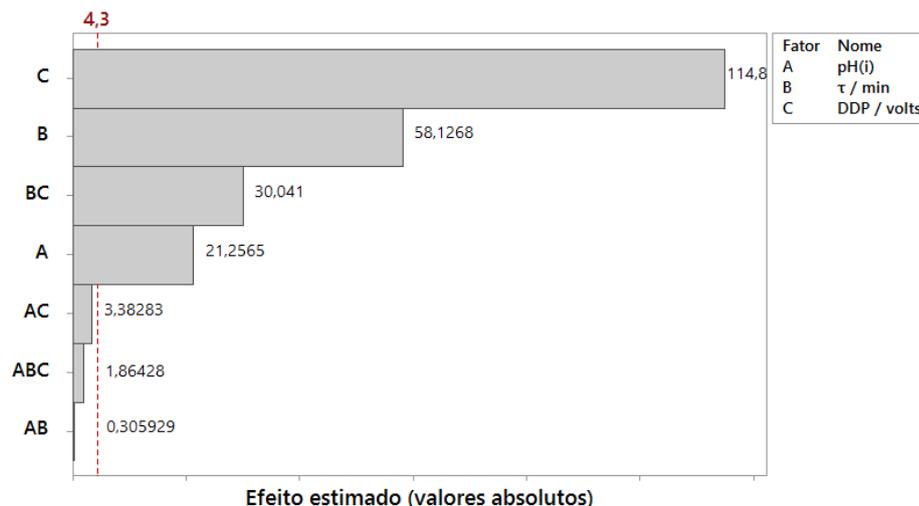
Na Tabela II.8 do Apêndice II, apresenta-se ANOVA para o CE a 95 % de confiança. A variância explicada é $R^2 = 99,99 \%$ e o coeficiente de determinação máxima é $R^2_{\text{máx}} = 99,99\%$. A correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para o CE é excelente, com $R = 100,00 \%$. A razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é 123,23, portanto, o modelo empírico que representa os dados experimentais é estatisticamente significativo e preditivo. Na ANOVA, observa-se também que há curvatura na região de avaliação dos dados, pois $p < 0,05$.

A relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico é apresentado na Figura II.8. Observa-se que os dados estão bem justados e caracterizam fielmente uma distribuição normal.

Na Figura 5.29 apresenta-se o gráfico de pareto com os efeitos dos valores estimados para as variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.

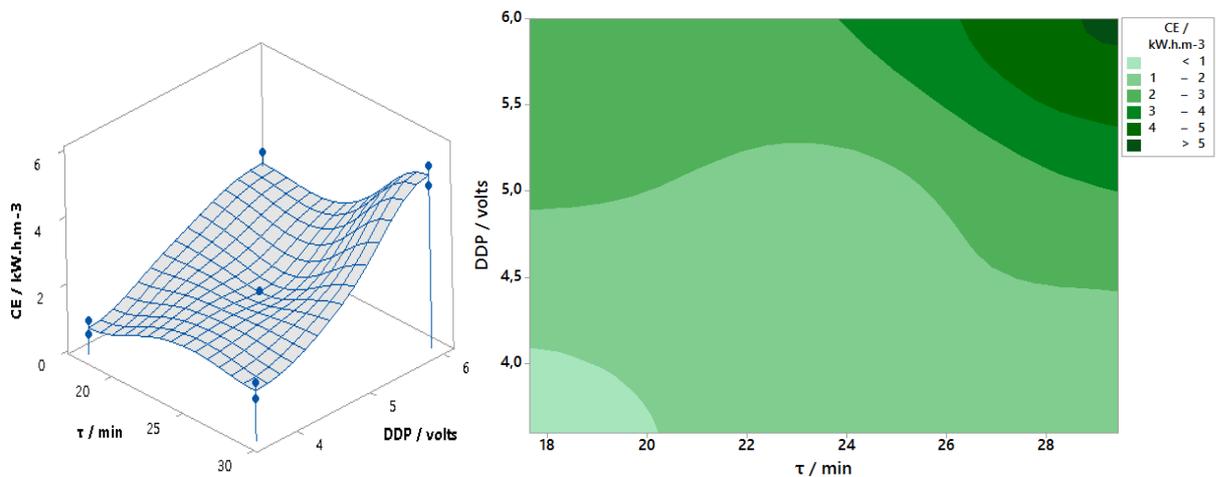
De acordo com a Figura 5.29 observa-se que pH*i*, τ e a DDP são significativos e, das interações, apenas o τ *DDP é significativa. Além disso, como já esperado, a DDP é a variável que apresenta o maior peso no CE, seguidos do τ , da interação τ *DDP e do pH*i*. Observa-se também que todos os fatores e interações apresentam um efeito positivo sobre o CE, ou seja, quanto mais se eleva os níveis das variáveis independentes, maior é a quantidade de energia requerida para tratar 1,0 m³ de efluente.

Figura 5.29. Gráfico de pareto das variáveis independentes e suas interações sobre o consumo energético.



Na Figura 5.30 é apresentada a superfície de resposta para o consumo energético, em função da DDP e do τ , que são as variáveis que apresentam maior influência sobre a variável resposta.

Figura 5.30. Superfície de resposta para o consumo energético em função da DDP e do τ , para $\text{pHi} = 9,5$.



De acordo com a Figura 5.30, os maiores consumos de energia elétrica são obtidos quando a DDP eleva-se de 5,0 para 6,0 volts, ao passo que o τ eleva-se de aproximadamente, 24 para 29,43 min, obtendo-se valores entre 3,0 a 5,0 kW.h.m^{-3} . Já os menores consumos ($<1,0 \text{ kW.h.m}^{-3}$) são obtidos quando a DDP decresce de aproximadamente 4,1 para 3,6 Volts, ao passo que os valores do τ reduzem de 20,2 para 17,66 min.

A elevação da diferença de potencial na fonte CC causa o aumento da densidade de corrente no meio, implicando numa maior diferença de potencial na célula eletroquímica, consequentemente, aumenta-se o consumo energético, conforme observado em alguns trabalhos da literatura (Leite, 2009; Hosny, 1996; Dimoglo *et al*, 2004 e Moussavi *et al*, 2011).

Quanto à influência do tempo espacial no aumento do CE, pode-se afirmar assim como observado para a ME, que o aumento do tempo de retenção contribui para que as partículas iônicas permaneçam mais tempo no volume reacional, aumentando a densidade de íons por unidade de tempo e, consequentemente, a corrente elétrica no meio. Como o CE é diretamente proporcional à densidade de corrente, pode-se afirmar que o aumento do τ , contribui para maiores consumos de energia.

Na Figura 5.30 observa-se ainda uma região de mínimo nas proximidades do ponto central, ou seja, próximo a 4,8 volts e 23,545 min, onde o consumo varia de 1,0 a 2,0 kWhm^{-3} , que em termos monetário, equivale a faixa de 0,47 a 1,0 $\text{R}\$.m^{-3}$, aproximadamente.

Nesse estudo, manipula-se a DDP, entretanto, a corrente elétrica é apenas monitorada no painel da fonte CC. A corrente é função da quantidade de íons existente meio, ou seja, uma

função da condutividade, que como já observada, é bastante dependente do pH. Portanto, conforme se observa na Figura 5.29, quanto mais elevado for o pH, maior o CE, pois, maior é a corrente gerada, decorrente da quantidade de íons proveniente da adição da solução alcalina de NaOH.

Leite (2009) ao aplicar a eletroflotação para tratamento de água oleosa obteve um consumo energético variando entre 0,5185 a 1,5678 kWh.m⁻³. Segundo o autor, o fator que mais influenciou para o aumento do CE foi à elevação da densidade de corrente. Observou-se também que a redução da vazão volumétrica ou a elevação do tempo espacial contribuiu para o aumento do consumo energético, além disso, a elevação da concentração de NaCl no efluente inicial, também favoreceu a elevação da variável resposta.

Tezcan Um *et al.* (2013) ao estudar a eletrofloculação para remoção de fluoretos em águas contaminadas, utilizando um reator batelada com eletrodos de alumínio, observaram que ao aumentar a corrente aplicada de 0,5 a 2,0 mA.cm⁻², o consumo de energia aumentou de 2,28 kWh.m⁻³ para 23,3 kWh.m⁻³, em 30 min de experimento. Da mesma forma, observaram que o consumo de energia do sistema diminuiu com a redução da densidade de corrente, e com isso, a eficiência de remoção de fluoretos também diminuiu.

Segundo Chavalparit e Ongwandee (2009) para um sistema ajustado nas suas melhores condições operacionais, observaram que o tratamento por eletrocoagulação de 1,0m³ de águas residuárias resultantes da purificação do biodiesel requer um consumo energético de 5,57 kWh.

Assim, pode-se observar que os resultados encontrados estão de acordo com a faixa de valores observados nos trabalhos da literatura, ressaltando que o consumo energético está diretamente relacionado à diferença de potencial aplicada, ao intervalo de tempo de tratamento e a corrente gerada no meio. A corrente elétrica pode ser maior ou menor, dependendo das características físicas e químicas do efluente.

5.5. Determinação do ponto ótimo de operação do reator eletroquímico

Na Tabela 5.3 é apresentado um resumo geral dos melhores resultados encontrados com o planejamento estatístico, para as variáveis que caracterizam o efluente tratado, a partir da combinação das variáveis independentes, para um intervalo de confiança de 95 %.

Tabela 5.3. Regiões de otimização para a caracterização do efluente tratado.

Variáveis	pHi	τ /min	DDP/volts	RO*	Objetivo
pHf	8,0 - 9,5	17,66 - 29,43	6,0	6,53 – 8	Minimizar
Cond / μ S/cm	8,0 - 9,5	29,43	3,6 - 6,0	800 – 1000	Minimizar
CST/ g.L ⁻¹	8,0 - 8,7	20 – 24	6,0	0,8 - 1,0	Minimizar
TRT/ %	8,0	22 – 26	4,6 - 5,0	> 90%	Maximizar
TROG / %	8,0 - 9,0	24 - 29,43	6,0	> 85%	Maximizar
TRDQO / %	8,0 - 9,0	29,43	5,0	> 51,10%	Maximizar

*RO – Região ótima de operação.

Na Tabela 5.3, observa-se de um modo geral, que quanto menor for o pH inicial melhores os resultados para as variáveis analisadas. Quanto ao tempo espacial, observa-se que quando maior o tempo de retenção do volume de efluente no reator, melhores os valores alcançados, assim como para a diferença de potencial, que quanto mais elevada mais eficiente se mostram os resultados após a caracterização do efluente. Estas observações são equivalentes com as encontrados em vários trabalhos da literatura, que aplicaram a técnica da eletrofloculação ou eletroflotação para tratamentos de efluentes (Leite, 2009; Kobya *et al*, 2015; Palahouane *et al.*, 2015; Tezcan Un *et al*, 2013; Chavalparit e Ongwandee, 2009; Moussavi *et al*, 2011 e Sari e Chellam *et al*, 2015).

Para as regiões analisadas, foram tomadas as variáveis: pH(f), TROG e TRDQO para a determinação de um ponto ótimo de operação do reator de eletrofloculação. O pH(f) é uma variável de suma importância para o processo, devido a alta alcalinidade presente no efluente resultante da purificação do biodiesel que necessita ser reduzida, já a TROG e a TRDQO são as variáveis mais utilizadas para se caracterizarem quantitativamente os índices de matéria orgânica presente nos efluentes oleosos (Chavalparit e Ongwandee, 2009; Leite, 2009; Moussavi *et al*, 2011, Gobbi, 2013).

A análise foi realizada no Minitab® 17 e consiste na inspeção das regiões delimitadas pelas variáveis independentes, através dos modelos encontrados, na busca pelos valores que minimizem ou maximizem a variável resposta, analisadas para um intervalo de confiança de 95 %. As inspeções foram realizadas para cada variável resposta e os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Ponto ótimo de operação para tratamento do efluente da purificação do biodiesel.

Variáveis	Independentes			Dependentes		
	pHi	τ /min	DDP/Volts	pH _f	TROG	TRDQO
Valores ótimos	8,0	29,43	6,0	6,53	89,3 %	51,2 %

Para as condições ótimas de operação, obtêm-se um consumo energético de aproximadamente $4,8 \text{ kWh.m}^{-3}$, que em valor monetário equivale a R\$ 1,94 por m^3 de efluente tratado.

Leite (2009), observou que a remoção máxima para O&G foi de 90,91 %, para a menor densidade de corrente (150 A.m^{-2}), a altura de alimentação no valor máximo (0,5750 m) e a vazão volumétrica no menor valor ($0,0348 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$), resultando num consumo energético de $1,5678 \text{ kWh.m}^{-3}$, ou seja, três vezes menor que o encontrado neste trabalho. Essa discrepância está relacionada com a diferença entre as vazões volumétricas utilizadas pelo autor, que foi vinte vezes maior que as adotadas nesta pesquisa. Por sua vez, a discrepância entre as vazões é decorrente da grande diferença entre as concentrações iniciais dos contaminantes oleosos adicionados na síntese das emulsões sintéticas. Enquanto Leite (2009) trabalhou com uma concentração de 200 mg.L^{-1} , nessa pesquisa, a concentração foi de 7.380 mg.L^{-1} , pois, já se previa teoricamente que quanto maior o tempo espacial melhor a remoção.

Chavalparit e Ongwandee (2009) obtiveram com a otimização dos modelos, uma remoção máxima de 95 % para O&G e 55 % para DQO, com as seguintes condições ótimas: pH inicial 6,06, uma tensão aplicada de 18,2 Volts e um tempo de residência de 23,5 minutos, implicando um CE de $5,57 \text{ kWh.m}^{-3}$. As concentrações iniciais do efluente foram 6.02 mg.L^{-1} de óleos e graxas e 10.667 mg.L^{-1} de metanol.

Fernandes e Araújo (2012), observaram que o ponto ótimo de operação do reator tubular foi determinado para um pH inicial 8,0, uma tensão elétrica de 4,8 volts e uma vazão volumétrica de $48,0 \text{ ml.min}^{-1}$, resultando num consumo energético de aproximadamente $1,4333 \text{ kWh.m}^{-3}$, para 30 minutos de operação. A concentração inicial para óleos e graxas foi aproximadamente de 6.000 mg.L^{-1} .

Segundo Gobbi (2013, *apud* Ramalho, 2008) estima-se um valor médio de R\$ 14,00 por m^3 para o tratamento e descarte de águas contaminadas, usando processos eletroquímicos. Portanto, com base nos resultados encontrados nesta pesquisa e após comparação com outros resultados presentes na literatura, pode-se afirmar que o processo é economicamente viável, mesmo não tendo sido quantificado outros custos inerentes, pois, o maior custo atrelado com

as plantas eletroquímicas está relacionado com o consumo de eletricidade no reator eletroquímico.

6. Conclusões

De acordo com os resultados encontrados, conclui-se que:

1. O reator eletroquímico de fluxo contínuo foi projetado, construído e instalado com sucesso na planta de tratamento de efluente, pois, durante a operação foi verificado a formação de bolhas nos eletrodos, a remoção de lodo pela calha superior e a obtenção de amostras de água tratada com diferenças nítidas nos parâmetros analisados, confirmando em termos qualitativos o bom desempenho do processo;
2. O teste hidrodinâmico detectou a formação de uma pequena zona morta no reator eletroquímico que influenciou a turbidez, o taxa de remoção de óleos e graxas e a taxa de remoção de DQO, entretanto foram interferências previsíveis e momentâneas que foram corrigidas com a estabilização do fluxo em um intervalo de 5 minutos;
3. A divisão do volume do reator eletroquímico em duas câmaras reacionais, para aplicação da eletrofloculação com um fluxo de entrada ascendente, contribuiu para uma melhoria tecnológica no processo frente à maioria dos reatores eletroquímicos propostos na literatura, com uma única câmara reacional, pois a divisão evitou a contaminação do efluente tratado, pelo fenômeno da eletroflotação;
4. Através da dinâmica comportamental observou-se que o pH final reduziu-se de 8,0; 9,5 e 11, para um pH_f médio de 6,93; 7,47 e 9,73, respectivamente; a condutividade final variou entre 813,4 a 1443 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, sendo que a maioria dos resultados se concentraram na faixa de 1050 a 1350 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
5. A análise da dinâmica comportamental mostrou que a concentração de sólidos totais reduziu de um 1,7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 0,7467 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para um pH inicial próximo a 8,0 e um tempo espacial em torno de 17,23 min; e cresceu de 1,0667 para 1,48 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e, de 1,2467 para 1,55 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para um pH inicial em torno de 11 e um tempo espacial próximo a 29,43 min;

6. Os valores superiores a 94 %, 89 % e 51 % para turbidez, O&G e DQO, respectivamente, encontrados para a taxa de remoção, mostram a viabilidade de utilização do reator eletroquímico no tratamento do efluente resultante da purificação do biodiesel, quando comparados aos da literatura;
7. A análise estatística aplicada as variáveis que caracterizam o efluente tratado, permitiu observar que o fator que mais influenciou o pH final, a condutividade, a CST e a TROG foi o pH inicial, enquanto que para as taxas de remoção de turbidez e DQO foram o tempo espacial e a DDP, respectivamente;
8. A análise estatística aplicada à massa de eletrodo e ao consumo energético mostrou que a DDP foi o fator que mais influenciou essas variáveis;
9. O ponto ótimo de operação do reator eletroquímico foi obtido com um pH inicial 8,0, um tempo espacial de 29,43 min e uma diferença de potencial de 6,0 Volts, pois resultaram em um efluente com um pH final de 6,53, uma TROG de 89,3 % e uma TRDQO de 52,2 %;
10. Para o ponto considerado ótimo, o custo energético previsto foi de, aproximadamente, 4,8 kWh.m⁻³ ou, em termos monetários, R\$ 1,94 por m³ de efluente tratado;
11. Os resultados obtidos para o efluente tratado mostram que as concentrações de óleos e graxas, de DQO e de sólidos totais, ainda são superiores aos valores máximos fixados pelas Leis N°430 e N°128, do CONAMA e do Consema;
12. Mesmo com valores iniciais elevados de concentração de O&G, de 7,38 g.L⁻¹, no efluente, com valores de pH inicial, tempo espacial e DDP fixados no planejamento experimental, o efluente tratado quase atingiu os parâmetros legais exigidos para descarte em corpos hídricos.

7. Referências bibliográficas

ABDELWAHAB, O.; AMIN, N.; EL-ASHTOUKHY, E. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.711–716, 2009;

ALEXANDRE, G. B. & LIMA, A.M.N. Diagnose de Falhas e Gestão de Alarmes em Sistemas de Instrumentação e Controle Industrial. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil, 2013;

ANP: *Boletim mensal do Biodiesel*. Disponível em: www.anp.gov.br/. Acesso 07 de fevereiro de 2016;

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Autorizações para produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acessado em 13 de março de 2016;

ANGELIS, D.F.; CORSO, C.R.; BIDOIA, E.D.; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.N. e ROCHA-FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I- Efluente de uma indústria Iofilizadora de condimentos. *Química Nova*, n.1, v.21, p. 20-24. 1998.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.49, p. 1176–1182, 2010;

APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. New York, 1992;

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*, v. 88, n. 12, p.4239-4251, 2011;

ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; BEN AMOR, M.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.-P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, v. 123, p. 124 – 129, 2014;

ATKINS, P.W. Físico-Química, Vol. 3, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999;

BAGGA, A.; CHELLAM, S.; CLIFFORD, D.A.. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration, *J. Membr*, v. 309 (1–2), p. 82–93, 2008;

BANSAL, S.; KUSHWAHA, J.P.; SANGAL, V.K. Electrochemical treatment of reactive black 5 textile wastewater: optimization, kinetics, and disposal study, *Water Environ*. v. 85, p. 2294–2306, 2013;

BENAZZI, TONI LUIS. Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios, p. 119. Tese de Doutorado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – PPGEA/URI, Erechim, Rio Grande do Sul, 2013;

BENSADOK. K.; BENAMMAR. S.; LAPICQUE. F.; NEZZAL. G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 423 – 430, 2008;

BENSADOK, K.; EL HANAFIA, N.; LAPICQUE, F. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, v. 280, p. 244 – 251, 2011;

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. Comparison of purification methods of biodiesel. *Chem Eng J*, v. 144, p. 459–65, 2008;

BOUHEZILA, F.; HARITI, M.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor, *Desalination*, v. 280, p. 347 – 353, 2011;

CHAFI. M.; GOURICH. B.; ESSADKI. A. H.; VIAL. C, FABREGAT. A. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. *Desalination*, v. 281, p. 285 - 292, 2011;

CAÑIZARES, PABLO.; MARTÍNEZ, FABIOLA.; JIMÉNES, CARLOS.; SÁEZ, CRISTINA.; RODRIGO, MANUEL. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 44-51, 2008;

CAVALLARI, I. PEDRO. Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. Trabalho de conclusão de curso. 46 p. Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, Brasil, 2012;

CHAVALPARIT, ORATHAI.; ONGWANDEE, MANEERAT. Optimizing eletrocoagulation process for the treatment of biodiesel wasterwater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 11, p. 1491-1496, 2009;

CHOU, W.L.; WANG, C.T.; HUANG, K.Y.; LIU, T.C. Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes, *Desalination*, v.271, p. 55–61, 2011;

COMETTI, M. F.; NASCIMENTO, I. L.; MATTEDI, E. V. O; PAIVA, W. V; ROCHA, S. M. S. Eletrofloculação com diferentes eletrodos de alumínio. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, n. 2, v. 1, p. 8, 2015;

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO n° 430, de 13 de Março de 2011. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acessado em 28/02/2016;

CONSEMA - Resolução N° 128 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes

em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.univates.br>>. Acessado em 13 de março de 2016;

COTILLAS SALVADOR.; LLANOS JAVIER.; CAÑIZARES PABLO.; MATEO SARA.; RODRIGO MANUEL. Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation, *Water research*, v. 47, p. 1741 – 1750, 2013;

DE GISI, S.; GALASSO, M.; DE FEO, G. Full-scale treatment of wastewater from a biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Environ Technol*, v. 34, p. 861–70, 2013;

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. Y.; CIHAN, F.; KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 6, p. 288 – 295, 2004;

EIBAND, M.M.S.G.; TRINDADE, K.C.A.; GAMA, K.; MELO, J.V.; MARTÍNEZ-HUITLE, S. C. A. Elimination of Pb^{2+} through electrocoagulation: applicability of adsorptive stripping voltammetry for monitoring the lead concentration during its elimination, *J. Electroanal. Chem*, v. 717–718, p. 213–218, 2014;

EL-TAWEEL, YEHA.; NASSEF M. EHSSAN.; ELKHERIANY IMAN.; SAYED DOAA. Removal of Cr (VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24, p. 183 – 192, 2015;

ENERGISA. Companhia Energética da Paraíba. Site: www.energisa.com.br/. Acessado em 15/04/2016;

FERNANDES, T. F.; SILVA, J. N. Estudo dos fenômenos do processo de eletrofloculação para um reator eletroquímico com eletrodos de alumínio. 35p. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Química – UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2012;

FERNANDES, T. FREITAS.; ALEXANDRE, G. BARBOSA.; SILVA, J. NILTON.; ARAÚJO, G. TRINDADE. Planta experimental para tratamento de efluente da produção do biodiesel. *Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC*, v.2, p. 1-4, 2015. Disponível em: < <http://www.confea.org.br>>; Acessado em 06/03/2016;

FERNANDES, T. de Freitas; ARAÚJO, G. Trindade. Desenvolvimento de tratamento para o efluente gerado na produção de biodiesel por eletrofloculação. Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), Centro de ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande - PB, Brasil, 2011;

FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Desenvolvimento de um reator tubular para tratamento de efluente gerado na produção de biodiesel por eletrofloculação. Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), Centro de ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2012;

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, Prentice - Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2004;

FLORES, O.J.; NAVA, J.L.; CARREÑO, G.; ELORZA, E.; MARTÍNEZ, F. Arsenic removal from ground water by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor, *Chem. Eng. Sci.*, v. 97, p. 1 – 6, 2013;

FORNARI, M.T. TAVARES. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes de cortume. 94p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Centro de Engenharia, Toledo, Paraná, Brasil, 2007;

GAMAGE, N.P.; CHELLAM, S. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration, *J. Membr.*, v. 379 (1–2), 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, *J. Membr.*, v. 411– 412, pp. 45–53, 2012;

GATSIOS EVANGELOS.; HAHLADAKIS, N. JOHN.; GIDARAKOS EVANGELOS. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 117 – 127, 2015;

GOBBI, L.R.A. Tratamento de água oleosa por eletrofloculação. 120p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Espírito Santo, Brasil, 2013;

GRANGEIRO, R. V. TAVARES. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. 40 p. Dissertação de mestrado. UFPB, João Pessoa, Paraíba, 2009;

GUPTA, V.K, ALI, I. Chapter 6 – water treatment by electrical technologies, environmental water: advances in treatment, *Rem. Recycl*, p. 155–178, 2013;

HANAY, ÖZGE.; HASAR, HALIL. Effect of anions on removing Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} in electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, p. 572 – 576, 2011;

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Eletrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics, *Water Res*, v. 46, p. 3177 – 3188, 2012;

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions by electroflotation technique. *Filtration & Separation*, v. 06, n. 01, p. 09 – 17, 1996;

JUN LU.; YAN LI.; MENGXUAN YIN.; XIAOYUN MA.; SHENGLING LIN. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions, *Chemical Engineering Journal*, v. 267, p. 86 – 92, 2015;

KHANDEGAR, V.; SAROHA, K. ANIL. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949 – 963, 2013;

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 132, p. 183–188, 2006;

KUMJADPAI, S.; NGAMLERDPOKIN, K.; CHATANON, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. Management of fatty acid methyl ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. *Can J Chem Eng*, v. 89, p. 369 – 76, 2011;

LEITE, J. C. ARAÚJO. Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização. p.312. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Engenharia de Processos, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2009;

LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R. Coagulation and flocculation. In: Letterman, R.D. (Ed.), *AWWA Water Quality and Treatment*, 1999;

LEVENSPIEL O. *Chemical Reaction Engineering: 3rd edition*-John Wiley & Sons, 1999;

LEVENSPIEL O. *Chemical Reaction Engineering: 30 edition*-John Wiley & Sons, 2000;

LIANG, C. Z.; SUN, S. P.; LI, F. Y.; ONG, Y. K.; & CHUNG, T. S. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, v.469, p. 306 – 315, 2014;

MANIQUE, M.C.; FACCINI, C.S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v. 92, p. 56 - 61, 2012;

MECHELHOFF, MARTIN.; KELSALL, GEOFF. H.; GRAHAM, NIGEL. J. D. Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes, *Chemical Engineering Science*, v. 95, pp. 301 – 312, 2013;

MENESES, J. M. Aplicação da Técnica de Eletroflotação no tratamento de efluentes líquidos proveniente da purificação do biodiesel. 110 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2011;

MENESES, J.M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation/flotation process: investigation of operational parameters. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012;

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; MADANI, K.; VIAL, CH.; SEKKI, A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation: a comparative study, *Desalination*, v. 272, p. 246–253, 2011;

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F., Estatística Aplicada à Engenharia. Segunda edição. Rio de Janeiro. Editora LCT. 35 p. 2004;

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. DE P.; AYEDI, H. F. Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process, *J. Harzad. Mater*, v. 150, p.124 – 135, 2008;

MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R.; FARZADKIA, M. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments. *Desalination*, v. 278, p. 288 – 294, 2011;

O'MELIA, C.R. Coagulation and flocculation. In: Weber, Jr., W.J. (Ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley Interscience, New York, 1972;

PALAHOUANE, B.; DROUCHEA, N.; AOUDJA, S.; BENSADOKB, K. Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, p. 127 – 131, 2015;

PERRAULT, G. G. In: Bard, A. J. Parsons, R., Jordan, J. (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Dekker, New York, p. 555–580, 1985;

PHUKINGNGAM, D.; CHAVALPARIT, O.; SOMCHAI, D.; ONGWANDEE, M. Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: reactor performance and biogas production. *Chem Pap*, v.65, p. 644 – 51, 2011;

PORTARIA N°154, de 22 de Julho de 2002 (DOE-01.10.2002). Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. *Art. 6º*; Disponível em: < <http://antigo.semace.ce.gov.br>>. Acessado em 10/03/2016;

RAMALHO, A. M. Z. Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em Água Produzida. 2008. Dissertação de mestrado de Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil.

RAMÍREZ, X. M. V.; MEJÍA, G. M. H.; VIVIANA, K.; LÓPEZ, P.; VÁSQUEZ, G. R.; SEPÚLVEDA, J. M. M. Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton– aerobic sequential batch reactor (SBR) system. *Water Sci Technol*, v. 66, p. 824 – 30, 2012;

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolve diary flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, v. 280, p. 370 – 7, 2011;

SASSAKI, R. AKEMI. Distribuição de Tempos de Residência em Sistemas Alimentados com Vazão Variável. p. 89. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2005;

SARI, M. AYU; CHELLAM, SHANKARARAMAN.; Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 458, p. 103 – 111, 2015;

SHAFAEI, A.; PAJOOTAN, E.; NIKAZAR, M.; ARAMI, M. Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Desalination*, v. 279, p.121–126, 2011;

SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical E Science*, v. 58, p.987 – 993, 2003;

SILES J. A.; GUTIÉRREZ, M.C.; MARTÍN, M.A.; MARTÍN, A. Physical – chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 6348 - 6351, 2011.

SILVA, A. SANTANA. Avaliação de catalisadores NiO e MoO suportadas em MVM-41 na obtenção de óleo de algodão.142 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – PPGEF/UFCG, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2011;

SILVA, P. K. L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em uma coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – PPGEQ/UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2008;

SPOSITO, G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, second ed. CRC Press Ltd., Florida, 1996;

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. *Environ Asia*, v. 2, p.15 – 9, 2009;

ST – PIERRE, J.; WRAGG, A.A. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells – Part I. Experimental. *Electrochemical Acta*, v. 38, n. 10, p. 1381-1390, 1993;

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *J. Biosci Bioeng*, v. 100, p. 437 – 42, 2005;

TANNERU, C.T.; CHELLAM, S. Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation - microfiltration of surface water. *Water Res*, v. 46 (7), p. 2111 – 2120, 2012;

TEZCAN UM, UMRAN.; KOPARAL, A. SAVAS.; OGUTVEREN, ULKER BAKIR. Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 110 – 115, 2013;

VELJKOVIĆ VLADA.; KOVIĆ OLIVERA STAMEN.; TA SIĆ MARIJA B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, pp. 40 – 60, 2014;

VLACHOU, M.; HAHLADAKIS, J.; GIDARAKOS, E. Effect of various parameters in removing Cr and Ni from model wastewater by using electrocoagulation. *Glob. Nest. J*, v.15, p. 494 e 503, 2013;

WIMMER, S. A. CHRISTINA. Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2007;

WU PI, KE.; XIAO, QU.; ZHANG, HUI – QIN.; XIA, MIN.; GERSON, ANDREA R. Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, n. 6, p. 796 – 806, 2014;

YEHIA, A. EL-TAWEEL.; EHSSAN, M. NASSEF.; IMAN ELKHERIANY.; DOAA SAYED. Removal of Cr (VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode, *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24, p. 183 – 192, 2015;

ZHU HANGCHENG.; ZHANG YONG.; YANG XIAOGANG.; SHAO LAN.; ZHANG XIUMEI.; YAO JUMING. Polyacrylamide grafted cellulose as an eco-friendly flocculant:

Key factors optimization of flocculation to surfactant effluent, *Carbohydrate Polymers*, v. 135, p. 145 – 152, 2016;

ZHU J.; WU F C.; PAN X L.; GUO J Y, WEN D S. Removal of antimony from antimony mineflotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n.7, p. 1066 – 1071, 2011;

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.P.. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Sep. Purif. Technol*, v. 108, p. 215–222, 2013;

Apêndices

Apêndice I – Dinâmica das variáveis dependentes do processo

I. Tabelas das variáveis dependentes do processo

Tabela I.1. Dados coletados para o pH final em função do tempo **.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	7,98	10,97	8	11	8,04	10,94	7,98	11,1	9,48	9,42	9,35
5	8,22	10,99	7,77	10,7	7,63	11,03	8,1	11	9,36	9,23	9,1
10	8,06	10,86	7,7	10,7	7,42	10,78	7,99	10,8	8,4	8,54	8,68
15	7,89	10,65	7,63	10,6	7,01	10,17	7,64	10,6	7,83	8,06	8,28
20	7,71	10,49	7,29	10,5	6,88	9,85	7,54	10,3	7,71	7,83	7,94
25	7,47	10,28	7,06	10,2	6,62	9,73	7,47	10,2	7,67	7,7	7,72
30	7,29	10,06	7,1	9,89	6,58	9,58	7,41	10,1	7,57	7,58	7,58
35	7,09	9,97	7,01	9,83	6,61	9,47	7,37	10,1	7,5	7,52	7,53
40	6,92	9,8	6,92	9,72	6,53	9,39	7,35	10	7,45	7,47	7,48

1 a 11 – Experimentos; ** minutos.

Tabela I.2. Dados coletados para a condutividade* em função do tempo**.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,0	1063	1315	1192	1769	1198	1312	936,7	1687	1216	1185	1153
5,0	1067	1300	1188	1800	1191	1296	870,2	1418	1209	1186	1163
10	1059	1188	1155	1640	1124	1236	857,2	1358	1173	1154	1134
15	1092	1131	1134	1596	1072	1096	769,7	1225	1119	1106	1092
20	1035	1100	1096	1531	1055	1145	847,2	1088	1060	1049	1037
25	1041	1092	833,8	1445	1023	1133	768,6	1141	1034	1038	1041
30	1035	1082	822,6	1476	1051	1156	779,3	1332	1040	1041	1041
35	1007	1074	820,1	1460	1061	1152	782,3	1140	1071	1026	980,4
40	1022	1072	840,5	1443	1051	1151	813,4	1273	1078	1062	1045

* $\mu\text{S.cm}^{-1}$; ** minutos.

Tabela I.3. Dados coletados para a CST** em função do tempo****.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1,53	1,07	1,24	1,66	1,70	1,24	1,41	1,48	1,49	1,1	1,30
5	1,37	1,19	1,22	1,57	0,89	1,02	1,22	1,56	1,07	0,99	1,03
10	1,31	1,18	1,30	1,50	0,91	1,05	1,12	1,51	1,10	0,91	1,00
15	1,43	1,26	1,20	1,47	0,89	1,23	1,03	1,63	0,83	0,8200	0,8
20	1,27	1,29	1,07	1,51	0,83	1,13	1,03	1,59	0,82	0,83	0,82
25	1,32	1,27	1,15	1,59	0,93	1,19	1,00	1,62	0,70	0,83	0,77
30	1,24	1,34	1,16	1,61	0,81	1,18	1,01	1,58	0,83	0,81	0,82
35	1,21	1,19	1,22	1,62	0,83	0,99	1,05	1,53	0,83	0,83	0,83
40	1,17	1,25	1,11	1,63	0,99	1,03	1,07	1,55	0,78	0,75	0,76

*g.L⁻¹; ** minutos;

Tabela I.4. Dados coletados para a turbidez* em função do tempo**.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	156	56,4	78,3	72,45	367	103	350,5	25,6	312	235	273,5
5	84,7	5,84	56,61	16,2	61,4	11,5	251,33	18,7	195	126	160,5
10	14,8	6,85	60,84	30,45	172	7,64	23,167	11,2	139,139	11,4	75,27
15	5,55	5,17	38,99	25,35	12,9	9,08	22,167	13,7	76,6	74	75,3
20	2,72	9,08	36,72	27,7	139	10,4	61,7	8,2	55,8	50,1	52,95
25	3,36	6,76	33,05	15,1	107	9,65	34,833	7,7	52,35	42,4	47,375
30	10,8	8,14	38,4	42,35	108	8,39	59,1	7	40,2	23,5	31,85
35	16,4	8,45	55,28	27,15	6,53	6,33	60,833	16,1	48,2	42	45,1
40	5,56	14,7	54,81	25,1	106	9,47	80,775	14,3	49,2	40,4	44,8

*NTU; ** minutos;

Tabela I.5. Dados coletados para a O&G* em função do tempo.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1611	1251	1535	1318,2	2067,4	1148	1839	380,4	2720	1334	2027
5	1040	251	914,9	201	916,33	271,6	1080,2	166,7	2073	750,7	1412
10	402,8	264,2	1214	254,44	1638,6	176,8	318	121,8	1566	619,6	1093
15	841,7	219,3	1120	407,44	669,11	305	527,67	143,3	680,4	599	639,7
20	324,9	266,8	398,6	337,22	543,33	192,8	337,11	104,9	495,1	282,2	388,7
25	275,8	327,2	244	508,78	695,33	149,5	309,67	132,8	424,2	270,7	347,4
30	363,8	308,2	181,7	534,89	634,89	258,2	154,56	183,1	335,9	219,9	277,9
35	502,7	330,3	258,2	579,11	313,67	197,3	179,67	254,2	352,8	191,2	272
40	341,2	303,7	341,2	556,89	579,22	135,6	144,67	194,7	363,6	256	309,8

*mg.L⁻¹; ** minutos;

Tabela I.6. Dados coletados para a DQO* em função do tempo**.

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1421,3	913,33	1173	1054	1181	1204,2	1328,8	948	1473,8	1471,3	1472,6
5	1182,8	767,25	1063	777,75	750	860,25	922,75	842,25	1168,3	1343,8	1256,1
10	975,75	687,5	1172	759	830,25	796,75	579,25	834	1166	1139	1152,5
15	1420	690	1170	827,5	748	717,5	692	927,75	1125,8	1163,5	1144,7
20	991,5	792	981	752,25	792,75	665,5	654,5	834,75	1020,5	1050,5	1035,5
25	1058,3	719,25	858	735	784,88	714,25	559,5	847,5	977,95	1079,5	1028,7
30	972,75	705,75	846	721	746,75	783	709	784,5	1003	1049,3	1026,2
35	995	770,25	895,5	819	656	797,85	552,75	777,75	1003,3	1047	1025,2
40	1062	760,5	951	651	790,25	796,5	773,25	755,25	997	897,75	947,38

*mgO₂.L⁻¹; ** minutos;

Tabela I.7. Valores da densidade de corrente elétrica (A) em função do tempo (min).

Tempo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0,15	0,76	0,3	0,61	0,8	0,8	0,98	1,4	0,44	0,46	0,48
1	0,24	0,76	0,44	0,68	0,83	0,85	1,29	1,54	0,58	0,67	0,53
2	0,3	0,77	0,46	0,68	0,8	0,97	1,48	1,51	0,63	0,71	0,67
3	0,32	0,77	0,46	0,72	0,83	1,05	1,49	1,51	0,68	0,74	0,68
4	0,32	0,75	0,53	0,75	0,85	1,1	1,48	1,54	0,7	0,76	0,69
5	0,33	0,74	0,54	0,76	0,9	1,16	1,48	1,55	0,73	0,77	0,71
6	0,33	0,73	0,54	0,8	1,00	1,24	1,45	1,57	0,73	0,79	0,73
7	0,35	0,73	0,54	0,8	1,05	1,27	1,44	1,59	0,75	0,8	0,75
8	0,36	0,72	0,54	0,81	1,08	1,31	1,44	1,6	0,77	0,8	0,72
9	0,36	0,7	0,55	0,8	1,12	1,34	1,43	1,6	0,79	0,8	0,77
10	0,36	0,7	0,54	0,8	1,14	1,36	1,42	1,6	0,82	0,8	0,77
11	0,37	0,7	0,55	0,81	1,16	1,38	1,42	1,6	0,82	0,8	0,77
12	0,37	0,69	0,55	0,82	1,18	1,4	1,42	1,6	0,82	0,8	0,79
13	0,38	0,69	0,56	0,82	1,19	1,42	1,41	1,66	0,84	0,81	0,79
14	0,38	0,69	0,56	0,82	1,2	1,45	1,41	1,65	0,84	0,82	0,79
15	0,38	0,7	0,55	0,82	1,21	1,48	1,41	1,67	0,85	0,82	0,79
16	0,39	0,7	0,56	0,82	1,22	1,49	1,41	1,67	0,85	0,82	0,8
17	0,39	0,71	0,56	0,82	1,23	1,52	1,42	1,67	0,86	0,82	0,84
18	0,39	0,71	0,56	0,82	1,24	1,53	1,42	1,67	0,86	0,82	0,85
19	0,4	0,71	0,56	0,82	1,25	1,54	1,42	1,67	0,87	0,82	0,85
20	0,4	0,71	0,56	0,81	1,26	1,55	1,41	1,66	0,87	0,82	0,85
21	0,4	0,72	0,56	0,82	1,26	1,56	1,41	1,65	0,88	0,82	0,86
22	0,4	0,72	0,56	0,82	1,27	1,57	1,42	1,64	0,91	0,82	0,87
23	0,41	0,72	0,57	0,82	1,27	1,57	1,42	1,63	0,91	0,84	0,88
24	0,41	0,72	0,57	0,82	1,27	1,58	1,43	1,63	0,9	0,84	0,87
25	0,41	0,72	0,57	0,82	1,28	1,59	1,42	1,63	0,92	0,82	0,88
26	0,41	0,73	0,58	0,82	1,28	1,59	1,41	1,62	0,9	0,83	0,88
27	0,41	0,74	0,58	0,82	1,3	1,6	1,42	1,61	0,9	0,84	0,88
28	0,41	0,74	0,58	0,83	1,3	1,6	1,43	1,59	0,91	0,84	0,89
29	0,41	0,74	0,58	0,83	1,3	1,61	1,43	1,6	0,91	0,84	0,89
30	0,41	0,74	0,58	0,83	1,31	1,61	1,43	1,59	0,91	0,83	0,89
31	0,41	0,75	0,58	0,84	1,31	1,62	1,43	1,58	0,91	0,83	0,9
32	0,42	0,75	0,58	0,83	1,32	1,62	1,43	1,57	0,92	0,84	0,89
33	0,42	0,75	0,58	0,83	1,32	1,62	1,43	1,58	0,92	0,83	0,89
34	0,42	0,76	0,59	0,83	1,32	1,61	1,44	1,58	0,92	0,83	0,9
35	0,43	0,76	0,59	0,83	1,32	1,62	1,43	1,57	0,92	0,84	0,91
36	0,43	0,76	0,59	0,84	1,33	1,63	1,44	1,56	0,93	0,85	0,91
37	0,43	0,76	0,59	0,83	1,34	1,63	1,44	1,57	0,93	0,85	0,91
38	0,43	0,78	0,59	0,83	1,34	1,64	1,44	1,57	0,93	0,85	0,92
39	0,43	0,77	0,6	0,83	1,34	1,61	1,43	1,56	0,93	0,85	0,92
40	0,43	0,77	0,6	0,83	1,34	1,61	1,44	1,57	0,93	0,86	0,93

Apêndice II – Planejamento experimental

II. Tabelas de ANOVA e gráficos dos valores preditos pelos valores observados

Tabela II.1. Tabela da ANOVA para a variável pH final.

Fator	gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	17,8099	2,2262	0	9894,37	19,371
Linear	3	15,8808	5,2936	0	23527,2	
pH(i)	1	15,652	15,652	0	69564,5	
τ / min	1	0,2278	0,2278	0,001	1012,5	
DDP / Volts	1	0,001	0,001	0,168	4,5	
2 – Interações	1	0,2991	0,2991	0,002	443,17	
pH(i)*τ	1	0,0105	0,0105	0,021	46,72	
pH(i)*DDP	1	0,0036	0,0036	0,057	16,06	
τ*DDP	1	0,285	0,285	0,001	1266,72	
3 – Interações	1	0,0021	0,0021	0,092	9,39	
pH(i)*DDP*τ	1	0,0021	0,0021	0,092	9,39	
Curvatura	1	1,6278	1,6278	0	7234,56	
Erro	2	0,0005	0,0002		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	17,8103			510,783	

$$R^2 = 99,986\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 100\%$$

Legenda: gl – Graus de Liberdade; SQ – Soma de Quadrado; QM – Quadrado Médio;

Figura II.1. Relação entre os valores observados e preditos para o pH(f).

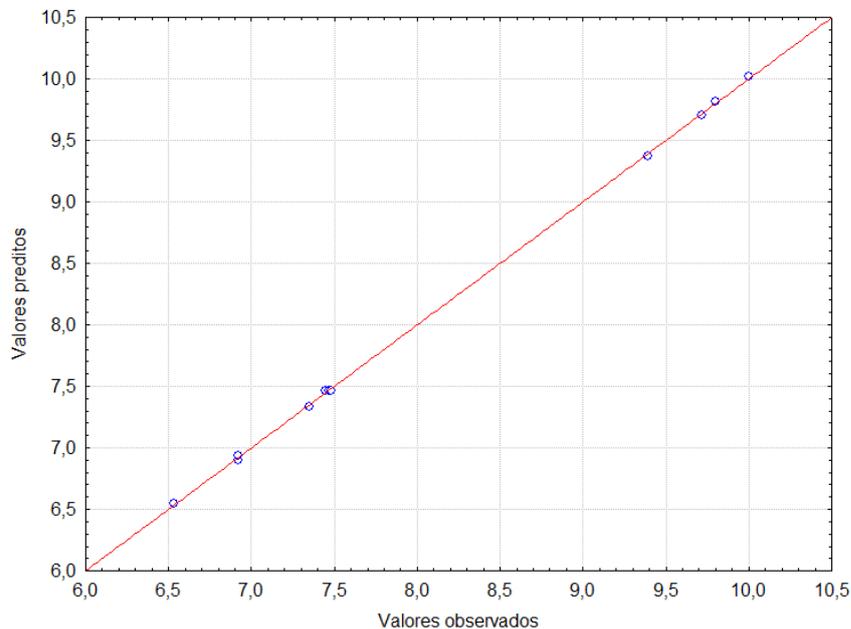


Tabela II.2. Tabela da ANOVA para a variável condutividade.

Fator	Gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	296033	37004	0,005	192,63	19,371
Linear	3	1723302	57434	0,003	298,98	
pH(i)	1	162518	162518	0,001	846,01	
τ / min	1	190	190	0,425	99	
DDP / Volts	1	9594	9594	0,019	49,94	
2 - Interações	1	113507	113507	0,005	196,96	
pH(i)*τ	1	86079	86079	0,002	448,1	
pH(i)*DDP	1	2759	2759	0,063	14,36	
τ*DDP	1	24669	24669	0,008	128,42	
3 - Interações	1	6901	6901	0,027	35,92	
pH(i)*DDP*τ	1	6901	6901	0,027	35,92	
Curvatura	1	3324	3324	0,053	17,3	
Erro	2	384	192		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	296417			9,944	

$$R^2 = 97,542\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 99,87\%$$

Figura II.2. Relação entre os valores observados e preditos para a condutividade.

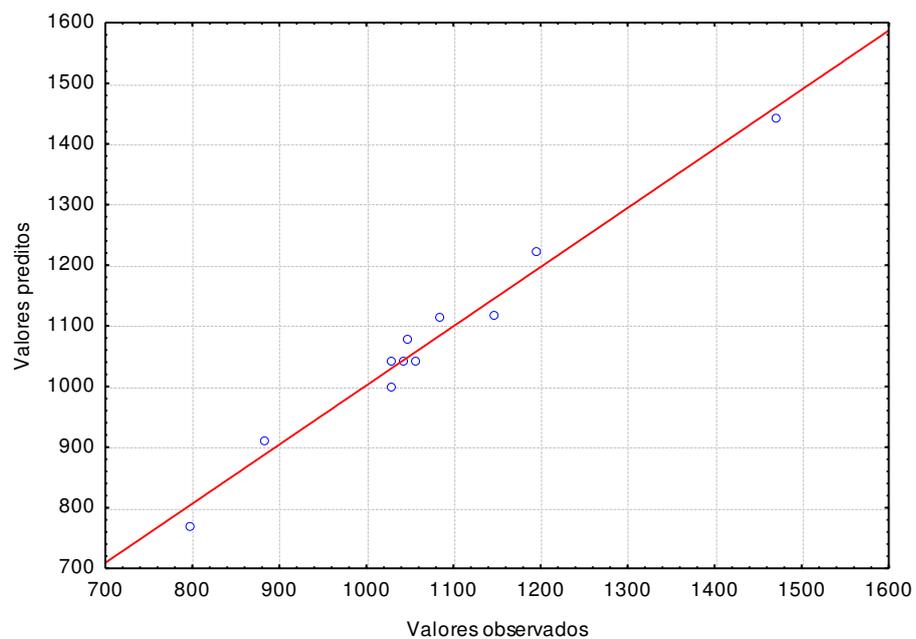


Tabela II.3. Tabela da ANOVA para a concentração de sólidos totais.

Fator	Gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	0,861	0,1076	0,001	1076,2	19,371
Linear	3	0,3476	0,1159	0,001	1158,51	
pH(i)	1	0,1881	0,1881	0,001	1880,99	
τ / min	1	0,1005	0,1005	0,001	1005,09	
DDP / Volts	1	0,0589	0,0589	0,002	589,45	
2 - Interações	1	0,0946	0,0946	0,003	315,33	
pH(i)*τ	1	0,0715	0,0715	0,001	715,37	
pH(i)*DDP	1	0,0089	0,0089	0,011	88,91	
τ*DDP	1	0,0142	0,0142	0,007	141,71	
3 - Interações	1	0,0012	0,0012	0,076	11,69	
pH(i)*DDP*τ	1	0,0012	0,0012	0,076	11,69	
Curvatura	1	0,4176	0,4176	0	4176,38	
Erro	2	0,0002	0,0001		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	0,861157			55,56	

$R^2 = 99,84\%$ e $R^2_{\text{máx}} = 99,98\%$

Figura II.3. Relação entre os valores observados e preditos para a CST.

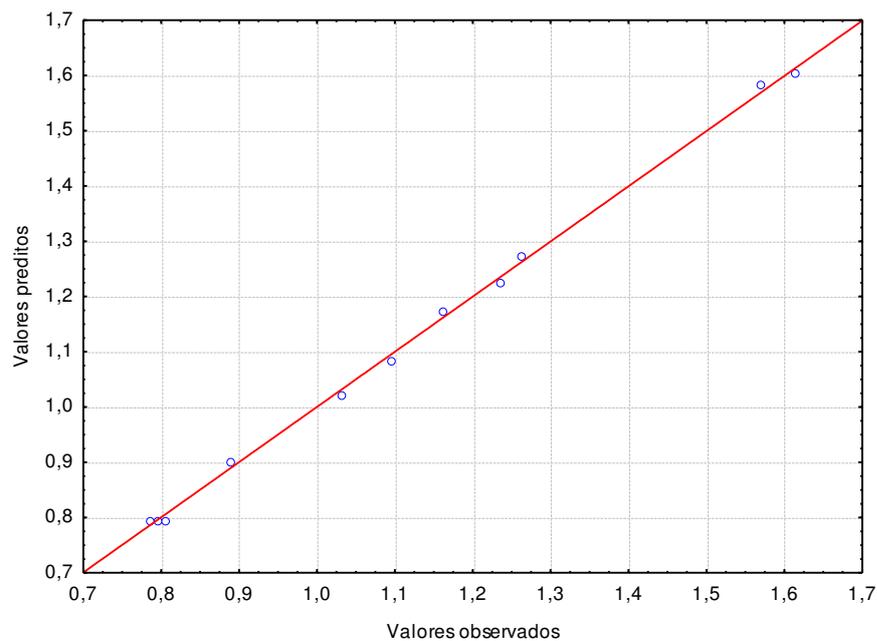


Tabela II.4. Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de turbidez.

Fator	gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	0,2334	0,0292	0	12504	19,371
Linear	3	0,1351	0,045	0	19301,5	
pH(i)	1	0,0004	0,0004	0,006	162,05	
τ / min	1	0,1233	0,1233	0	52824,1	
DDP / Volts	1	0,0115	0,0115	0	4918,34	
2 - Interações	1	0,0345	0,0345	0	4927,48	
pH(i)*τ	1	0,0029	0,0029	0,001	1254,05	
pH(i)*DDP	1	0,0055	0,0055	0	2340,05	
τ*DDP	1	0,0261	0,0261	0	11188,3	
3 - Interações	1	0,0449	0,0449	0	19221,5	
pH(i)*DDP*τ	1	0,019	0,019	0	19221,5	
Curvatura	1	0,019	0,019	0	8123,65	
Erro	2	0	0		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	0,2334			645,50	

$$R^2 = 80,783\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 100\%$$

Figura II.4. Relação entre os valores observados e preditos para a TRT.

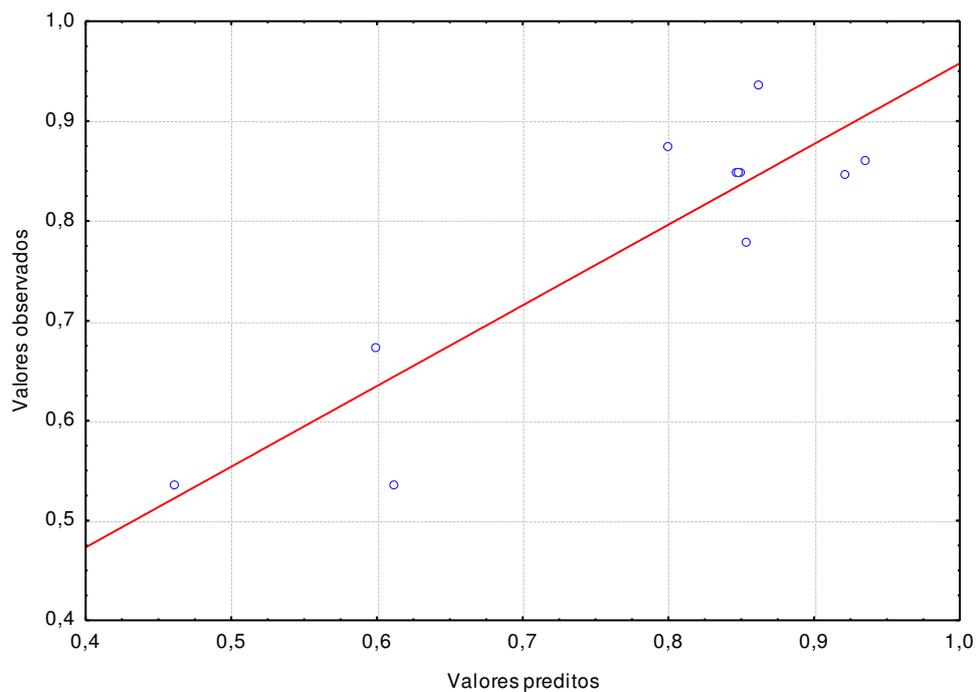


Tabela II.5. Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de óleos e graxas.

Fator	gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	0,1085	0,0136	0,027	35,96	19,371
Linear	3	0,0326	0,0109	0,034	28,82	
pH(i)	1	0,0251	0,0251	0,015	66,49	
τ / min	1	0,0074	0,0074	0,047	19,72	
DDP / Volts	1	0,0001	0,0001	0,661	0,26	
2 - Interações	1	0,0477	0,0477	0,023	42,22	
pH(i)*τ	1	0,0474	0,0474	0,008	125,7	
pH(i)*DDP	1	0	0	0,847	0,05	
τ*DDP	1	0,0003	0,0003	0,444	0,9	
3 - Interações	1	0,0087	0,0087	0,041	23,09	
pH(i)*DDP*τ	1	0,0087	0,0087	0,041	23,09	
Curvatura	1	0,0194	0,0194	0,019	51,45	
Erro	2	0,0008	0,0004		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	0,1093			1,85	

$$R^2 = 91,34\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 99,27\%$$

Figura II.5. Relação entre os valores observados e preditos para a TROG.

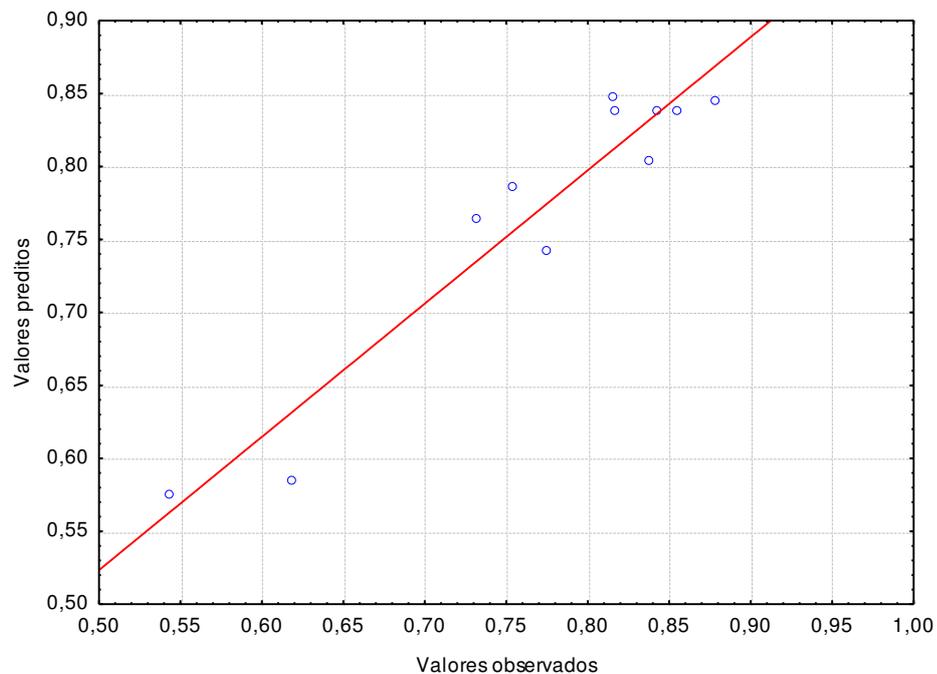


Tabela II.6. Tabela da ANOVA para a taxa de remoção de DQO.

Fator	gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	0,0953	0,0119	0,007	147,05	19,371
Linear	3	0,0383	0,0119	0,006	157,71	
pH(i)	1	0,0172	0,0172	0,005	212,41	
τ / min	1	0	0	0,862	0,04	
DDP / Volts	1	0,0211	0,0211	0,004	260,68	
2 - Interações	1	0,0187	0,0187	0,013	76,87	
pH(i)*τ	1	0,0045	0,0045	0,018	55,12	
pH(i)*DDP	1	0,0119	0,0119	0,007	147,35	
τ*DDP	1	0,0023	0,0023	0,034	28,12	
3 - Interações	1	0,038	0,038	0,002	468,52	
pH(i)*DDP*τ	1	0,038	0,038	0,002	468,52	
Curvatura	1	0,0003	0,0003	0,179	4,12	
Erro	2	0,0002	0,0001		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	0,0954			7,59	

$R^2 = 60,07\%$ e $R^2_{\text{máx}} = 99,79\%$

Figura II.6. Relação entre os valores observados e preditos para a TRDQO.

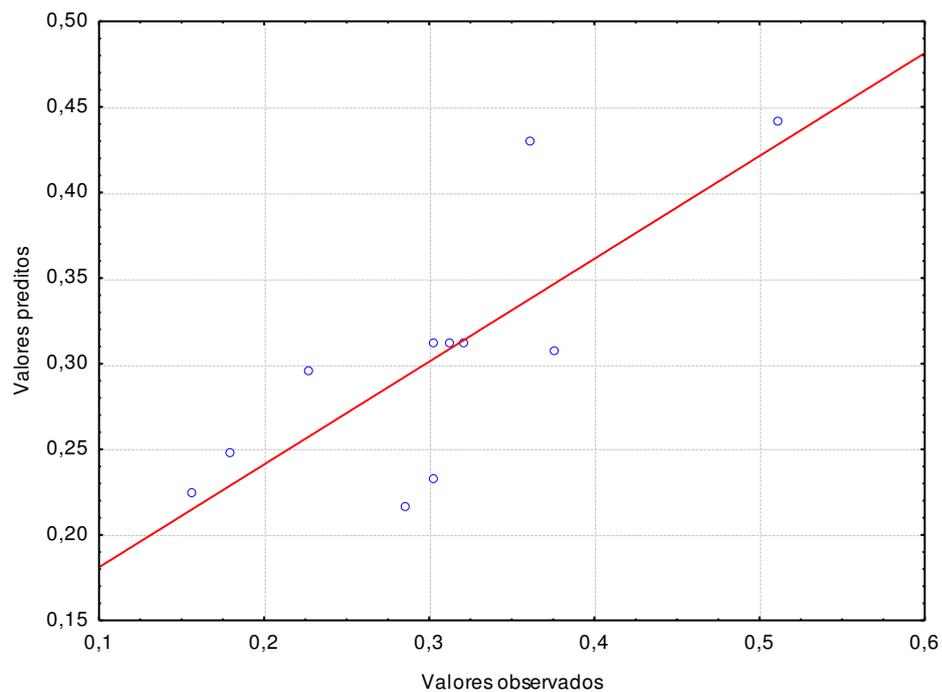


Tabela II.7. Tabela da ANOVA para a massa de eletrodo.

Fator	gl	SQ	QM	P	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	0,0778	0,0097	0,002	616,48	19,371
Linear	3	0,0733	0,0244	0,001	1548,4	
pH(i)	1	0,0067	0,0067	0,002	424,34	
τ / min	1	0,0024	0,0024	0,007	151,36	
DDP / Volts	1	0,0642	0,0642	0	4069,49	
2 - Interações	1	0,0005	0,0005	0,092	9,98	
pH(i)*τ	1	0,0002	0,0002	0,064	14,25	
pH(i)*DDP	1	0,0002	0,0002	0,089	9,82	
τ*DDP	1	0,0001	0,0001	0,136	5,86	
3 - Interações	1	0	0	0,962	0	
pH(i)*DDP*τ	1	0,0041	0,0041	0,962	0	
Curvatura	1	0,0041	0,0041	0,004	256,75	
Erro	2	0	0		F _{calc} /F _{tab}	
Total	10	0,0778			31,825	

$$R^2 = 99,959\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 100\%$$

Figura II.7. Relação entre os valores observados e preditos para a ME.

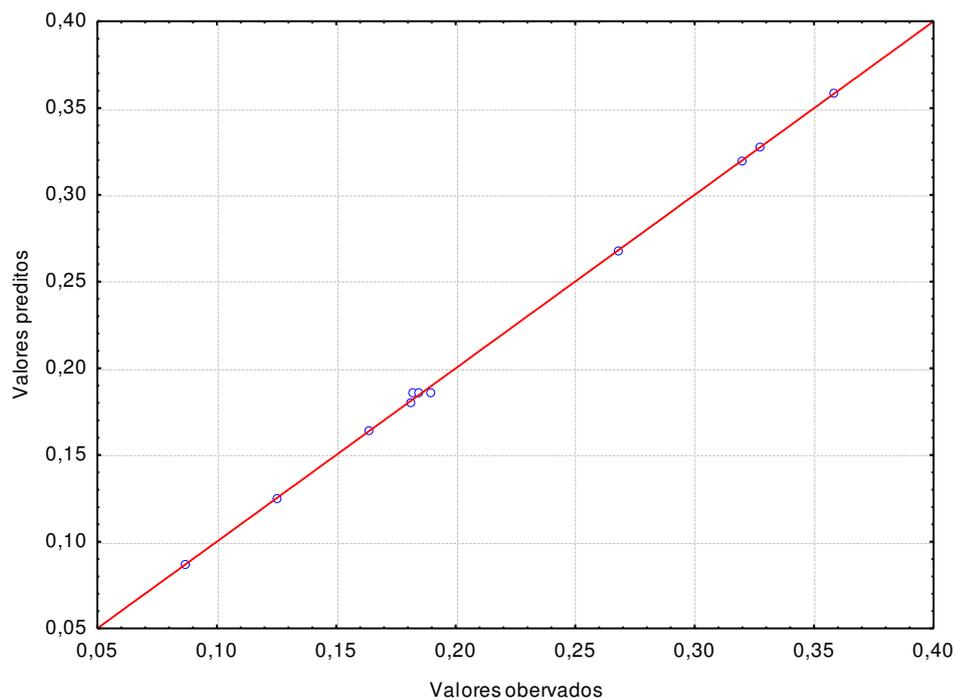


Tabela II.8. Tabela da ANOVA para o consumo energético.

Fator	gl	SQ	QM	p	F _{calc}	F _{tab}
Modelo	8	24,6085	3,0761	0	2387,17	19,371
Linear	3	21,9223	7,3074	0	5670,9	
pH(i)	1	0,5822	0,5822	0,002	451,84	
τ / min	1	4,3538	4,3538	0	3378,72	
DDP / Volts	1	16,9863	16,9863	0	13182,1	
2 - Interações	1	1,1778	1,1778	0,003	304,67	
pH(i)*τ	1	0,0001	0,0001	0,789	0,09	
pH(i)*DDP	1	0,0147	0,0147	0,077	11,44	
τ*DDP	1	1,1629	1,1629	0,001	902,46	
3 - Interações	1	0,0045	0,0045	0,203	3,48	
pH(i)*DDP*τ	1	0,0045	0,0045	0,203	3,48	
Curvatura	1	1,504	1,504	0,001	1167,19	
Erro	2	0,0026	0,0013			F _{calc} /F _{tab}
Total	10	24,6111				123,23

$$R^2 = 99,989\% \text{ e } R^2_{\text{máx}} = 99,99\%$$

Figura II.8. Relação entre os valores observados e preditos para o CE.

