



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



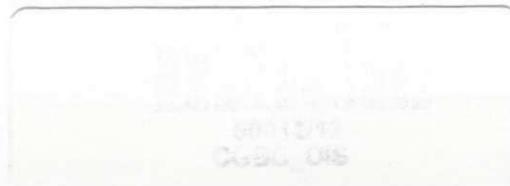
**TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO A
ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO**

Mestranda: Janaina Moreira de Meneses

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

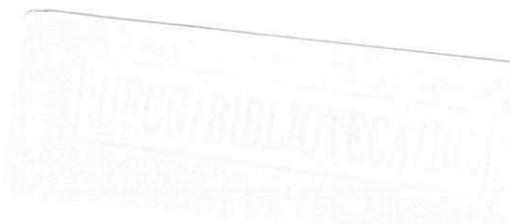
CAMPINA GRANDE-PB

Março - 2011



JANAINA MOREIRA DE MENESES

**TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
UTILIZANDO A ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO**



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

**Campina Grande
Março - 2011**





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M543t Meneses, Janaina Moreira de.

Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação / Janaina Moreira de Meneses. — Campina Grande, 2011.

71 f.: il. col.

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

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo.

1. Remoção de Poluentes. 2. Eletroquímica. 3. Efluente Líquido. 4. Biodiesel. I. Título.

CDU 504.064(043)

JANAINA MOREIRA DE MENESES

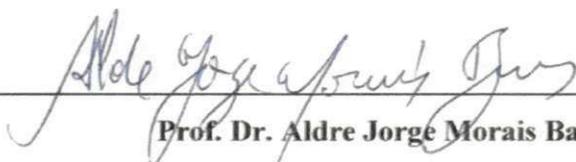
**TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
UTILIZANDO A ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO**

BANCA EXAMINADORA

Dissertação apresentada em 02 / 03 / 2011.



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
(Orientador - UAEQ/UFCG)



Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros
(Examinador Externo – UAT/UFCG)



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
(Examinador Interno – UAEQ/UFCG)

*“Embora não se possa voltar atrás e fazer um novo começo.
Qualquer um pode começar agora e fazer um novo final.”*

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades surgidas em minha vida, por iluminar meu caminho, por estar sempre presente e me ajudar a superar os obstáculos da vida.

A mamãe, por sempre me apoiar em todos os momentos de minha vida, e nunca me deixar desistir nas dificuldades. Meu maior exemplo de vida. Amor infinito desta e outras vidas.

Ao Ulisses pela paciência e apoio em todos os momentos, e por acalmar meu espírito quando tudo parece difícil de compreender, te amo.

Aos meus amigos do laboratório, Robelsa, Thalys, Moacir e Marconi pelos momentos de alegrias e tristezas compartilhados durante todo esse tempo de trabalho, com o apoio de vocês tudo ficou mais claro.

As vizinhas de laboratório e colegas Katya e Izabelle pela ajuda em todos os momentos.

A Mirella, minha grande amiga, pelas palavras amigas.

A Amanda e Acto, amigos pra vida toda, obrigada pelo carinho e companheirismo.

Ao professor Eudésio pelas dicas e sugestões muito bem vindas durante a realização deste trabalho.

A professora Ana Paula pelas correções no trabalho.

A funcionária Maricé por toda a ajuda e informações prestadas.

3.3 – Caracterização do Efluente.....	26
3.4 - Planejamento Experimental.....	26
3.4.1 – Análise estatística dos dados.....	27
3.4.2 - Equações Usadas nos Cálculos.....	28
3.5 - Procedimento Experimental para o Processo de Eletrocoagulação/flotação	29
3.6 - Análise Físico-Química do efluente tratado.....	29
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1 – Resultados da Caracterização do Efluente Bruto.....	31
4.2 – Resultados Obtidos para o Efluente Tratado.....	34
4.3 - Análise estatística para a taxa de remoção.....	40
4.3.1 – Análise Estatística dos Resultados do Planejamento Fatorial.....	41
4.3.1.1 - Taxa de remoção de Sólidos Totais.....	42
4.3.1.2 - Taxa de remoção de Turbidez.....	45
4.3.1.3 - Taxa de remoção de Óleos e Graxas.....	49
4.3.1.4 - Taxa de remoção de DQO.....	52
5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	56
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
APÊNDICE A.....	67
APÊNDICE B – Resultado do ensaio experimental.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos.....	5
Figura 2 - Hidrólise do Al em função do pH.....	15
Figura 3 - Desenho esquemático do equipamento de eletroflotação.....	24
Figura 4 - Fotografia do sistema de eletrocoagulação/flotação utilizado.....	25
Figura 5 - Aspecto inicial do efluente gerado durante a lavagem do biodiesel....	26
Figura 6 - Foto do efluente tratado pelo processo de eletrocoagulação/flotação.	34
Figura 7 – Visão em tempo real da espuma gerada durante o processo de eletrocoagulação/flotação.....	35
Figura 8 - Camada de bolhas formada durante o processo de eletrocoagulação/flotação.....	35
Figura 9 – Evolução do pH final versus pH inicial.....	36
Figura 10 – Efeito do tempo de retenção no consume de energia e de eletrodos	39
Figura 11 - Influência do pH inicial na remoção de DQO.....	40
Figura 12 - Sólidos totais em função do tipo de efluente.....	43
Figura 13 - Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de sólidos totais.....	44
Figura 14 - Superfícies de resposta da taxa de remoção de sólidos totais em função das variáveis independentes pH inicial e tempo de eletrólise.....	45
Figura 15 - Efeito do pH sobre a eficiência de remoção de turbidez no tratamento do efluente de industria de alimentos.....	46
Figura 16 - Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 95% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de turbidez.....	47
Figura 17 - Superfície de resposta para a taxa de remoção de turbidez em função das variáveis independentes, pH inicial e tempo.....	48
Figura 18 – Efeito do tempo de sobre a eficiência de remoção.....	49
Figura 19 - Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 90% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de óleos e graxas.....	51
Figura 20 – Superfície de resposta para a taxa de remoção de óleos e graxas em função das variáveis independentes pH inicial e tempo de eletrólise.....	51
Figura 21- Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 95% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de DQO.....	54

ABSTRACT

Earlier in the year 2010, 5% of biodiesel was added to diesel oil leading to an increase in domestic production of biofuels, however, this increase in production indicated a potential impact on water bodies, since large amounts of wastewater are generated in its production process due to the purification step, which uses water to remove impurities remaining in the biodiesel. The wastewater generated have high contents of oils and grease, chemical oxygen demand (COD) and an alkaline pH and, it is not in accordance with the values established by Resolution 357 of the National Environment Council (CONAMA) for effluent discharges. Hence, the main objective of this work was to use the electrocoagulation /flotation process to treat the wastewater generated during the production of biodiesel, performing a full factorial design 2^2 with the addition of central points. It was found that the effects of the factors, initial pH and electrolysis time had on the removal rate of turbidity, COD, total solids and oils and greases. With the results was verified that the test number 3 had the best result, achieving a removal rate of turbidity around 99%, removal of total solids in 55%, COD removal of 66% and removal of O&G of 99.34%. Moreover, the results showed that the electrocoagulation /flotation could be an alternative to conventional physical-chemical treatments, as it requires a lower power consumption, short treatment time, and no addition of chemicals coagulants.

Key-words: liquid wastewater, pollutant removal.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

É observado nestas três últimas décadas a crescente preocupação mundial com a sustentabilidade da humanidade e do planeta. A geração de energia, a produção de alimentos e a manutenção da qualidade da água, leva ao desafio do desenvolvimento de tecnologias que busquem o atendimento a essas necessidades minimizando ou rechaçando qualquer tipo de poluição ambiental.

Na procura por fontes de energias renováveis os biocombustíveis se destacam como opções viáveis para substituição aos combustíveis fósseis. No entanto, o processo produtivo o biodiesel gera ao final do seu processo volumes significativos de efluentes líquidos não tratados, e isto conduz a um possível impacto ao meio ambiente se este efluente for descartado sem tratamento nos corpos hídricos (GRANJEIRO, 2009).

O principal processo de produção do biodiesel é a transesterificação a partir de óleos vegetais, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (DANTAS, 2005). Após esta reação duas fases distintas de densidades diferentes são formadas onde a glicerina é removida por decantação e o produto (biodiesel) segue para a etapa de purificação. Esta etapa do processo é necessária para que se retirem os resíduos do produto de forma que não venha a danificar os motores onde o combustível será utilizado bem como atender as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Dentre os processos de purificação a lavagem úmida é a mais utilizada pelas indústrias por ser a mais eficiente na eliminação das impurezas, no entanto, gera um grande volume de efluentes devido à necessidade de utilizar muita água para se retirar essas impurezas do biodiesel.

Desta forma, o efluente oriundo das águas de lavagem contém basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes, que acabam sendo descartados sem nenhum tipo de tratamento, gerando um grande impacto ambiental. Em geral este efluente apresenta alta taxa de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e grande quantidade de óleos e graxas, se tornando portanto, inapto a ser descartado em qualquer corpo hídrico (DE BONI et al., 2007).

Segundo a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (ANP, 2010). Logo, a partir desta estimativa de produção e conforme alguns pesquisadores (DE BONI et al., 2007), de que para cada litro de biodiesel produzido são necessários no mínimo 3 litros de água, verifica-se a grande quantidade de água que será utilizada nas usinas de biodiesel em todo o Brasil. Portanto, é clara a importância de um tratamento adequado para este efluente gerado, de modo que possa atender aos padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pela resolução CONAMA nº357 de 15 de Março de 2005, diminuindo o impacto ambiental gerado neste processo produtivo.

Muitos dos processos utilizados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polímeros e sais de ferro e de alumínio. Os métodos baseados no princípio de coagulação são os mais comumente utilizados, devido a sua ampla escala de atuação e, geralmente, menores custos operacionais (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Alguns pesquisadores estão investindo em tratamentos envolvendo reatores eletroquímicos na descontaminação de diversos tipos de efluentes. Esse processo consiste na eletrocoagulação/flotação, um método simples e eficiente que tem sido testado com sucesso no tratamento de água (CHEN et al. 2008), efluentes têxteis (DANESHVAR et al., 2007; KOBYA et al., 2003), efluentes da indústria petroquímica (ALEGRE e DEGALDILLO, 1995; WIMMER, 2007) e efluente sanitário (SINOTI e SOUZA, 2005; WIENDL e BEZERRIL, 1985; GIORDANO E FILHO, 2000).

O processo de eletrocoagulação/flotação envolve a aplicação de corrente elétrica em eletrodos de sacrifício, como por exemplo, o alumínio, dentro de um reator onde a corrente gera o agente coagulante e bolhas de gás. Além disto, esta é uma técnica que envolve a adição eletrolítica de íons metálicos coagulantes (Al^{3+}) diretamente dos eletrodos de sacrifício (SIVACUMAR e EMANJOMEH, 2009). O cátion gerado é hidrolisado e forma o agente coagulante ($Al(OH)_3$), principal responsável pela remoção dos contaminantes. Este processo é caracterizado por uma rápida remoção de poluentes, tamanho compacto de equipamento, simplicidade de operação e baixo custo (CHEN et al., 2000).

Conseqüentemente espera-se que a eletrocoagulação/flotação seja uma forma de tratamento do efluente do biodiesel visto que, grande parte dos trabalhos publicados sobre o biodiesel está relacionada ao seu processo de produção (DANTAS, 2005; GERPEN,

2005; SILVA e FREITAS 2008; DABDOUB et al., 2009). No Brasil o trabalho de DE BONI et al. (2007) é a única publicação existente sobre o tratamento deste efluente, onde neste artigo os autores discorre sobre o tratamento físico-químico do efluente do biodiesel. No meio científico internacional apenas o trabalho de CHAVALPARIT e ONGWADEE (2009) relata sobre o tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação.

Desta forma, o presente trabalho visa tratar o efluente gerado na produção do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação, avaliando a influência dos fatores pH inicial do efluente e tempo de eletrólise, sobre a taxa de remoção de poluentes, operando em um reator de batelada onde são utilizados eletrodos de alumínio. Com o desenvolvimento desta pesquisa, espera-se contribuir com mais uma referência em estudo e pesquisa na área de tratamento de efluentes líquido.

1.1 – Objetivos

1.1.1 – Geral

Tratar o efluente gerado na produção de biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação e verificar a remoção de: turbidez, sólidos totais, óleos e graxas e demanda química de oxigênio - DQO.

1.1.2 – Específicos

- Caracterizar o efluente líquido obtido na produção de biodiesel por meio de análises físico-químicas (pH, condutividade, cor, turbidez, sólidos totais, óleos e graxas e demanda química de oxigênio);
- Verificar a influência dos fatores (pH inicial e tempo de tratamento) sobre as variáveis respostas remoção de turbidez, sólidos totais, DQO e óleos e graxas;
- Verificar o consumo energético, a quantidade de massa de eletrodo perdida no processo de eletrocoagulação e o pH do efluente após o tratamento.
- Verificar as características físico-químicas do efluente tratado (pH, cor, turbidez, sólidos totais, óleos e graxas e demanda química de oxigênio) para os ensaios experimentais realizados;

CAPÍTULO 2

2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Processo de Produção do Biodiesel

Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel é definido como um “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. O Biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Pode ser usado em um motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação, é biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (DANTAS, 2005).

O processo químico comumente empregado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação (Figura 1), na qual um óleo vegetal triglicéridico, como por exemplo, óleo de algodão, reage com um álcool na presença de um catalisador sendo usualmente alcalino, para formar, majoritariamente ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina (DE BONI et. al., 2007).

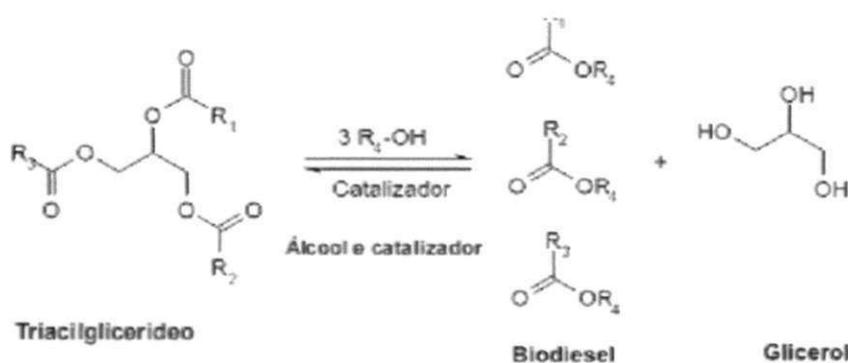


Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Fonte: SUAREZ et al. (2007) *apud* GRANJEIRO (2009).

Dado o caráter reversível da reação de transesterificação, faz-se necessário utilizar um dos reagentes em excesso (álcool) para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos (FUKUDA et. al., 2001).

Após a reação de transesterificação, na etapa de decantação, teoricamente a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol, porém os produtos da reação, éster metílico de ácido graxo, encontram-se contaminados com subproduto da reação. Estes compostos podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água (FACCINI, 2008).

Os resíduos e impurezas deixadas no biodiesel bruto após a reação são perigosos para qualquer sistema de combustão e deve ser removido. A vida útil de um motor pode ser reduzida devido a altos níveis de impurezas, visto que o grau de pureza do biodiesel tem efeito significativo nas suas propriedades combustíveis (DABDOUB et. al., 2009).

Na Tabela 1 estão apresentados os efeitos que cada impureza causa nos motores.

Tabela 1 - Efeitos das impurezas do biodiesel sobre os motores

Impureza	Efeito
Ácidos Graxos Livre (AGL)	Corrosão Baixa estabilidade de oxidação
Água	Hidrólise (formação de AGL) Corrosão Desenvolvimento bacteriológico (entupimento de filtro)
Metanol	Baixos valores de densidade e viscosidade Baixo ponto de flash (problemas de transporte, armazenagem e de uso) Corrosão de peças de Al e Zn
Glicerídeos	Alta viscosidade Depósito nos injetores (resíduo de carbono) Cristalização
Metais (sabões, catalisadores)	Depósito nos injetores (resíduo de carbono) Entupimento nos filtros (cinzas sulfatadas) Enfraquecimento do motor
Glicerina	Problemas de fixação Aumento dos aldeídos e emissão de acroléina

Fonte: SKELTON e BERRIOSA (2008)

Para a remoção destas impurezas é necessário efetuar a purificação do biodiesel. Segundo Skelton e Berriosa (2008), há usualmente dois métodos aceitos para purificar biodiesel: a lavagem úmida e seca. A lavagem úmida é o método mais tradicional e largamente utilizado para remover o excesso de contaminante e o resíduo químico produzido proveniente do biodiesel. Faccio (2005) descreve que no processo de lavagem são retiradas as seguintes impurezas: catalisador, excesso de álcool utilizado na reação, glicerina livre residual, sais de ácidos graxo e tri-, di- e monoglicerídeos.

Enquanto, tem-se provado que é possível encontrar as especificações desejadas utilizando a lavagem com água, este processo trás algumas desvantagens como o aumento

no custo e o tempo de produção, além do alto efluente líquido que é gerado. No entanto, desde que a glicerina e o metanol são altamente solúveis em água, o processo de lavagem com água é o mais eficiente na remoção dos contaminantes e, até recentemente o método mais comum de purificação (SKELTON e BERRIOSA, 2008).

De Boni et. al. (2007) relatam que em um processo tradicional de lavagem são necessários cerca de 3 litros de água para cada litro de biodiesel. Os autores descreveram a lavagem do biodiesel da seguinte forma: após a adição de água no tanque de lavagem onde está o biodiesel, agita-se para que ocorra a interação dos dois líquidos e para que a água possa “extrair” o que não foi reagido. Alguns minutos após a agitação já se observa uma separação das fases, devido à imiscibilidade entre a solução aquosa e o óleo, a solução da primeira lavagem apresenta-se esbranquiçada (turva). Esta aparência da solução vai desaparecendo gradualmente com lavagens posteriores, assim, caso a solução esteja saindo límpida é sinal de que a lavagem está completa. Caso contrário, se continuar a sair esbranquiçada, é sinal de que o produto precisa continuar sendo lavado até que a água venha a sair límpida.

A Tabela 2 apresenta uma análise realizada por Chavalparit e Ongwandee (2009). Nesta tabela, verifica-se que as águas residuais resultantes do processo de lavagem do biodiesel apresentam-se inaptas a ser despejada em qualquer corpo hídrico devido a elevada quantidade de poluentes, surgindo assim, a necessidade de um possível tratamento deste efluente de modo a se obter efluente tratado com características dentro dos padrões de emissão de efluente presente na resolução CONAMA nº357 de 15 de Março de 2005.

Tabela 2 - Resultados da análise da água de lavagem sem tratamento.

Parâmetro	Resultado
Óleos e Graxas	6.020 mg/L
DQO	30.980 mg/L
Sólidos Suspensos	340 mg/L
Glicerol	1.360 mg/L
pH	8,9 – 10
Metanol	10.667 mg/L

Fonte: Chavalparit e Ongwandee (2009)

2.2 – A Eletrocoagulação/flotação

Devido a crescente preocupação com o meio ambiente e as restrições no lançamento de efluentes industriais, é observado que nestas duas últimas décadas ocorreu um grande aumento no número de trabalhos publicados área de tratamentos de efluente utilizando a eletroquímica. Alguns pesquisadores como Kobya, Holt, Mollah, Chen e Wiendl estão investindo em tratamentos de efluentes utilizando reatores eletroquímicos. Este tipo de tratamento consiste na eletrocoagulação/flotação onde um reator eletroquímico é o centro das reações de coagulação.

2.2.1 - Breve Histórico do Uso de Tratamentos Eletroquímicos

A primeira menção do uso de eletrólise para o tratamento de efluentes líquidos data de 1887, quando Eugene Hermite patenteou um processo de tratamento. Este 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. No catodo, o hidróxido de magnésio produzido pela eletrólise funcionava como agente floculante. As instalações do processo Hermite, construídas na Inglaterra e França durante a década de 1890, foram posteriormente desativadas por serem consideradas economicamente inviáveis (MARSON, 1965 *apud* ANGELIS et al., 1998). Segundo Cerqueira (2006), os processos eletrolíticos foram sendo gradativamente substituídos pelos processos biológicos devido às restrições de energia inerentes à época, e ao crescente desenvolvimento dos processos de tratamento biológico dos efluentes.

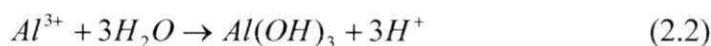
Na segunda metade do século 20, os Estados Unidos e a URSS (União das Repúblicas Socialistas Soviéticas) realizaram extensas pesquisas acumulando assim uma quantidade abundante de conhecimento. Com a preocupação sempre crescente para preservação de fontes de água potável e normas ambientais cada vez mais rigorosas a respeito da descarga de efluentes, as tecnologias eletroquímicas ganharam novamente sua importância no mundo durante as décadas passadas (CHEN, 2004) e atualmente devido à sua comprovada capacidade para remover de forma eficaz uma variedade extremamente ampla de poluentes, juntamente com a sua simplicidade de confecção e operação, a eletroflotação está sendo examinada como uma tecnologia de tratamento localizado e de baixo custo (HOLT et. al, 2005).

cargas eletrostáticas em sólidos em suspensão para facilitar a aglomeração ou coagulação, que resulta na separação da fase aquosa (MOLLAH, 2001).

Neste processo, o reator de eletrocoagulação possui eletrodos de sacrifício, de material como o alumínio, por exemplo. A partir de um potencial elétrico aplicado, os íons Al^{3+} são gerados na área anódica da célula. O alumínio metálico é oxidado de acordo com a reação 2.1.



O cátion gerado na etapa anódica é hidrolisado e forma o agente coagulante ($Al(OH)_3$), que é o maior responsável por remover as impurezas do efluente. As reações de hidrólise do alumínio ocorrem de acordo com as reações 2.2 e 2.3 (CRESPILO e REZENDE, 2004):

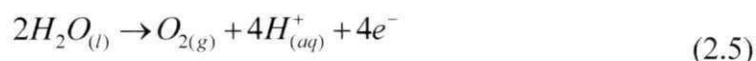


Além da formação do agente coagulante, a eletrocoagulação gera micro bolhas de gases que são responsáveis pela flotação de óleos, graxas e outros compostos particulados (CHEN, 2000) como apresentados nas Reações 2.4 e 2.5 (MOLLAH, 2004):

Evolução de hidrogênio em reações catódicas:



Evolução do oxigênio no processo anódico:



Quando a solução contém compostos com íons cloretos, como por exemplo, o NaCl, ocorre a produção eletroquímica do gás cloro no ânodo, de acordo com a Reação 2.6 (LEITE, 2008).



Esse fato pode ser considerado como uma grande vantagem da eletrocoagulação, uma vez os processos de geração de cloro podem ser otimizados para participar da desinfecção da água, como também eliminar odores indesejáveis. Em contraposição, deve-se ressaltar a importância do monitoramento da formação dos organoclorados, que são compostos altamente tóxicos aos seres vivos e podem ser formados nas condições citadas (CRESPILO et al., 2004).

Mollah et al. (2001) descreve o processo de eletrocoagulação envolvendo três sucessivas etapas: (a) formação dos coagulantes pela oxidação eletrolítica do alumínio

de sacrifício; (b) desestabilização dos contaminantes, suspensão da partícula e quebra da emulsão; (c) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos. O mecanismo de desestabilização de contaminantes, suspensão da partícula e quebra da emulsão são descritos, em passos gerais a seguir:

1. Compressão da dupla camada difusa ao redor das espécies carregadas, a qual é alcançada pela interação dos íons gerados pela dissolução dos eletrodos de sacrifício, devido a passagem de corrente através da solução;
2. Neutralização da carga das espécies iônicas presentes no efluente, que é causada pelos íons opostos, produzidos pela dissolução eletroquímica dos eletrodos de sacrifício. Estes íons opostos reduzem suficientemente a repulsão eletrostática intraparticular que as forças de atração de Van der Waals produzem, causando então a coagulação. O processo resulta numa rede de carga nula;
3. Formação do floco, e o floco formado como resultado da coagulação gera uma camada de espuma que atrapalha e impede a passagem de partículas coloidais que ainda não tenham sido complexadas.

Além disso, as reações físico-químicas a seguir podem tomar lugar na célula de electrocoagulação (MOLLAH et al., 2004):

- Redução catódica das impurezas presentes no efluente;
- Descarga e coagulação das partículas coloidais;
- Migração eletroforética dos íons na solução;
- Eletroflotação das partículas coaguladas pelas bolhas de O_2 e H_2 produzidas nos eletrodos;
- Redução dos íons metálicos no cátodo;
- Outros processos químicos e eletroquímicos.

O processo de electrocoagulação está intrinsecamente associado com a eletroflotação desde que bolhas de hidrogênio e oxigênio são produzidas no anodo e no cátodo, respectivamente. O sucesso do processo da electrocoagulação, e a importância da eletroflotação são determinados pelo tamanho das bolhas assim como a mistura adequada das bolhas com o efluente. Acredita-se que pequenas bolhas fornecem mais área de

superfície para o contato das partículas no meio aquoso, resultando numa melhor eficiência de separação no processo de eletroflotação (CHEN et al., 2000).

2.2.3 - Parâmetros Associados à Eletrocoagulação/flotação

Vários fatores podem influenciar as reações de eletrólise e, conseqüentemente, o resultado obtido no tratamento de um resíduo líquido. Alguns parâmetros devem ser avaliados na especificação de um projeto, tais como, o tipo de efluente a ser tratado, substâncias poluidoras presentes e suas concentrações, material dos eletrodos, corrente elétrica, tensão dos eletrodos, distância entre os eletrodos, condutividade do eletrólito, faixa de pH do meio, tempo e temperatura de reação, entre outros (SILVA, 2005).

2.2.3.1. Desgaste dos Eletrodos e Consumo de Energia

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no anodo e no cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que por sua vez, dependem da ddp aplicada. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Desta forma, a eletrocoagulação está diretamente relacionada ao desgaste do eletrodo no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de alumínio em solução está intimamente relacionada à carga, que por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro no processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional à quantidade de alumínio carregado gerado em solução. A massa do eletrodo consumida (m_{el}) ou massa de eletrodo teórico (ΔM_{teo}), em gramas, durante a eletroflotação, pode ser calculada pela equação (2.8) conforme Crespilho e Rezende (2004):

$$\Delta M_{teo} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (2.8)$$

Onde: i é a corrente (A); t é o tempo de aplicação da corrente (s); M é a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g/mol); n , é o numero de elétrons envolvidos na

2.2.3.5. Efeito do pH

O efeito do pH na eletrocoagulação é refletido pela eficiência de corrente assim como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. É, geralmente encontrado, que a eficiência de corrente são maiores tanto em condições ácidas ou alcalinas do que em condições neutras quando se usam eletrodos de alumínio. O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes, onde a melhor remoção do poluente foi encontrada em pH próximo de 7 quando se usou eletrodos de alumínio (CHEN, 2004).

O pH efluente após a eletrocoagulação pode aumentar para efluente ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. Esta é uma das vantagens deste processo, a eletroflotação pode atuar como um neutralizador de pH (CHEN et al., 2000). O aumento do pH em condições ácidas é atribuído a evolução do hidrogênio no catodo, conforme a reação 2.4 (VIK et al. 1984 *apud* CHEN, 2004). Além disto, a formação do Al(OH)_3 próximo ao anodo pode liberar H^+ levando à uma diminuição do pH (equação 2.2).

O alumínio eletrogerado pode formar hidroxí-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH. O diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, assumindo apenas espécies monoméricas, pode ser observado na Figura 2.

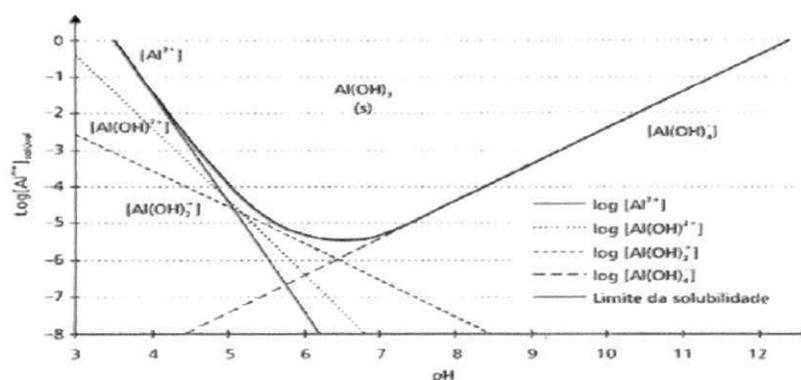


Figura 2 - Hidrólise do Al em função do pH.
Fonte: CRESPILO e REZENDE (2004).

2.2.4 – Vantagens e Limitações da eletrocoagulação

Segundo Silva (2005) o processo eletrolítico de tratamento de efluentes é considerado uma tecnologia limpa em função dos seguintes parâmetros:

- A tendência de diminuir a adição de produtos químicos no tratamento;

- Contribui como alternativa aos sistemas físico-químicos tradicionais ao complementar sua capacidade e a eficiência de tratamento;
- Emprega reações de oxiredução que aumentam o potencial de tratamento de compostos recalcitrantes;
- Podem operar em jornadas intermitentes em regime contínuo ou em bateladas;
- Ocupa pequena área útil, principalmente, se for comparado com sistemas de tratamento biológico.

Crespilho e Rezende (2004) apresentaram algumas vantagens relacionadas ao uso da eletroflotação no tratamento de efluentes:

- Requer equipamento simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial podem ser monitorados de maneira automatizada;
- Há controle maior do agente coagulante, em comparação com os processos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser removidos por filtração;
- Remove partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente, por flotação;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de acessórios secundários, o que requer menos manutenção;
- Essa técnica pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel solar seja acoplado à unidade.

E conforme Mollah (2001) pode-se citar algumas desvantagens deste processo:

- Os “eletrodos de sacrifício” dissolvidos no efluente são resultados da oxidação e precisam ser trocados regularmente;
- O uso de energia elétrica pode ser oneroso em alguns lugares;

- Um filme impermeável de óxido pode ser formado no catodo levando a uma perda de eficiência da unidade de EF;
- Uma alta condutividade do efluente é requerida;
- Hidróxidos gelatinosos podem tender a solubilizar em alguns casos.

2.3 – Estudos do Processo de Eletrocoagulação/eletroflotação

Crespilho et al. (2004) desenvolveram um reator eletroquímico para a eletroflotação em escala laboratorial para o tratamento do efluente da indústria de coco que possui altas quantidades de óleos e graxas. O reator possuía um volume total de 3L e era constituído de 5 eletrodos de alumínio. O potencial aplicado foi fixo em 3V para todos os ensaios e o pH inicial do efluente foi variado para avaliar a influência deste parâmetro no processo. Partiu-se do efluente bruto pH 4,92 (ETE1), em seguida aumentou o pH para 5,31 (ETE2) e 6,75 (ETE4). Também foi realizado um experimento com variação da polaridade para comparar com os resultados com os ensaios sem inversão da polaridade, para isto ajustou o pH para 5,35 (ETE3). Os autores observaram que:

- Ocorreu um aumento do pH após o tratamento do efluente, sendo que o efluente tratado com a inversão da polaridade (ETE3) obteve um aumento mais significativo (pH 7,36) quando comparado com os demais ensaios;
- A inversão da polaridade aumenta a vida útil dos eletrodos e a eficiência de remoção dos poluentes;
- O teor de alumínio residual nos ensaios ETE1, ETE2 e ETE3 ficou abaixo de 0,5mg/l, já para o ETE4 essa concentração foi maior (7,1mg/L) devido ao alto pH final de 9,02;
- A turbidez foi reduzida em cerca de 93% em relação ao efluente bruto e com o auxílio das microbolhas geradas no processo, a flotação das partículas foi mais rápida e mais eficiente removendo em média 96,3% dos óleos e graxas presentes no efluente bruto;
- A eficiência de remoção de contaminantes foi maior para a eletroflotação sem a inversão da polaridade.

Cerqueira (2006) estudou a aplicação do processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes de uma indústria têxtil que possuía alta DQO (1.226 a 2.353mg O₂/L) e um

alto valor de pH (10 a 11,4). Os experimentos foram realizados em um reator de batelada com capacidade de 1 litro utilizando eletrodos de ferro e alumínio. As dimensões dos eletrodos foram 10cm de altura, 5cm de largura e espessura de 1,5mm. Neste trabalho os efeitos dos seguintes parâmetros foram avaliados: tipo de material do eletrodo (ferro e alumínio), variação de pH, distância entre os eletrodos, potencial aplicado e tempo de tratamento. Neste trabalho o autor concluiu que:

- Ao aumentar a intensidade de corrente de 0,4A para 0,6A, houve um aumento da eficiência de remoção de poluentes;
- A eficiência da remoção do contaminante é dependente do pH inicial, da condutividade e da concentração do eletrólito, da densidade da corrente aplicada e da concentração da carga orgânica;
- Os melhores resultados de eficiência de remoção de poluentes usando eletrodo de alumínio foram DQO 70%, cor 81% e turbidez 93%, nas seguintes condições: intensidade de corrente de 3 A, tempo de 10 minutos, distância entre eletrodos de 0,5 cm e pH inicial 5. E, no eletrodo de ferro: DQO 61%, cor 95% e turbidez 96%, com intensidade de corrente de 5 A, tempo de 10 minutos, distância entre eletrodos de 0,5 cm e pH inicial 7;
- Os resultados mostraram a eficiência do processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Além disso, considerando que a (EF) gera o agente coagulante que, por sua vez, formará os flocos do material particulado e ao mesmo tempo realiza a flotação do resíduo gerado, esse processo mostra-se bastante interessante do ponto de vista de simplicidade de automação e relativo baixo custo.

Wimmer (2007) avaliou a eficácia do tratamento eletroquímico ao tratar o efluente de uma indústria petroquímica. Para isto o autor realizou ensaios de coagulação química (Jar Test) de forma a se ter um noção aproximada do pH em que ocorre a coagulação e a dosagem necessária de coagulante. Para o tratamento eletrolítico foi utilizado um reator retangular de acrílico com capacidade de 2 litros e eletrodos de alumínio. Os parâmetros investigados neste trabalho foram: temperatura, pH inicial, potencial aplicado, tempo de eletrólise, distância entre as placas, numero de eletrodos, eletrodos novos e usados. De acordo com os ensaios realizados o autor chegou às seguintes conclusões:

- O processo eletrolítico mostrou ser uma alternativa tecnicamente viável ao tratamento de efluentes petroquímicos em termos de remoção de DQO, tendo sido obtidas eficiências de remoção 2 vezes maior em relação à coagulação química feita no laboratório (Jar Test);
- A maior remoção de DQO foi no pH inicial de 5,5 na eletrocoagulação, enquanto que na coagulação química a maior remoção foi no pH 7,1. Essa diferença de resultados pode ser explicada pelo fato de que na coagulação química o pH ficar constante durante o processo, enquanto que na eletrocoagulação o pH varia de acordo com o tempo de eletrólise;
- O potencial aplicado é um fator importante. Ao comparar os testes preliminares com os finais, observou que este variou de acordo com a amostra em questão. Assim, diferentes valores de potencial são necessários de acordo com as espécies presentes no efluente, sendo importante no que diz respeito ao consumo de energia e, conseqüentemente, ao custo de operação;
- No que diz respeito aos resultados obtidos devido ao aumento da distância entre os eletrodos, foi observado um incremento na eficiência de remoção da DQO com o aumento da distância. Obteve-se uma maior remoção para uma distância entre eletrodos de 2,0 cm.

Chavalparit e Ongwandee (2009) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimizar o processo de eletrocoagulação no tratamento do efluente do biodiesel. Para isto os autores utilizaram um reator em batelada de 1,2 litros com anodo de alumínio e catodo de grafite separados por uma distância de 1,5cm. Foram investigados os efeitos do pH inicial do efluente, voltagem e tempo de reação no processo de eletroflotação sobre a remoção de DQO, óleos e graxas e sólidos suspensos. Como forma de avaliação destes parâmetros os autores usaram um planejamento experimental de Blocos de Behnken para três fatores, envolvendo três blocos, onde em cada bloco dois fatores foram variados nas quatro possíveis combinações dos valores altos e baixos. Os valores dos parâmetros estudados foram: para o pH, 4, 6 e 9; o potencial foi de 10, 20 e 30 volts; e o tempo de tratamento de 10, 25 e 40 minutos. A partir dos resultados os autores concluíram que:

- O processo de eletrocoagulação usando anodo de alumínio e catodo de grafite é eficaz na redução de óleos e graxas e sólidos suspensos em mais de 95%;

- A remoção de DQO alcançada foi de 55% devido a pouca remoção significativa de glicerina e metanol;
- Todos os resultados mostraram que os efeitos de todos os termos sobre a remoção de DQO, óleos e graxas, e sólidos suspensos são estatisticamente significantes;
- A otimização do modelo fornece condições ótimas em um pH inicial de 6,06, voltagem aplicada de 18,2V e 23,5 minutos de tratamento.

2.4 – Comparação Entre o Processo de Eletrocoagulação e Outros Processos de Tratamento de Efluentes

2.4.1 - Coagulação Química e Floculação

Coagulação envolve a redução de carga da superfície e a formação de complexos hidróxilados. A coagulação é essencialmente instantânea, o tempo requerido é o tempo necessário para a dispersão do coagulante químico no meio do líquido. A função da coagulação química do efluente pode ser a remoção de sólidos suspensos pela desestabilização de colóides para aumentar a velocidade de sedimentação do material sedimentável, ou remoção de compostos inorgânicos solúveis, como o fósforo, pela precipitação química ou adsorção no floco químico. O propósito da floculação é o de aumentar as colisões dos sólidos coagulados para que estes se aglomerem para formar sólidos sedimentados ou filtráveis. Isto é efetuado pela introdução de gradientes de velocidade do líquido coagulado. Já os polieletrólitos, ou polímeros, são usados em plantas de tratamento de efluentes avançados como coagulantes primários, ou seja, um floculante auxiliar (CULP, 1971).

Na visão de Nunes (2004) citado por Silva (2005), o tratamento físico-químico por coagulação-floculação pouco difere dos sistemas tradicionais empregados no tratamento de água bruta para abastecimento público, e sua concepção básica consiste em transformar em flocos, impurezas em estado coloidal, suspensões, etc. e, posteriormente removê-los em decantadores. Para obter a floculação, lançam-se mão de coagulantes químicos, como os sais de alumínio e ferro, que reagem com a alcalinidade contida ou adicionada nas águas residuárias, formando hidróxidos que desestabilizam colóides, partículas em suspensão, etc. pela redução do seu potencial zeta a valores próximos de zero, denominado isoelétrico (SILVA, 2005).

2.4.2 - Eletroflotação

Segundo Bande et al. (2008), citados por Leite (2008), a eletroflotação é um processo onde ocorre a flotação de poluentes para a superfície de um fluido a partir da produção eletrolítica de pequenas bolhas. As reações eletroquímicas que ocorrem no processo resultam na geração de bolhas de hidrogênio no cátodo e oxigênio no anodo. Este processo depende da geração eletroquímica de hidrogênio e oxigênio durante a eletrólise da água. Durante o processo, as bolhas de gás geradas entram em contato com as gotículas de óleo que se adere a estas, sendo transportadas para a superfície, onde ocorre a remoção do óleo.

Grafite e óxido de chumbo estão entre os anodos insolúveis que são mais comumente usados na eletroflotação. Eles são baratos e facilmente disponíveis, mas ambos mostram alta evolução de O_2 e baixa durabilidade. PbO_2 também são usados como anodos, mas existe a possibilidade da geração de Pb^{2+} que é altamente tóxico, levando a uma severa poluição secundária. Outros eletrodos bem conhecidos na eletroflotação são do tipo TiO_2 - RuO_2 , DSA - anodos dimensionalmente estáveis (CHEN, 2002).

2.4.3 – Eletrooxidação

No processo eletroquímico, os poluentes são destruídos tanto por processos de oxidação direto ou indireto. Segundo Cenkin (1985), citado por Wimmer (2007), através da oxidação eletroquímica as moléculas de vários materiais orgânicos se decompõe em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. Em alguns casos a oxidação anódica de compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, e oxidáveis biologicamente.

A eletrooxidação dos poluentes pode ser realizada de diferentes formas. No processo de eletrooxidação indireto o cloro, o hipoclorito e o peróxido de hidrogênio são gerados anodicamente para destruir os poluentes. Esta técnica pode oxidar efetivamente vários poluentes orgânicos e inorgânicos em altas concentrações de cloro. Já na oxidação anódica direta, a eletrooxidação dos poluentes ocorrem diretamente dos anodos, gerando fisicamente o “oxigênio ativo” adsorvido (radical hidroxila, $-OH$) ou o “oxigênio ativo” quimisorvido, oxigênio em estado oxido, MO_{x+1} . O “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente causa a completa combustão dos compostos orgânicos (R), e a quimisorção do “oxigenio ativo” participa da formação de seletos produtos de oxidação. Na oxidação

direta não é necessário adicionar grande quantidade de produtos químicos ou alimentar O_2 pelos catodos, e nenhuma tendência de produzir poluição secundária e poucos acessórios são requeridos (CHEN, 2004).

2.5 – Planejamento de experimentos

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se esteja procurando. O primeiro passo no planejamento de um experimento é realizar uma triagem e descartar as variáveis não significativas, através do conhecimento por informações bibliográficas para que não seja oneroso os experimentos e para que ocorra um menor numero de ensaios no laboratório (BARROS NETO, 1996).

Uma célula eletrolítica pode ser projetada de diversas formas (HOGAN, 1977 *apud* KOREN e SYVERSEN, 1995) e, além disto, muitos são os fatores que influenciam no processo de eletrocoagulação/flotação como, temperatura, tempo de tratamento, pH, condutividade, distância entre os eletrodos, tensão elétrica, corrente elétrica e passivação dos eletrodos.

O ideal em um estudo experimental é controlar o maior número possível dessas variáveis, no entanto, isso não é sempre possível, então, devem-se escolher aquelas que mais influenciam no desempenho da célula eletroquímica, e conseqüentemente no processo de eletrocoagulação. Entre estas, pode-se citar: material do eletrodo, voltagem, espaçamento entre os eletrodos, condutividade, pH do efluente e tempo de eletrólise

Dentre os diversos tipos de materiais que podem ser escolhidos como eletrodos o alumínio é o mais indicado por apresentar baixo custo e estar facilmente disponível para a compra. Além disto, conforme Ferreira (2006), outra vantagem deste material é que os eletrodos de alumínio não deixam cor ao efluente resultante do tratamento, e é bastante eficaz devido a sua superior capacidade de adsorção do hidróxido de alumínio em relação aos hidróxidos de ferro (II) e (III) quando se é usado eletrodos de ferro.

A eficiência de um sistema de eletrocoagulação/flotação é refletida na remoção de poluentes, potência elétrica e/ou consumo químico (CHEN, 2004). Então quando se deseja otimizar os custos de operação no processo eletrolítico recomenda-se que quando a condutividade do efluente for relativamente elevada, deve-se utilizar um maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor distanciamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de

separação, pois neste caso a corrente não seria alterada (CRESPILHO e REZENDE, 2004). Além disto, Sánchez et al. (2003) observaram que a eficiência de remoção de DQO foi maior quando um menor espaçamento foi utilizado.

O pH afluente é um dos fatores mais importante que afetam a performance do processo eletroquímico, para verificar isto, Chen et al. (2000) mostraram em seu trabalho que o efeito do pH não é significativo quando este parâmetro é menor que 3 e maior que 10, os autores verificaram também que uma máxima remoção de DQO e óleos e graxas ocorreu quando o pH esteve em torno de 7. Em complemento, Sivakumar e Emajomeh (2005) verificaram também que quando o pH está na faixa de 6 a 8,5 há a predominância do agente coagulante $Al(OH)_3$, e este composto é o maior responsável por remover as impurezas dos efluentes. No trabalho de Srirangsan e Ongwadee (2009), o pH inicial do efluente variou de 4 a 9.

A condutividade do eletrólito afeta o consumo de energia da mesma maneira que a distância entre os eletrodos. De acordo com a Lei de Ohm, uma alta condutividade do eletrólito e uma pequena distância entre os eletrodos darão um baixo consumo de energia (BLAMER, 1986 *apud* KOREN e SYVERSEN, 1995). Logo, quando o efluente possui uma condutividade muito baixa, torna-se necessário acrescentar NaCl ao efluente. Sánchez et al. (2003) e Chen (2004) utilizaram uma quantidade de 1,5g/L que segundo estes é suficiente para dar condutividade elétrica ao efluente a ser tratado.

Um planejamento fatorial de dois níveis é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado (BARROS NETO, 1996).

O planejamento experimental fatorial 2^k , onde k são os fatores investigados, este tipo de planejamento avalia quantitativamente a influência dos fatores sobre a variável resposta de interesse, bem como suas possíveis interações (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Quando a este planejamento fatorial 2^k é adicionado replicas ao ponto central, tem-se que, a adição de pontos centrais ao planejamento 2^k é uma forma de replicar certos pontos no fatorial 2^k dando proteção contra a curvatura e permitindo uma estimativa independente do erro a ser obtido. Uma razão importante para adicionar as corridas replicadas no centro do planejamento é que os pontos centrais não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento 2^k (MONTGOMERY, et al., 2004).



Figura 4 - Fotografia do sistema de eletrocoagulação/flotação utilizado.

3.2- Efluente do biodiesel

O efluente do biodiesel utilizado nos experimentos foi gerado na etapa de purificação que procede a síntese do biodiesel pelo processo de transesterificação, para a síntese foi utilizado óleo de algodão comercial, metanol e o catalisador KOH. A glicerina formada na síntese do biodiesel foi retirada e a lavagem foi realizada conforme os passos descritos a seguir: foi inserindo um volume de 200ml de água destilada aquecida a 50°C no interior do funil de separação, agitou-se o sistema para que ocorresse a interação da água com as impurezas e deixou-se a mistura em repouso por 30 minutos. Após os 30 minutos observou-se a formação de duas fases, uma clara, menos densa (biodiesel) e outra com aspecto leitoso, mais denso (o efluente). Este processo de lavagem foi repetido em média seis vezes para que amostra residual (água) da lavagem tivesse um aspecto mais límpido e o pH estivesse na faixa de 6 a 7. Todo o efluente gerado neste processo de lavagem (tanto a primeira água de lavagem como a última) foi misturada e armazenada para posterior tratamento. Na Figura 5 é mostrado o aspecto do efluente gerado no início da lavagem do biodiesel.



Figura 5 - Aspecto inicial do efluente gerado durante a lavagem do biodiesel.

3.3 – Caracterização do Efluente

O efluente estudado foi caracterizado através dos parâmetros: pH, condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), sólidos totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cor (Hazen (mg Pt-Co/L), Turbidez (uT), DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), Teor de óleos e graxas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). E todos estes parâmetros foram determinados de acordo com os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), e descrito no item 3.5.1 sobre as análises físico-químicas.

3.4 - Planejamento Experimental

Foi adotado um planejamento fatorial completo 2^2 com a adição de ponto central. Este experimento teve como objetivo verificar se existiu efeito significativo entre os fatores pH inicial do efluente e tempo de eletrólise, além das interações entres esses dois fatores sobre a variável resposta, através da análise de variância - ANOVA.

As variáveis independentes estudadas foram: pH inicial da amostra (4, 6.5 e 9) e tempo de eletrólise (20, 30,40 minutos). As variáveis dependentes, ou respostas, foram taxa de remoção de: óleos e graxas, sólidos totais, turbidez, e DQO. A partir do planejamento pode-se identificar as melhores respostas.

Seguindo esse planejamento foram realizados ao todo seis experimentos utilizando eletrodos de alumínio de acordo com a matriz do planejamento apresentado na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Matriz de planejamento experimental com valores reais e valores codificados para os fatores pH inicial da amostra e tempo de eletrólise utilizados no planejamento estatístico.

Número do ensaio	Fator pH inicial do efluente <i>Cod.</i>	Fator tempo de eletrólise (min) <i>Cod.</i>	Nível do fator pH _i	Nível do fator tempo de eletrólise
1	-1	-1	4	20
2	+1	-1	9	20
3	-1	+1	4	40
4	+1	+1	9	40
5	0	0	6,5	30
6	0	0	6,5	30

3.4.1 – Análise estatística dos dados

Os ensaios de eletrocoagulação/flotação foram realizados aleatoriamente, por ordem de sorteio. As análises estatísticas e gráficos foram obtidos por meio do programa *Statistica® 6.0*, para os dois níveis de variação, realizando análises dos principais efeitos e interação.

Foi realizado a Análise de Variância - ANOVA, para decidir se os efeitos foram ou não significativos entre si além da interação entre eles. Esta análise foi realizada com o nível de confiança de 95% para a taxa de remoção de turbidez e 90% para a taxa de remoção de sólidos totais, DQO e óleos e graxas.

O esquema da análise de variância está exposto na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Curvatura	1	SQ _{curvatura}	QM _{curvatura}	-
(1) pH	1	SQ _{efeitos principal}	QM _{efeitos principal}	-
(2) Tempo	1	SQ _{efeitos principal}	QM _{efeitos principal}	-
Interação (1)(2)	1	SQ _{interação}	QM _{interação}	-
Erro puro	1	SQ _{erro}	QM _{erro}	-
Total	5	SQ _{total}		
R ²	R ² _{máx}	R		

1 é o Efeito Significativo ($p < 0,05$ no caso de $\alpha = 5\%$ e $p < 0,1$ no caso de $\alpha = 10\%$); 2 é o Efeito Não Significativo ($p \geq 0,05$ no caso de $\alpha = 5\%$ e $p \geq 0,1$ no caso de $\alpha = 10\%$); G.L: Graus de liberdade;

R²: Coeficiente de Determinação; R: Coeficiente de Correlação.

O coeficiente de determinação foi calculado através da expressão representada em (3.1). O coeficiente de determinação é a relação entre a variação explicada pela equação de regressão múltipla e a variação total da variável dependente, representando a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados

$$R^2 = \frac{SQ_{Efeito\ Principal}}{SQ_{Total}} \quad (3.1)$$

O coeficiente de correlação foi calculado pela expressão (3.2), e indica o grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas.

$$R = \sqrt{R^2} \quad (3.2)$$

O valor de R varia de -1 a 1 e quanto mais próximo de 1 significa melhor resultado.

A percentagem máxima de variação é calculada pela expressão (3.3). A percentagem máxima indica o valor máximo que o modelo pode explicar:

$$R^2_{max} = \frac{SQ_{Total} - SQ_{erro}}{SQ_{Total}} \quad (3.3)$$

3.4.2 - Equações Usadas nos Cálculos

A taxa de remoção (TR) de turbidez, óleos e graxas, DQO e sólidos totais foram calculadas a partir da equação 3.4.

$$TR = \left(\frac{X_0 - X_f}{X_0} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Onde: TR é a taxa de remoção em %, X_0 é o valor inicial (antes do tratamento) e X_f é o valor final (após tratamento).

A energia consumida no processo de eletrocoagulação/flotação usando uma voltagem constante foi calculada por meio da equação 3.5, de acordo com Wang (2009), e dividido em seguida pela quantidade do efluente tratado, para se obter o valor de energia gasto por m^3 de efluente tratado.

$$CE = V \cdot I_{med} \cdot t \quad (3.5)$$

Onde: CE é o consumo de energia em kW.h, V é a voltagem aplicada em V, I_{med} é a corrente média aplicada em A e t é o tempo de tratamento em h.

3.5 - Procedimento Experimental para o Processo de Eletrocoagulação/flotação

De acordo com o que foi exposto no item 2.5 alguns parâmetros foram fixados, como voltagem (3,5V), espaçamento entre eletrodos (4mm) e concentração de NaCl (1,5g/L).

Fixado a voltagem em 3,5 volts, a corrente foi monitorada a cada minuto. Antes e após cada ensaio os eletrodos eram lavados, secados em estufa, transferidos a um dessecador até atingir temperatura ambiente, e finalmente pesada. Com a diferença de peso dos eletrodos antes e após a eletrocoagulação pode-se saber a quantidade de alumínio perdida durante os experimentos.

O pH referente ao efluente em cada ensaio foi corrigido utilizando soluções de HCl (1N) e NaOH (1N). Em seguida 0,5L do efluente foi inserido ao reator e adicionado a este 0,75g de NaCl, como forma de melhorar a condutividade do eletrólito. Por fim, os eletrodos eram conectados a fonte de alimentação, iniciava-se a agitação do meio feito com o agitador magnético e iniciava-se o processo de eletrocoagulação.

Ao final do tempo estipulado em cada ensaio, o sistema era desligado e a espuma formada retirada com uma espátula, esta espuma era pesada ao término do tratamento (espuma úmida) e após secagem em estufa por 24 horas (espuma seca). O efluente tratado era finalmente filtrado para em seguida ser realizados as análises físico-químicas.

3.6 - Análise Físico-Química do efluente tratado

As análises físico-químicas realizadas nos efluentes tratados foram: pH, condutividade, demanda química de oxigênio, sólidos totais, cor, turbidez, óleos e graxas.

Para medir o pH realizou-se medição instrumental utilizando o pH-metro digital microprocessado da marca Micronal com faixa de operação de - 2,000 a 16,00. A condutividade elétrica foi mensurada pelo condutivímetro da marca DIGIMED com faixa de medição de 0,01 S/cm a 200 mS/cm.

A turbidez foi obtida pelo método turbidímetro, utilizando o aparelho Turbidímetro 2100P HACH com faixa de medição de 0-1000 NTU.

As medidas de cor foram realizadas utilizando-se o método colorimétrico com disco de cor, utilizando o aparelho Nessler quanti 200 policontrol.

Para a análise de DQO utilizou-se o método colorimétrico por refluxação fechada de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA, 1995).

As análises de sólidos totais foram realizadas através do método gravimétrico de determinação de sólidos totais seco a (103 a 105)°C descrito no *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA, 1995). Onde, o termo sólido se refere à matéria suspensa ou dissolvida na água. A designação de sólidos totais é aplicada para o resíduo material deixado no recipiente após a evaporação de uma amostra de água e a subsequente secagem completa a uma temperatura definida, normalmente 105°C. (ADOLFO LUTZ, 2008).

Para a determinação de óleos e graxas utilizou-se o método gravimétrico de extração por n-hexano para análise em águas conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA, 1995). Nesta na determinação de óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determina-se quantitativamente a substância solúvel em um solvente. Isto quer dizer que, são consideradas graxas os ácidos graxos, as gorduras animais, os sabões, as graxas, as ceras, os óleos vegetais e qualquer outro tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatilizam durante a evaporação (OLIVEIRA, 2003).

CAPÍTULO 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e suas respectivas discussões. Apresenta-se a caracterização do efluente bruto, em seguida a análise dos resultados obtidos para o efluente após tratamento de cada ensaio realizado e por fim a análise estatística da remoção de DQO, óleos e graxas, sólidos totais e turbidez.

4.1 – Resultados da Caracterização do Efluente Bruto

A análise do efluente bruto gerado na produção do biodiesel apresentou parâmetros como pH, sólidos totais, DQO e teor de óleos e graxas acima dos valores permitidos pela Resolução n° 357/05 do CONAMA que estabelece as condições e padrões máximos permitidos para o lançamento de efluentes no Brasil (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultado da caracterização do efluente gerado.

Análise realizada	Resultado	Valor máximo permitido
pH	9 – 11	5 a 9
Condutividade (mS/cm)	0,64	Não estabelece
Sólidos Totais (mg/L)	5440	100
Cor (Hazen)	>250	Não estabelece
Turbidez (uT)	>1.000	<100
DQO (mg O ₂ /L)	41.700	Até 90*
Óleos e Graxas (mg/L)	9.060	até 50

* padrões de lançamento de efluentes líquidos, de forma direta ou indireta, nos cursos d'água do Estado de Minas Gerais conforme Deliberação Normativa COPAM n.º 010/86.

a) pH

Na síntese do biodiesel realizada foi observado que para 400ml de biodiesel produzido foram necessários 1,2L de água na lavagem. As primeiras águas resultantes das lavagens obteve um valor de pH em torno de 11 e, a medida que a lavagem do biodiesel prosseguiu o pH da água residuária foi reduzindo até atingir o valor de 6 e 7, o que significou que a lavagem do biodiesel estava completa. Tanto as águas resultantes da

primeira lavagem do biodiesel quanto a mistura delas apresentou um valor elevado de pH igual a 10. Este alto valor de pH do efluente gerado se deve a remoção do catalisador KOH utilizado na síntese do biodiesel.

Desta forma, verifica-se que os valores de pH deste efluente residual da lavagem não estão em conformidade aos valores recomendados pela resolução CONAMA 357/05, que fixa o pH entre 5 a 9 para condições de lançamento de efluentes.

Dependendo do valor do pH do efluente a ser lançado, os sistemas aquáticos podem apresentar características corrosivas ou incrustantes, bem como interferir na vida aquática e influenciar na taxa de crescimento de microrganismos (MACEDO, 2002 *apud* GRANJEIRO, 2004).

b) Turbidez

Um alto valor de turbidez foi encontrado na água resultante da lavagem do biodiesel, foi observado um aspecto leitoso nesse efluente, e esta turbidez se deve provavelmente, às partículas em suspensão e colóides. O valor de turbidez encontrado foi acima de 1000 uT, visto que o equipamento utilizado para a análise tem faixa de medição de até 1000 uT, contudo, o valor de 1000uT é muito alto que, se lançado sem tratamento em algum corpo aquático poderá afetar a turbidez do corpo receptor. Segundo Macedo (2002), o aumento da turbidez, depositadas em cursos d'águas, prejudica a zona de luz e a fotossíntese onde ela ocorre (zona eutrófica), interferindo nos equilíbrios naturais entre os compartimentos ambientais.

A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece para lançamentos de efluentes valores de turbidez, mas afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT (unidades nefelométricas de turbidez).

c) Óleos e Graxas

O teor de óleos e graxas (TOG) é um importante parâmetro a ser analisado, uma vez que, quando este se encontra em quantidades elevadas pode ocasionar problemas nas estações de tratamentos de efluentes. Altos teores de TOG dificultam o tratamento biológico devido a formação de um filme na camada superficial impossibilitando a aeração (MELO et al., 2002). A presença de óleos e graxas diminui a área de contato

entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo desta forma, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água (GRANJEIRO, 2009).

O teor de óleos e graxas observado no presente trabalho foi de 9.060mg/L no efluente gerado. Este valor elevado é devido à contaminação do efluente por ésteres, sabões e ácido graxos. A Resolução CONAMA 357/05 estabelece padrões de lançamento de efluentes com concentrações de óleos e graxas inferiores a 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais. Portanto, os teores de óleos e graxas encontrados nas águas de lavagem do biodiesel estão muito acima dos valores máximos permitidos.

d) DQO

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, porque avalia a quantidade de oxigênio dissolvido consumido, em meio ácido, que leva à degradação de matéria orgânica. A análise dos valores de DQO em efluentes e em águas de superfície é uma das mais expressivas para determinação do grau de poluição da água. Esta análise reflete a quantidade total de componentes oxidáveis, seja carbono ou hidrogênio de hidrocarbonetos, nitrogênio de proteínas, por exemplo, ou enxofre e fósforo de detergentes (GRANJEIRO, 2009).

O valor de DQO observado para o efluente gerado foi de 41.700mgO₂/L, este alto valor de DQO se deve a grande quantidade de compostos orgânicos presentes no efluente como, a glicerina residual, o álcool e o catalisador que foram removidos pela lavagem, além disto o efluente contém uma grande quantidade de óleos e graxas que foi arrastada durante a lavagem e ao retirar o efluente do funil de decantação.

Embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento. Como por exemplo, no estado de Minas Gerais onde a norma COPAM n.º 010/86 estabelece que para o efluente a ser lançado nos cursos d'água deve ter um valor de DQO de até 90 mgO₂/L.

4.2 – Resultados Obtidos para o Efluente Tratado

Após a caracterização do efluente, foi realizado o tratamento utilizando o processo de eletrocoagulação/flotação. Na Tabela 6 são apresentados os valores das condições experimentais realizados conforme o planejamento estatístico e o resultado das análises físico-químicas para o efluente após o tratamento.

Tabela 6 - Condições experimentais dos ensaios de eletrocoagulação, realizados a partir do planejamento estatístico, e resultado das análises físico-químicas.

Ensaio	Condições experimentais		Resultados							
	pH _i	Tempo (min)	pH _f	DQO (mgO ₂ /L)	Tur (uT)	Cor (hazen)	O&G (mg/L)	ST (mg/L)	M _{ele} (mg)	CE (kWh/m ³)
1	4	20	6,7	21.900	30,1	100	110	2900	98	0,1372
2	9	20	10,24	25.650	65,6	100	250	3000	125	0,1507
3	4	40	7,43	13.852	6,1	10	60	2400	212	0,2669
4	9	40	10	25.950	20,1	30	70	3200	231	0,2573
5	6,5	30	9,95	32.050	27,4	30	80	2600	170	0,2409
6	6,5	30	9,66	30.900	28,6	30	100	2675	141	0,2018

ST: sólidos totais; CE: consumo energético; O&G: óleos e graxas; M_{ele}: massa do eletrodo perdida; Tur: turbidez.

Uma comparação entre os efluentes tratados nos diferentes ensaios experimentais realizados é exposta na Figura 1 a seguir.



Figura 1 - Foto do efluente tratado pelo processo de eletrocoagulação/flotação, respectivamente da esquerda para a direita, efluente bruto (EB), ensaios 1, 2, 3, 4 e 5.

Uma visão em tempo real da espuma gerada durante o processo de eletrocoagulação/flotação e exibida na Figura 2.



Figura 2 – Visão em tempo real da espuma gerada durante o processo de eletrocoagulação/flotação.

Na Figura 3 observa-se a geração de gases na espuma mostrada pela camada de bolhas que se forma no decorrer do tratamento.



Figura 3 - Camada de bolhas formada durante o processo de eletrocoagulação/flotação.

a) pH final do Efluente

Na tabela 6 pode-se verificar os resultados dos ensaios para o pH após o processo de eletrocoagulação. Observa-se que ao se utilizar um pH inicial do efluente ácido (pH=4) e um tempo de eletrólise de 20 minutos ocorre um aumento no pH em torno de 6, aumentando este tempo para 40 minutos o pH final fica em torno da neutralidade. Este aumento do pH final do efluente de acordo com o tempo é devido a formação do íon hidróxido no cátodo (equação 2.4) (VIK et al., 1984 *apud* CHEN et al., 2000).

Chen et al. (2000) também verificou em seus resultados essa mudança de pH após a eletrocoagulação. Mouedhen et al. (2008) observou que quando o pH inicial é ácido o valor final aumenta e, quando o pH inicial é alcalino ocorre uma queda no pH final, no entanto, os autores também verificaram que quando o pH é muito ácido (pH=2) ou muito alcalino (pH=12) o pH permanece inalterado (Figura 9).

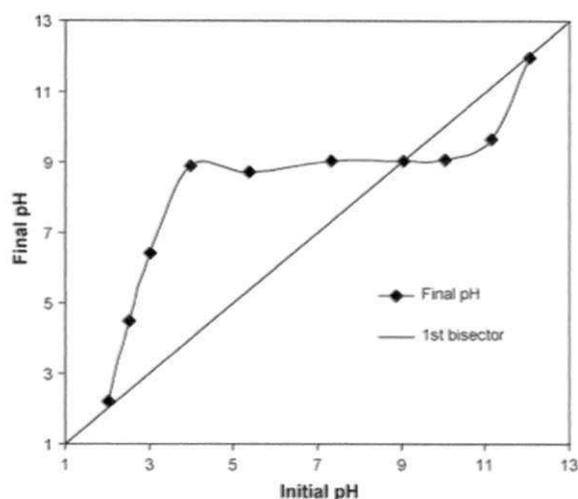


Figura 9 – Evolução do pH final versus pH inicial. Eletrólito: Na_2SO_4 (1 g/L) + 100 ppm NaCl, espaçamento eletrodos = 4 cm, tempo de tratamento = 30min, eletrodos de alumínio.
Fonte: MOUEDHEN et al. (2008).

A mudança do pH ocorrida durante o processo de eletrocoagulação foi observada por diversos autores que utilizaram a técnica de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes, esta modificação ocorre, segundo Chen (2004), devido ao balanço entre a produção e o consumo do OH^- no processo de eletrocoagulação, o qual exibe uma capacidade de armazenamento e impede uma alta mudança no pH.

No entanto, ao se utilizar um pH inicial acima de 6,5 foi observado um pH final acima de 9 nos experimentos, logo verifica-se que a utilização de pH inicial ácido é mais favorável ao processo de eletrocoagulação, visto que um pH na faixa entre 6 e 7 conduz a uma coagulação química efetiva (MOUEDHEN et al., 2008) devido a formação do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ amorfo (equação 2.2) que tem grande área de superfície, e é benéfico para uma rápida adsorção dos compostos orgânicos solúveis e aprisionamento das partículas coloidais (KOBYA et al., 2004). Além disto, este efeito de modificação do pH ocorrido na eletrocoagulação quando se utiliza um pH inicial ácido é bastante significativo no tratamento de efluentes residuais, visto que pode ser eliminado um ajuste final do pH do efluente.

b) Massa do Eletrodo Consumida

No processo eletrolítico ocorre a corrosão dos eletrodos, logo, de acordo com a Lei de Faraday, ocorre uma perda de massa dos eletrodos, o valor teórico desta massa consumida no processo pode ser verificada pela Equação 2.8. Já a quantidade de alumínio liberada dos eletrodos durante os ensaios experimentais foi calculada com a diferença dos pesos dos eletrodos antes e após cada ensaio (Equação 2.9), e cujo resultado é verificado na Tabela 6.

Conforme os resultados para a massa de eletrodo consumida (tabela 4) verifica-se que um aumento no tempo de 20 para 40 minutos acarretou em um aumento no consumo de eletrodos, esta influência do tempo sobre a massa de eletrodo é explicada por umas das Leis de Faraday onde relata que, “A quantidade de substância que reage, devido ao desgaste do eletrodo ou à deposição no mesmo, ao passar uma corrente contínua, é proporcional à intensidade da corrente e a duração da eletrólise” (SINOTI e SOUZA, 2005).

Contudo, a quantidade de alumínio liberada dos eletrodos durante os ensaios (ΔM_{exp}) foram maior que o valor teórico calculado (ΔM_{teo}) pela lei de Faraday conforme pode ser visualizado na tabela 7.

Tabela 7 – Quantidade de alumínio liberado dos eletrodos teórico e experimental.

Ensaio	pH _i	ΔM_{teo} (mg)	ΔM_{exp} (mg)
1	4	65,80	98
2	9	72,286	125
3	4	128,011	212
4	9	123,367	231
5	6,5	115,534	170
6	6,5	96,792	141

Este aumento do valor da massa do alumínio consumida experimental (ΔM_{exp}) quando comparado com o valor teórico (ΔM_{teo}) pode ser atribuído ao fato do alumínio total consumido ser a soma do alumínio dissolvido eletricamente (Faraday) e quimicamente, pela dissolução do catodo, devido ao ataque químico pelos íons hidroxila gerados durante a redução da água (Equação 2.4), especialmente em altos valores de pH, como provado por diversos autores (PICARD et al., 1999; CHEN et al., 2000; KOBAYA et

al., 2003 e 2006) e isto, pode ser observado pela perda de peso do catodo nos experimentos.

O estudo do alumínio liberado durante a eletrólise utilizando eletrodos de alumínio não é apenas um valor científico, mas também um mérito tecnológico já que a dosagem de coagulante é um parâmetro chave no processo de eletrocoagulação. De fato, desde que a coagulação é alcançada pela neutralização de carga e desestabilização dos colóides carregados negativamente pelos produtos da hidrólise catiônica dos íons Al^{3+} , no entanto, um excesso da dosagem de coagulante pode gerar uma carga reversa e restabilizar os colóides (MOUEDHEN et al., 2008).

c) Consumo de Energia

Na Tabela 6 verifica-se o efeito do tempo de tratamento no consumo de energia, um aumento de 20 (ensaios 1 e 2) para 40 minutos (ensaios 3 e 4) conduziu a um aumento no consumo de energia de 0,1372 kWh/m³ (ensaio 1) para 0,2669 kWh/m³ (ensaio 3). A partir dos resultados observa-se que o tempo de eletrólise teve mais influência sobre o consumo energético, e isto é confirmado pela Equação 3.9, onde o consumo energético é dado em função da corrente e da voltagem em um determinado intervalo de tempo.

Koby et al. (2006) também verificou o efeito do tempo sobre o consumo de energia, onde em seu trabalho um aumento no tempo de 5 para 40 minutos causou um aumento no consumo de energia de 4,8 para 44,1kWh/m³ (Figura 10). O ensaio 3 e 4 foram os que obtiveram maior valor no consumo de energia sendo 0,2669kWh para o ensaio 3 e 0,2573kWh para o ensaio 4 por 1m³ de efluente de biodiesel tratado.

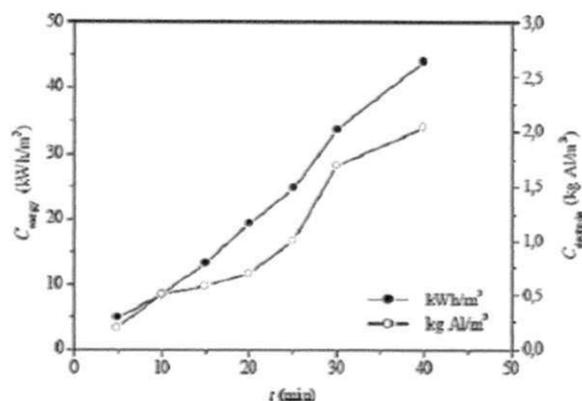


Figura 10 – Efeito do tempo de retenção no consumo de energia e de eletrodos - pH 4 e densidade de corrente $200 A/m^2$. Fonte: KOBYA et al. (2006).

Esta conclusão mostra que o tempo de tratamento é um parâmetro muito importante porque afeta a aplicação econômica do processo de eletrocoagulação/flotação no tratamento do efluente do biodiesel.

A adição do NaCl no início do processo favoreceu redução a resistência ôhmica do efluente, não necessitando da aplicação de uma alta voltagem no processo (KOBYA et al., 2004). Segundo Sánchez et al. (2003) uma condutividade no valor de $5mS/cm$ parece ser razoável pois isto oferece um valor moderado do consumo de energia elétrica por efeito Joule, prevenindo uma rápida degradação da superfície de eletrodo. Logo, a quantidade de $1,5g$ de NaCl/L adicionado ao efluente forneceu uma condutividade de $3.15mS/cm$ (valor médio), e conseqüentemente favoreceu a passagem de corrente elétrica.

d) Cor e Turbidez

A cor de uma água é conseqüência de substâncias dissolvidas, da mesma forma que a turbidez, a cor é influenciada por matérias sólidas em suspensão. O efluente bruto apresentou característica leitosa e de alta turbidez, contudo, após o tratamento pode-se verificar que o efluente foi clarificado. A Figura 6 ilustra o aspecto visual dos efluentes em cada ensaio realizado.

A partir da Tabela 6 verifica-se que o efluente após o tratamento de eletrocoagulação apresentou baixos valores de cor e turbidez quando comparado com o efluente sem tratamento, sendo o ensaio 3 o que apresentou melhor resultado, com um valor de $6,1 uT$ para a turbidez e $10 uH$ para a cor do efluente final. Estes valores indicam que o uso de um pH inicial ácido do efluente e um tempo de eletrolise de 40 minutos

como o que foi usado no ensaio 3 (pH=4) é o mais indicado para se obter um bom resultado de remoção de cor e turbidez no processo de eletrocoagulação.

Essadki et al. (2007) estudaram o efeito do pH inicial na remoção de DQO e turbidez de um efluente de indústria têxtil. Os testes mostraram que o pH inicial ótimo foi entre 7 e 8 como pode ser observado na figura 11.

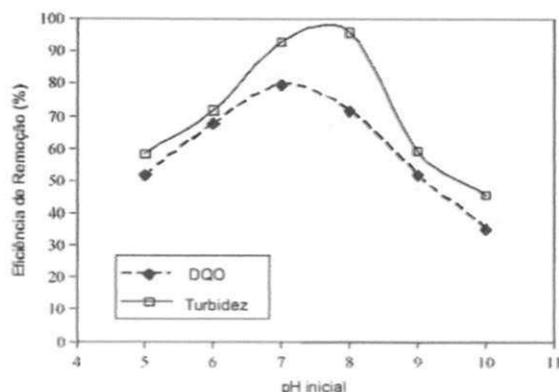


Figura 11 - Influência do pH inicial na remoção de DQO e turbidez após 8 minutos de operação, com densidade de corrente constante de $28,5 \text{ mA/cm}^2$ e condutividade inicial de $2,4 \text{ mS/cm}$.
Fonte: ESSADKI et al. (2007).

O tempo de tratamento influencia na eficiência do tratamento do processo eletroquímico, pois este é um dos fatores que determina a taxa de produção dos íons Al^{3+} dos eletrodos de alumínio. Além deste, o pH do efluente também é um fator importante no processo de remoção de poluentes, visto que o alumínio eletrogerado pode formar hidróxi-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH.

Devido ao anfoterismo, o hidróxido de alumínio dissolve-se em pH elevado e baixo. Na escala de pH de 5 a 7, o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ é predominante. Acima de pH 7 o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ diminui e a espécie Al(OH)_4^- domina acima de pH 9 (LU et al., 1999 *apud* WIMMER, 2007). Logo, no ensaio 3 ocorreu a maior remoção de cor e turbidez devido a presença do agente coagulante Al(OH)_3 que é o maior responsável pela remoção de poluentes do efluente.

4.3 - Análise estatística para a taxa de remoção

Na Tabela 8 são apresentados os valores das variáveis independentes e os respectivos resultados obtidos para as variáveis respostas de cada experimento em termos

de taxa de remoção durante o processo de eletrocoagulação/flotação, de acordo com o planejamento experimental.

Tabela 8 - Resultados obtidos em termos de taxa de remoção de DQO, turbidez, óleos e graxas no processo de eletrocoagulação.

Condições experimentais		Respostas			
pH inicial	Tempo (min)	TR DQO (%)	TR Tur (%)	TR O&G (%)	TR ST (%)
4	20	47,48	96,99	98,79	46,69
9	20	38,49	93,44	97,24	44,85
4	40	66,78	99,39	99,34	55,88
9	40	37,77	97,99	99,23	41,18
6,5	30	23,14	97,26	99,12	52,21
6,5	30	25,90	97,14	98,90	50,83

De acordo com o dados da Tabela 8, observa-se que a taxa de remoção de DQO, turbidez e óleos e graxas e sólidos totais variaram respectivamente de 23,14 a 66,78%, 93,44 a 99,39%, 98,79 a 99,34%, e 41,18 a 55,88%. Desta forma, a partir dos resultados obtidos das variáveis respostas, pode-se realizar uma análise estatística dos dados para avaliar a importância das variáveis estudadas no processo de eletrocoagulação/flotação sobre cada resposta obtida.

4.3.1 – Análise Estatística dos Resultados do Planejamento Fatorial

Os dados analíticos dos experimentos de eletrocoagulação/flotação em termos de taxa de remoção, foram introduzidos no programa *Statistica*® 6.0, considerando um intervalo de confiança de 90% ($p < 0,1$) para a resposta taxa de remoção de DQO, óleos e graxas e sólidos totais e, 95% ($p < 0,05$) para a taxa de remoção de turbidez.

Os modelos de correlação entre as variáveis independentes pH_i e tempo de eletrólise, e as variáveis respostas foram avaliados através da análise de variância (ANOVA).

As análises da estimativa dos efeitos para as variáveis dependentes (taxa de remoção de DQO, turbidez, sólidos totais e óleos e graxas) foram realizadas empregando-se o diagrama de Pareto, sendo considerados significativos os termos cujos valores de $t_{\text{calculado}}$ (representados por barras horizontais) fossem superiores ao valor de t_{tabelado}

(representado pela linha tracejada vertical), para distribuição de Student ao nível de 90% e 95% de confiança.

4.3.1.1 - Taxa de remoção de Sólidos Totais

A determinação da concentração de sólidos totais envolve todos os compostos particulados e dissolvidos como, metais, sais inorgânicos, óleos e graxas e matéria orgânica presentes no efluente. Pode-se observar na Tabela 8 que a taxa de remoção de sólidos totais decai com o aumento do pH inicial, quando pH_i é igual a 9, isto ocorre porque a medida que o efluente se torna alcalino a quantidade de hidróxido metálico $\text{Al}(\text{OH})_3$, maior responsável pela remoção de poluentes, diminui dando lugar ao ânion monomérico $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o qual permite uma menor eficiência na floculação.

A quantidade de sólidos totais apresentou um valor médio de 2795mg/L, sendo o menor valor encontrado para o ensaio 3 (Tabela 6), que ficou em torno de 2400mg/L (taxa de remoção de 55,88%), esta foi a maior taxa de remoção alcançada nos experimentos. Avaliando este resultado ao valor do pH final do efluente que foi 7,43, verifica-se a influência do pH no processo de eletrocoagulação, pois neste pH a espécie de hidróxido de alumínio predominante no efluente é o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Os ensaios 2 e 4 obtiveram um valor final de sólidos totais de 3000 e 3200mg/L, e um pH final elevado de 10 e 10,24 respectivamente.

Apesar do ensaio 3 apresentar o melhor resultado quando comparado aos outros ensaios, o valor de sólidos totais ainda é elevado no efluente tratado, isto se deve em grande parte, à presença de sais dissolvidos que dificilmente são removidos. Este fato pode ser confirmado pela determinação da condutividade elétrica dos efluentes tratados que sofreram pouca variação entre o valor da condutividade inicial (3,15mS/cm) e final (3,07mS/cm).

Este resultado também foi verificado por Crespilho et al. (2004), que utilizaram a eletrocoagulação para tratar o efluente da indústria de processamento do coco. Os autores verificaram que a quantidade de sólidos totais ficou em torno de 3000mg/L para os efluentes tratados, conforme verificado na figura 12 a seguir.

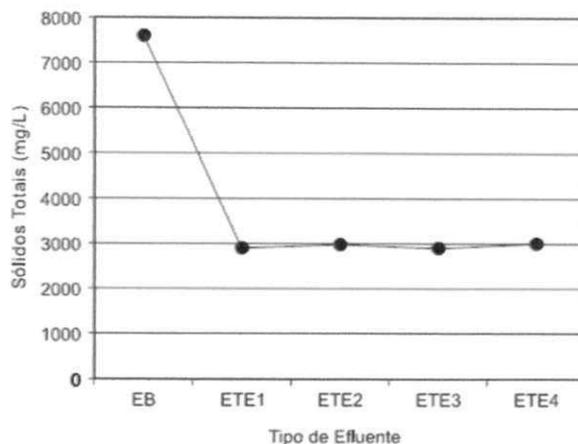


Figura 12 - Sólidos totais em função do tipo de efluente. Efluente Bruto com pH 4,92 (EB); efluente tratado por EF com pH 5,66 (ETE1); efluente tratado por EF com pH 5,94 (ETE2); efluente tratado por EF com inversão de polaridade e pH 7,36 (ETE3) e efluente tratado por EF com pH 9,02 (ETE4).
Fonte: CRESPILO et al. (2004).

Na Tabela 9 é apresentada a análise de variância (ANOVA) referente a análise de taxa de remoção de sólidos totais para determinar ao nível de 10% de significância se as médias dos fatores foram ou não significativamente diferente entre si.

Tabela 9 - Análise de variância dos efeitos principais e interações dos fatores estudados sobre a variável resposta taxa de remoção de sólidos totais.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Curvatura	1	25,4625	25,46253	0,1216
(1) pH	1	68,3929	68,3929	0,0747*
(2) Tempo	1	7,6176	7,6176	0,2163
Interação (1)(2)	1	41,3449	41,3449	0,0958*
Erro puro	1	0,9522	0,9522	
Total	5	143,7701		
$R^2 = 0,52$		$R = 0,73$	$R^2_{max} = 0,99$	

A ANOVA apresentou o valor de P para a média igual a 0,094 (APÊNDICE A) que é menor do que o nível de significância adotado (0,1), desta forma, pode-se afirmar, então, com 90 % de confiança, que as médias são diferentes entre si, ou seja, os fatores pH inicial e Tempo de eletrólise influenciaram na variável resposta taxa de remoção de sólidos totais.

Segundo a Tabela 9, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,52, o que significa dizer que apenas 52% dos dados podem ser explicados de um total máximo explicável (R^2_{max}) de 99% de provável modelo.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores menor que 0,1 (0,09), significa dizer que a interação entre os fatores também influenciou a taxa de remoção de sólidos totais.

O diagrama de Pareto que mostra o efeito dos fatores sobre a resposta é mostrado na Figura 13. Observa-se que o pH inicial e a interação dos fatores apresentaram efeito significativo sobre a taxa de remoção, no entanto esses efeitos foram negativos, ou seja, ao aumentar o pH inicial do menor nível (-1) para o maior nível (+1) acarreta numa diminuição da taxa de remoção de sólidos, o mesmo ocorre quando há um aumento simultâneo do pH inicial e o tempo de eletrólise (efeito combinado). O fator tempo não apresentou efeito significativo para um nível de confiança de 90%.

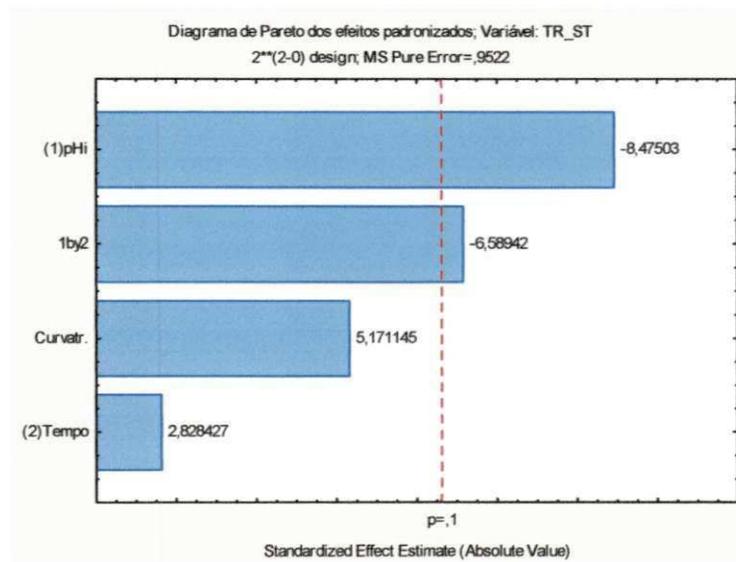


Figura 13 - Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de sólidos totais.

A superfície resposta para a taxa de remoção de sólidos totais (Figura 14) foi gerada para visualizar qual a melhor região do espaço experimental obtêm-se o melhor resultado e que merece um estudo aprofundado.

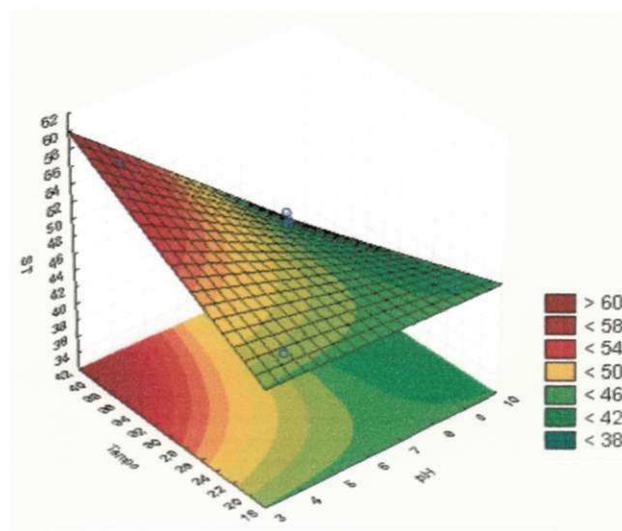


Figura 14 - Superfícies de resposta da taxa de remoção de sólidos totais em função das variáveis independentes pH inicial e tempo de eletrólise.

Pela superfície de resposta para a remoção de sólidos totais do efluente (Figura 14) pode-se verificar que quando o tempo de tratamento é pequeno o pH inicial não tem nenhuma influência sobre a taxa de remoção, no entanto, quando o pH inicial é ácido na faixa de 3-5 a taxa de remoção é fortemente influenciada pelo tempo de tratamento tendendo a um valor de remoção de 60% quando o tempo é de 42 minutos. Conforme verificado pelo diagrama de Pareto (Figura 13) o aumento simultâneo das variáveis pH inicial e tempo de eletrólise acarreta em uma redução da taxa de remoção.

4.3.1.2 - Taxa de remoção de Turbidez

A partir dos dados experimentais exposto na tabela 8 verificou-se que a maior eficiência de remoção da turbidez foi obtida em meio ácido (pH=4) e com um tempo de eletrólise de 40 minutos (ensaio 3). O mesmo foi observado por outros pesquisadores como Kobya et al. (2003) e Kobya et al. (2008) onde houve um decréscimo na eficiência de remoção de turbidez quando o pH foi menor do que 4 e maior do que 8.

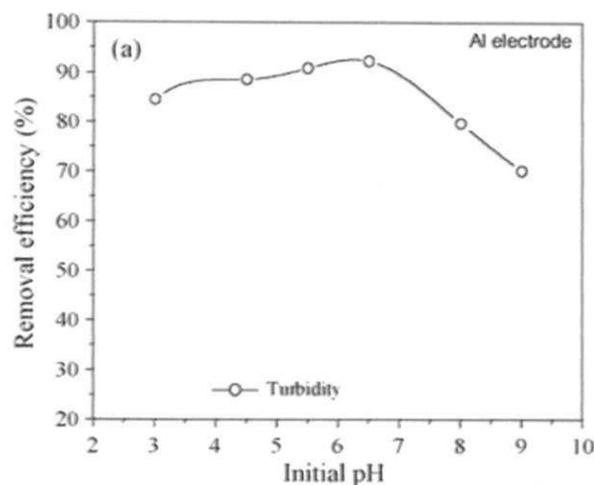


Figura 15 - Efeito do pH sobre a eficiência de remoção de turbidez no tratamento do efluente de indústria de alimentos. Fonte: KOBAYA et al. (2008).

A possível explicação para este fenômeno foi dado através da observação do diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, o qual mostra que a extensão da hidrólise do Al^{3+} depende do pH (WANG et al., 2009). O decréscimo ocorrido na taxa de remoção de turbidez quando o pH inicial foi 9 deve-se ao fato de que em pH alcalino ocorre a diminuição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e ao aumento dos ânions monomérico $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, estas espécies solúveis são menos eficazes na remoção de poluentes.

Segundo Merzouk et al. (2009) dois mecanismos são, geralmente, considerados sobre o efeito do pH na remoção de turbidez: *precipitação* para pH abaixo de 4 e *adsorção* para pH maior. A adsorção pode proceder sobre o $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou sobre o ânion monomérico $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dependendo da estrutura química do poluente. A formação do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, foi ótima quando o pH esteve na faixa de 4 a 8, o que correspondeu ao valor de pH ótimo investigado no trabalho destes autores.

Na Tabela 10 encontra-se apresentada a análise de variância (ANOVA) referente a análise da taxa de remoção de turbidez para um nível de confiança de 95%.

Tabela 10 - Análise de variância dos efeitos principais e interações dos fatores estudados sobre a variável resposta taxa de remoção de turbidez.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Curvatura	1	0,08168	0,08168	0,1837
(1) pH	1	6,12563	6,12563	0,0218
(2) Tempo	1	12,0756	12,0756	0,0155
Interação (1)(2)	1	1,1556	1,1556	0,0501
Erro puro	1	0,0072	0,0072	
Total	5	19,4457		
R ² =0,94		R=0,96	R ² _{max} =0,99	

A ANOVA apresentou o valor de P para a média igual a 0,002 (APÊNDICE A) que é menor do que o nível de significância adotado (0,05), desta forma, pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que os fatores pH inicial e tempo de eletrólise influenciaram na variável resposta taxa de remoção de turbidez.

Segundo a Tabela 10, o valor do coeficiente de determinação (R²) foi igual a 0.94, o que significa dizer que 94% da variabilidade dos dados podem ser explicados.

O valor de P, para a interação entre os fatores foi maior que o nível de significância adotado de 0,05 (0,050146), o que indica que a interação entre os fatores não influenciou significativamente a taxa de remoção de turbidez.

Os efeitos individuais e combinado que as variáveis independentes exercem sobre a resposta é mostrado através do diagrama de Pareto (Figura 16).

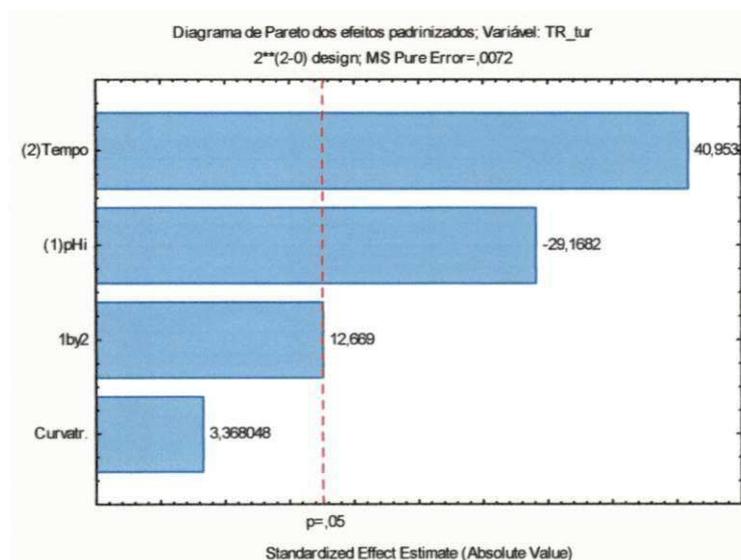


Figura 16 - Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 95% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de turbidez.

Observa-se neste diagrama que o fator tempo de eletrólise e pH inicial apresentam efeito estatisticamente significativo sobre a resposta taxa de remoção de turbidez, onde a maior influência é observada para o tempo de eletrólise, constatando-se que esta variável é a que mais influencia no processo de eletrocoagulação para a remoção de turbidez. O efeito positivo deste fator (3,47) indica que ocorre um aumento na taxa de remoção quando estes têm seus valores aumentados do menor (-1) para o maior nível (+1). O fator pH inicial tem um efeito negativo na variável resposta, ou seja, um aumento no pH inicial de 4 para 9 reduz a taxa de remoção da turbidez em 2,47%. No ensaio 3, verificou-se que um aumento no tempo de eletrólise de 20 a 40 minutos para um pH inicial igual a 4 conduziu a uma taxa de remoção de 99,39%.

A superfície de resposta para a taxa de remoção de turbidez (Figura 17) é apresentada para visualizar qual a região do espaço experimental obtêm-se o melhor resultado.

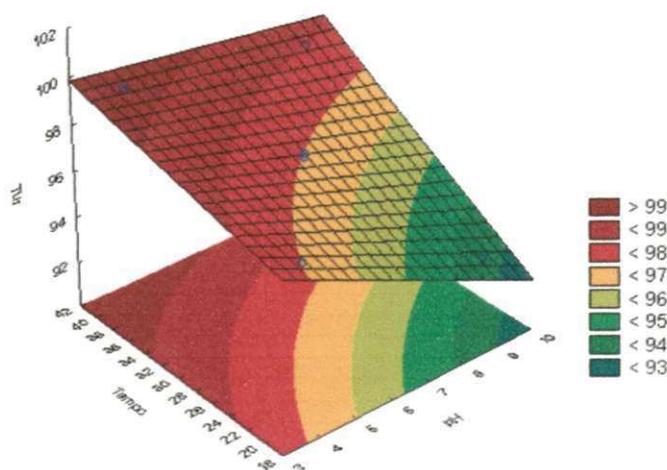


Figura 17 - Superfície de resposta para a taxa de remoção de turbidez em função das variáveis independentes, pH inicial e tempo.

Na Figura 17 observa-se que a taxa de remoção de turbidez aumenta consideravelmente com o tempo de tratamento, quando o pH inicial do efluente encontra-se em meio ácido (entre 4 e 3) e é reduzida a medida que o pH inicial se encaminha para a alcalinidade, sendo necessário um tempo maior para que se atinja uma boa taxa de remoção. A remoção da turbidez se aproxima do seu valor máximo quando o pH inicial está entre 3 e 4, e o tempo de eletrólise entre 34 e 42 minutos.

4.3.1.3 - Taxa de remoção óleos e graxas

Na tabela 8 verifica-se que a taxa de remoção de óleos e graxas é mais uma variável resposta influenciada pelo pH inicial do efluente no processo de eletrocoagulação. É observado (tabela 8) para um tempo de 20 minutos que quando o pH inicial muda do valor 4 (ensaio 1) para o 9 (ensaio 2) a eficiência de remoção diminui, o mesmo ocorre quando o tempo de tratamento foi 40 minutos, e isto se deve a baixa formação dos flocos reativos de hidróxido de alumínio que ocorre quando o pH é alcalino.

Chavalparit e Ongwandee (2009) verificaram em seus experimentos que um aumento no tempo de reação conduziu a um aumento na remoção de poluentes. Na figura 18 observa-se que os autores obtiveram uma remoção de óleos e graxas em mais de 90%.

Chen et al. (2004), observaram que a máxima remoção de óleos e graxas ocorreu quando o pH esteve em torno de 7. Crespilho et al. (2004) verificaram uma efetiva remoção de óleos e graxas em seu trabalho, a eletrocoagulação removeu 96,3% dos óleos e graxas presentes no efluente bruto.

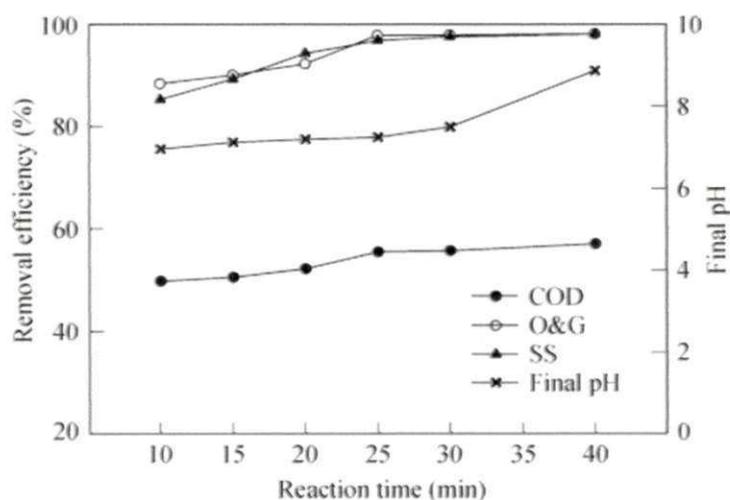


Figura 18 – Efeito do tempo de sobre a eficiência de remoção – pH inicial: 6. Fonte: CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009).

Uma das maiores vantagens da eletrocoagulação/flotação é a remoção de óleos e graxas. Esse fato ocorre devido à facilidade de coagulação e flotação das moléculas de óleos e graxas, e isto é devido à interação dessas moléculas com o hidróxido de alumínio, formam-se colóides com densidade bem menor que a da água. Esses colóides deslocam-

se naturalmente para a superfície do reator com o auxílio das microbolhas geradas no processo (CHEN et al. 2000).

Uma flotação efetiva é primeiramente atribuída a geração de minúsculas e uniformes bolhas. A eficiência de separação no processo de flotação depende fortemente do tamanho das bolhas. Isto é porque pequenas bolhas fornecem uma maior área de superfície para a ligação da partícula. Os tamanhos típicos de bolhas na eletroflotação sempre estão na faixa de 20-70 μ m, muito menor do que aqueles observados na flotação por ar induzido, este tamanho de bolhas fornece área de superfície suficiente para a agregação das finas partículas desestabilizadas (MERZOUK et al., 2009).

Na Tabela 11 encontra-se a análise de variância para a taxa de remoção de óleos e graxas, usada para determinar ao nível de 10% de significância se os fatores foram ou não significativos.

Tabela 11 - Análise de variância dos efeitos principais e interações dos fatores estudados sobre a variável resposta taxa de remoção de óleos e graxas.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Curvatura	1	0,1728	0,1728	0,2279
(1) pH	1	0,6889	0,6889	0,1179
(2) Tempo	1	1,6129	1,6129	0,0775
Interação (1)(2)	1	0,5184	0,5184	0,1354
Erro puro	1	0,0242	0,0242	
Total	5	3,0172		
R ² =0,76		R=0,87	R ² _{max} =0,99	

A ANOVA apresentou o valor de P para os efeitos principais igual a 0,004 (APÊNDICE A) que é menor do que o nível de significância adotado (0,10) para os dois fatores. Isto quer dizer então, com 90 % de confiança, que os fatores têm influência significativa na taxa de remoção de óleos e graxas. Observa-se na tabela 11 que o valor do coeficiente de determinação (R²) foi igual a 76%, indicando que 76% da variabilidade dos dados são explicados.

Analisando a influência que os fatores têm sobre a variável resposta, pode-se observar no diagrama de Pareto (figura 19) que apenas o tempo teve efeito estatisticamente significativo sobre a variável resposta e este efeito foi positivo. Ou seja, aumentar o tempo de eletrólise de 20 para 40 minutos acarreta em um aumento de 1,27% na taxa de remoção de óleos e graxas. Já o fator pH inicial apesar de não ser estatisticamente significativo tem um efeito negativo sobre a taxa de remoção, indicando

que ao aumentar o pH inicial do efluente do menor nível (-1) para o maior (+1) conduz a uma diminuição na variável resposta.

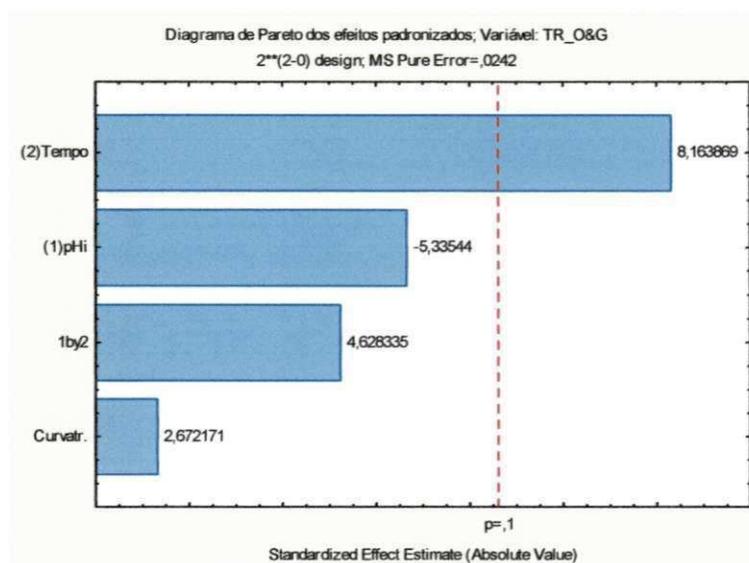


Figura 19 - Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 90% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de óleos e graxas.

A superfície resposta para a taxa de remoção de óleos e graxas (Figura 20) foi gerada para visualizar qual a melhor região do espaço experimental obtêm-se o melhor resultado e que merece um estudo aprofundado.

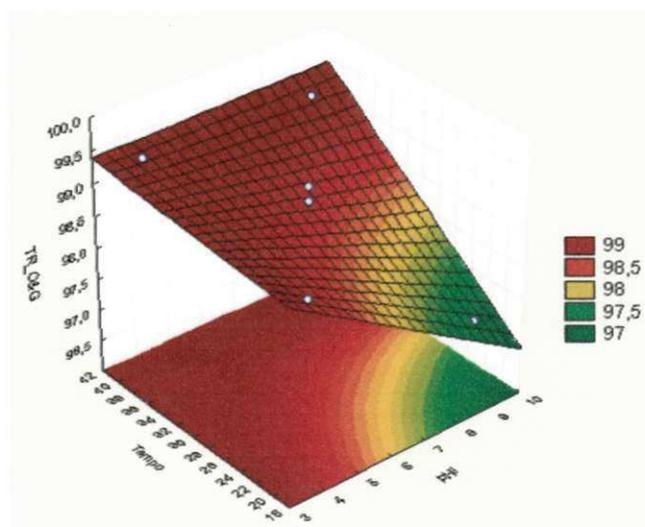


Figura 20 – Superfície de resposta para a taxa de remoção de óleos e graxas em função das variáveis independentes pH inicial e tempo de eletrólise.

Observa-se na Figura 20 que quando se utiliza um pH inicial do efluente ácido (pH entre 3 e 4) um tempo de tratamento de 30 minutos é suficiente para alcançar uma

taxa de remoção de 99%, no entanto a medida que o pH inicial se encaminha para a alcalinidade verifica-se que é necessário um tempo de eletrólise elevado (40 minutos) para que a remoção alcance uma faixa de 99% de remoção.

4.3.1.4 - Taxa de remoção de DQO

Moreno-Casillas et al. (2007) verificaram que dependendo dos compostos orgânicos presentes no efluente, após o processo de eletrocoagulação a DQO pode ser aumentada, permanecer aproximadamente a mesma, ser parcialmente removida, ou ser altamente removida. No presente trabalho foi observado (Tabela 8) que houve uma boa remoção de DQO quando se utilizou um pH inicial ácido (pH igual a 4) e um tempo de eletrólise igual a 40 minutos (ensaio 3), alcançando uma taxa de remoção de 66% e nos ensaios 5 e 6 a taxa de remoção foi menor alcançando o de 23 e 25% de remoção, logo estes valores podem estar interligados ao valor do pH final do efluente que foi próximo de 10.

Diversos autores (CHEN et al. 2000; MORENO-CASILLAS et al., 2007; WIMMER, 2007; DIAZ et al., 2006) verificaram que o processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio tem alta eficiência de remoção de DQO quando se é utilizado baixos valores de pH inicial (entre 4 e 5).

Moreno-Casilla et al. (2007) descreveram o mecanismo de remoção de DQO, e segundo os autores quando a DQO é pouco removida, significa que, os compostos miscíveis e solúveis não reagiram totalmente com o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ e portanto, não serão removido com a eletrocoagulação, permanecendo então na solução. Porém, quando os compostos orgânicos reagem com Al(OH)_3 para formar compostos insolúveis, estes serão completamente removidos do efluente.

Em complemento, Crespilho et al. (2004) discorre que, com o aumento do pH, as diferentes formas de hidróxidos de alumínio, formadas durante o processo eletrolítico, tendem a ficar solúveis, devido às reações de complexação com íons OH^- . Assim, uma parte do alumínio gerado e solúvel não participa das reações de coagulação e tende a ficar em solução, principalmente na forma de Al(OH)_4^- , contribuindo para a baixa remoção de poluentes do efluente.

Chen et al. (2000) esclareceram que a DQO de um efluente é proveniente de duas fontes: óleos e graxas assim como, de compostos orgânicos dissolvidos. No entanto, segundo esses autores a eletrocoagulação é mais eficaz na remoção de óleos e graxas do

que na remoção de compostos orgânicos dissolvidos. Chavalparit et al. (2009) afirma que quando a quantidade de DQO residual ainda é alta no efluente do biodiesel mesmo após o tratamento, isto se deve a glicerina e ao metanol que é pouco removido no processo.

Na Tabela 12 encontra-se a análise de variância para a taxa de remoção de DQO, usada para determinar ao nível de 10% de significância se os fatores foram ou não significativos.

Tabela 12 - Análise de variância dos efeitos principais e interações dos fatores estudados sobre a variável resposta taxa de remoção de DQO.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Curvatura	1	712,096	712,096	0,0464
(1) pH	1	361,000	361,000	0,0651
(2) Tempo	1	86,304	86,304	0,1318
Interação (1)(2)	1	100,200	100,200	0,1225
Erro puro	1	3,809	3,809	
Total	5	1263,409		
R ² = 0,35		R=0,59	R ² _{max} =0,99	

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,266 (APÊNDICE A) que é maior do que o nível de significância adotado (0,1), isto quer dizer que as médias não são diferentes entre si. Portanto, os fatores pH inicial e tempo de eletrólise não influenciaram na variável resposta taxa de remoção de DQO.

Segundo a Tabela 12, o valor do coeficiente de determinação (R²) foi igual a 0,35, o que significa dizer que 35% da variabilidade dos dados são explicados.

O valor de P para a curvatura foi menor que o nível de significância adotado (0,1) sendo o valor igual a 0,04. Como a curvatura foi significativa um planejamento composto central deve ser realizado para verificar a existência de termos quadráticos, no entanto o planejamento fatorial adotado neste trabalho pode mostrar de forma eficaz qual a região do espaço experimental é mais promissora.

O pH inicial mostrou também ser estatisticamente significativo visto que seu valor de P foi menor que o nível de significância adotado (0,1).

Os efeitos para a resposta taxa de remoção de DQO podem ser visualizados através do diagrama de Pareto (Figura 21).

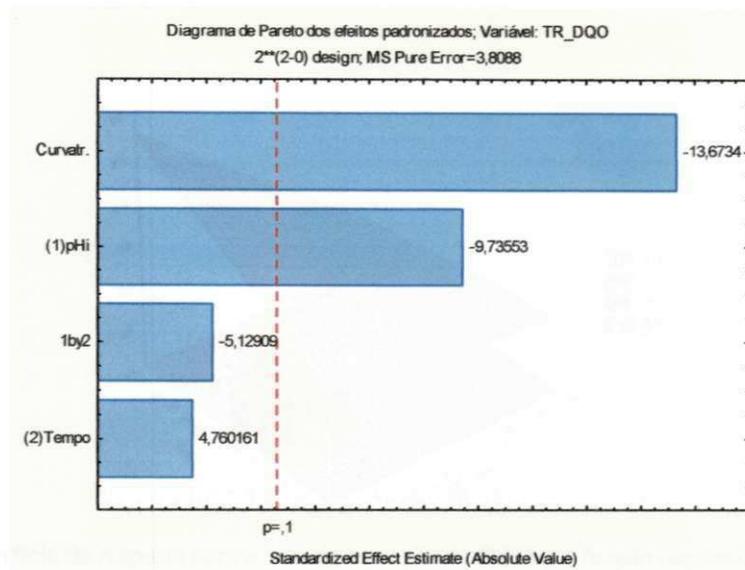


Figura 21- Diagrama de Pareto representando a estimativa dos efeitos ao nível de 95% de confiança sobre a variável resposta taxa de remoção de DQO.

Observa-se neste diagrama (Figura 21) que os fatores pH inicial do efluente e a curvatura exerceram efeito principal estatisticamente significativo sobre a variável resposta taxa de remoção de DQO. O efeito do pH inicial sobre a resposta foi negativo e bastante pronunciado, indicando que ao aumentar este fator do menor nível (-1) para o maior nível (+1) ocorre uma diminuição de 19% na taxa de remoção de DQO do efluente a ser tratado. Já a interação dos fatores apesar de não ter sido estatisticamente significativa tem uma tendência negativa sobre a resposta conduzindo a uma diminuição de 10% quando os dois fatores aumentam simultaneamente do menor nível (-1) para o maior nível (+1).

A superfície resposta para a taxa de remoção de óleos e graxas (Figura 22) foi gerada para visualizar qual seria a melhor região do espaço experimental e assim realizar um estudo em trabalhos posteriores.

5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se obter as seguintes conclusões:

- A partir da caracterização físico-química do efluente proveniente da lavagem do biodiesel foi possível determinar que este efluente apresentou-se fora dos padrões de lançamento de efluentes estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA 357).
- O parâmetro pH inicial do efluente mostrou ser importante no processo de eletrocoagulação/flotação, onde os resultados indicaram que um pH inicial ácido (igual a 4) é o mais indicado para a remoção de poluentes devido a formação do hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$, maior responsável pela remoção de poluentes e que ocorre nessa faixa de pH.
- O tempo de eletrólise mostrou ser o parâmetro mais importante, pois está associado a uma melhor remoção de poluentes e ao consumo de energia.
- Verificou-se que a eletrocoagulação/flotação é um processo bastante promissor, de baixo custo energético. É tecnicamente viável ao tratamento do efluente do biodiesel em termos de remoção de turbidez e óleos e graxas.
- Os melhores resultados foram obtidos para o ensaio numero 3, onde o efluente tratado teve um pH final de 7,43, remoção de turbidez de 99,39% (6,1 uT), sólidos totais de 55,88% (2400 mg/L), óleos e graxas de 99,34% e DQO de 66,78%.
- A remoção de DQO foi satisfatória, no entanto, a quantidade de DQO no efluente após o tratamento foi elevada devido à menor significância na remoção de glicerina e metanol.
- O processo de eletrocoagulação/flotação é possivelmente adequado para um tratamento primário do efluente do biodiesel. O uso combinado da eletrocoagulação seguida de um tratamento biológico pode ser viável e alcançar excelente remoção de DQO.
- A eletrocoagulação representa uma grande alternativa frente aos tratamentos de efluentes convencionais. A viabilidade de controlar a quantidade de alumínio liberada no efluente por meio da corrente elétrica é uma grande vantagem, pois essa variável é facilmente manipulada em controle de operação em escala industrial.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um planejamento composto central para verificar a existência de termos quadráticos;
- Verificar o efeito do aumento da área dos eletrodos e do número de eletrodos sobre a taxa de remoção dos contaminantes;
- Realizar os experimentos em um efluente sintético, visto que se conhecem quais as impurezas contidas no efluente.
- A partir do planejamento fatorial realizado ampliá-lo com mais ensaios e torná-lo um planejamento composto central (planejamento em estrela), ou então deslocar para uma região mais promissora, em que um novo fatorial pode ser realizado.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, 2010 – O biodiesel obrigatório. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 21 de Junho de 2010.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Washington D.C.:A.P.H.A., Chapter 3, 1995, p.5.

ANGELIS, Dejanira F. de; CORSO, Carlos R.; BIDOIA, Ederio D.; MORAES, Peterson B.; DOMINGOS, Roberto N.; ROCHA-FILHO, Romeu C.; **Eletrólise de resíduos poluidores. I – efluente de uma industria liofilizadora de condimentos**. Revista Química Nova, v. 21, n. 1, 1998.

ALEGRE, Ranulfo Monte; DELGADILLO, Sergio Alejandro M.; **Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo (Parte I)**. Revista DAE – SABESP, n. 171, mai/jun 1993.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2º Edição. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 1996. p. 61-101.

BALASUBRAMANIAN, N.; MADHAVAN, K.; **Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation**. Chemical Engineering Technology, v. 24, n. 5, p. 519-521, 2001.

BERNARDO, L. D. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, 1ª Edição, ABES: Rio de Janeiro, 1993.

BOCARDI, R. C. **Panorama Atual do Biodiesel**. Monografia (Especialização em motores combustíveis) - PUC-PR, CEFET-PR, UFPR, UFSC, Curitiba, 2004. 82p.

CAÑIZARES, Pablo; MARTÍNEZ, Fabiola; JIMÉNES, Carlos; LOBATO, Justo; RODRIGO, Manuel. **Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes**. Environmental Science Technology, v. 40, n. 20, p. 6418-6424, 2006.

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.

CHAVALPARIT, Orathai; ONGWANDEE, Maneerat; **Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology**. Journal of Environmental Sciences, v. 21, n. 11, p. 1491-1496, 2009.

CHEN, Xueming; CHEN, Guohua; YUE, Po Lock; **Novel Electrode system for electroflotation of wastewater**. Environmental Science Technology, v. 36, n. 36, p. 778-783, 2002.

CHEN, G.; **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** Separation and Purification, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, G. H., CHEN, X. M., & YUE, P. L.; **Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater.** Journal of Environmental Engineering, v. 126, n. 9, p. 858–863, 2000a.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.** Separation and Purification Technology, v. 19, n. 1-2, p. 65-76, 2000b.

CHEN, G.; LI, W.; CHEN, X.; ZUO, Q. **Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water.** Journal of Hazardous Materials, v. 159, n.2, p. 452- 457, nov. 2008.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. **Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation.** Journal Chemical Engineering Science, v. 57, n. 13, p. 2449-2455, jul. 2002.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. (1995). **Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate.** Water Research, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CRESPILHO, Frank Nelson; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. **Eletroflotação – Princípios e Aplicações.** São Carlos: Editora Rima, 2004. 96p.

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira.; **Tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** Química Nova, v. 27, n. 3, 387- 392. 2004.

Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300005. Acesso em: 20/06/09.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **CONAMA.** RESOLUÇÃO nº 357, de 17 de Março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
Acesso em: 16/10/09.

CULP, Russell L.; CULP, Gordon L.; **Advanced Wastewater treatment.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971, 310p.

DABDOUD, Miguel J.; BRONZEL, João I.; RAPIM, Márcia A.; **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DANESHVAR, N. ; OLADEGARAGOZE, A. ; DJAFARZADEH, N. ; **Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters.** Journal Hazardous Materials, v. 129, p.116-122, 2006.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; AMANI, Ghadim A. R.; RASOULIFARD, M. H.; **Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process:**

Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). Journal of Hazardous Materials, v. 148, n. 3, p. 566-572, set. 2007.

DANTAS, Hérmesson Jales. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*).** 2005. Dissertação (mestrado em química), programa de pós-graduação em química, Universidade Federal da Paraíba, 2005.

Deliberação Normativa COPAM n.º 010/86 - Padrões de lançamento de efluentes líquidos, de forma direta ou indireta, nos cursos d'água do Estado de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.ufv.br/dea/lqa/padroes.htm>.

DE BONI, L. A. B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D.; SANTOS, F. A. **Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** Periódico Tchê Química. v. 4, n. 7, p. 41-51, Jan. 2007.

DIAZ, Carlos Barrera; MORALES, Gabriela; CORDOBA, Liliana A vila; SILVA, Thelma Pavo; BILYEU, Bryan. **Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater.** Ind. Eng. Chem. v. 45, p. 34-38, 2006.

ESSADKI, A. H.; BENNAJAH, M.; GOURICH, B.; VIAL, Ch.; AZZI, M.; DELMAS, H.; **Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor – Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study.** Chemical Engineering Processing, v. 47, p. 1211-1223, 2008.

FACCIO, C. **Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona.** Ciência e tecnologia dos alimentos. Campinas, Abr-Jun, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v24n2/v24n2a04.pdf>, Acesso em: 20/07/09.

FERREIRA, Leticia Henn. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2006. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000409245>. Acesso em: 20/07/09.

FORNARI, Marilda Menchon Tavares. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluente de curtume.** Dissertação (Mestrado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2007. Disponível em: [http://cac-
php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/marilda_menchon_tavares_fornari.pdf](http://cac-
php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/marilda_menchon_tavares_fornari.pdf)
Acesso em: 29/10/09.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering. v. 92, n.5, pp.405-416, 2001. Disponível em: www.sciencedirect.com.

GAO, Shanshan; YANG, Jixian; TIAN, Jiayu; MA, Fang; TU, Gang; DU, Maoan. **Electro-coagulation–flotation process for algae removal.** Journal of Hazardous Materials. v. 177, p. 336–343, 2010.

GE, J., QU, J., LEI, P., LIU, H. **New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater.** Sep. Purif. Technol., v. 36, p.33-39, 2004.

GERPEN, Jon Van. **Biodiesel processing and production.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GIORDANO, Gandhi; FILHO, Olavo Barbosa. **O processo eletrolítico aplicado ao saneamento ambiental de balneários.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio Grande do Sul, 2000.

GOLDER, A. K. , HRIDAYA, N. , SAMANTA, A. N. , RAY, S. **Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes.** J. Hazard. Mater. B 127, p. 134-140, 2005.

GRANJEIRO, Rosa Virgínia Tavares. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel de mamona.** 2009. 53 p. Dissertação (Mestrado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

HOLT, Peter K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. **The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology.** Journal Chemosphere, v. 59, n. 3, p. 355-367, 2005.

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; WARK, Mary; MITCHELL, Cynthia A. **A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation.** Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 211, n. 2-3, p. 233-248, 2002.

HOSNY, Asharaf Y.; Separation oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. **Separations Technology.** v. 6, p. 9-17, 1996.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 1º Edição digital. São Paulo: IMESP, 1985. Cap 3. 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. Van; KRAHL, J.; RAMOS, Luis P. **Manual de Biodiesel.** 1º Ed. São Paulo. Editora Edgard Blucher. 2006. 338p.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; CAN, O. T. **Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes.** Ind. Eng. Res. v. 42, n.14, p. 3391-3396, 2003.

KOBYA, Mehmet; BAYRAMOGLU, Mahmut; CAN, Orhan Taner; SOZBUR, Mustafa. **Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater.** Separation and Purification Technology, v. 37, p. 177-125, 2004.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation.** Desalination, v. 190, n. 1-3, p. 201-211, 2006.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S.; **Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 1133-1140, 2008.

KOREN, J. P. K.; SYVERSEN, U.; **State-of-the-art electroflocculation.** *Filtration & Separation*, v. 32, n. 2, p. 146-156, Feb. 1995.

LIU, M.; SUN, R. Y.; ZHANG, J. H.; BI, N. Y.; WEI, L.; LIU, P.; KEI, C. F.; **Elimination of excess fluoride in potable water with coagulation by electrolysis using aluminum anode.** *Fluoride*, v. 20, n. 2, p. 54-63, 1983.

LEITE, José Cleidimário Araújo. **Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. DE O.; **Aplicação da eletroflotação para remoção de óleo emulsionado em águas de produção de campos de petróleo.** 4º PDPETRO, Campinas. São Paulo, outubro 2007.

MANSOUR, L. Ben; CHALBI, S. **Removal of oil/water emulsion using electroflotation process.** *Journal of applied Electrochemistry*, v. 36, n. 5, p. 577-581, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A.; **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MACEDO, J. A. **Métodos laboratoriais de análises físico-química e bacteriológica.** 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2003.

MALAKOOTIAN, M.; YOUSEFI, N.; **The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water.** *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* v. 6, n. 2, p. 131-136, 2009.

MERZOUK, B.; GOURICHI, B.; SEKKI, A.; MADANI, K.; CHIBANI, M. **Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique A case study.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 215-222, 2009.

MELO, Henio Normando de Souza; MELO, Josette Lourdes de Sousa; NETO, Cícero Onofre de Andrade; GIMARÃES, Adriana Karla Virgolino. **Estudo estatístico da distribuição do teor de óleos e graxas em esgoto doméstico e efluentes de filtros anaeróbios.** In: XXVIII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, México, outubro, 2002.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.; COCKE, D. I. **Electrocoagulation (EC) – Science and Applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, n. 1, p. 29-41, Jun. 2001.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.114, p.199-210, out. 2004.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; De PETRIS WERY, AYEDI, H. F.; **Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process.** Journal of Hazardous Materials, v. 150, n. 1, p 124-135, Jan. 2008.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.; HUBELE, Norma F. **Estatística Aplicada à Engenharia.** 2º Ed. Rio de Janeiro. Editora LCT. 2004. 35p.

MORENO-CASILLAS, Hector A.; COCKE, David L.; GOMES, Jewel A.G.; MORKOVSKY, Paul; PARGA, J.R.; PETERSON, Eric.; **Electrocoagulation mechanism for COD removal.** Separation and Purification Tecnology, v. 57, p. 204-211, 2007.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. **Separations of pollutants from tannery by electroflotation.** Separation and Purification Tecnology, v. 40, p. 69-75, 2004.

OGUTVEREN, U. B.; KOPARAL, S. **Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment.** Journal of Environmental Science and Health, v. 32, n. 9 e 10, p. 2507-2520, Out. 1997.

OLIVEIRA, Debora Machado. **Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da industria petrolífera, utilizando solo argiloso e betonita.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), programa de pós graduação em engenharia ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 153 p. 2003.

PHUTDHAWONG, W.; CHOWWANAPHOONPOHN, S.; BUDDHASUKH, D. **Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds.** Analytical Sciences, v. 16, n. 10, p. 1083-1084, 2000.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado,** 1º, Tecbio, Fortaleza, 2003.

PEREIRA, Alline Figueiredo Soares. **Aplicação da Eletroflotação no Tratamento de Efluente na Industria Têxtil.** 2007. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura,** Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, CEFET-PR, 2001, Dissertação de Mestrado.

RICORDEL, Catherine. DARCHENB, André. HADJIEV, Dimiter. **Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses.** Separation and Purification Tecnology, 2010, doi:10.1016/j.seppur.2010.06.024.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. **Onshore testing of produced water by electroflocculation.** Filtration & Separation, v. 39, n. 8, p. 877-882, Out. 1997.

RODRIGUES, Marina de Castro; BRITO, Rodolfo Siqueira; SINOTI, André Luis Lopes; SOUZA, Marco Antonio Almeida. **Tratamento eletrolítico de efluentes de reatores anaeróbios**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. Disponível em: www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-087.pdf Acesso dia: 13/05/09

RESOLUÇÃO CNPE Nº 6, DE 16 DE SETEMBRO DE 2009 – disponível em: http://www.abdir.com.br/legislacao/legislacao_abdir_26_10_09_3.pdf. Acesso dia: 10/05/10.

SÁNCHEZ, L. Calvo; LECLERC, Jean Pierre; TANGUY, G.; CAMES, M. C.; PATERNOTTE, G.; VALENTIN, G.; ROSTAN, A.; LAPICQUE, F. **An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD**. Environmental Progress, v. 22, n. 1, p. 57-65, abr. 2003.

SHEN, Feng; XUEMING, Chen; GAO, Ping; CHEN, Guohua; **Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater**. Chemical Engineering Sciences, v. 38, p. 987-993, 2003.

SILVA, Paul Regis Ferreira da; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. **Revisão Bibliográfica - Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível**. Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.3, p. 843-851, mai - jun, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>. Acesso dia: 19/10/09.

SILVA, Paulo Cesar França da. **Tratamento de resíduos líquidos industriais pelo processo eletrolítico: uma alternativa para o gerenciamento dos resíduos líquidos gerados nas indústrias mecânicas fabricante de equipamentos para produção de petróleo**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal Fluminense. Niterói, Rio de Janeiro. 2005. Disponível em: http://www.aedb.br/seget/artigos05/261_Tratamento%20eletrol.pdf. Acesso em: 29/10/09.

SILVA, M. G.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Estudo do processo de purificação do biodiesel de soja empregando a técnica do planejamento experimental**. In: II Congresso da rede brasileira de tecnologia do biodiesel, 2007. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/34.pdf. Acesso dia: 19/10/09.

SIVAKUMAR, Muttucumar; EMAMJOMEH, Mohammad M.; **Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes**. Journal of Environmental Management, v. 90, n. 5, p. 1663-1679, Abr. 2009.

SIVAKUMAR, M.; EMAMJOMEH, M. M. Electrochemical method for fluoride removal: Measurement, Speciation and Mechanisms. **Ninth Annual Environmental Research event**, Australia, 2005.

SIFUENTES, Leila del Socorro Estrada de. **Estudo do Tratamento Eletrolítico das Águas Residuárias de uma Indústria de Doces**. 1992. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

SINOTI, André Luis Lopez; SOUZA, Marco Antonio Almeida de. **Processo Eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-047.pdf>>. Acesso em: 14/07/09.

SKELTON, R. L.; BERRIOS, M.; **Comparison of purification methods for biodiesel.** Chemical Engineering Journal, v. 144, n. 3, p. 459 – 465, Nov. 2008.

SRIRANGSAN, A.; CHAVALPARIT, O.; **Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process.** In: International Symposium on Environmental Management: Hazardous-Environmental Management Toward Sustainability, Set. 2008.

SRIRANGSAN, Anchalee; ONGWANDEE, Maneerat; CHAVALPARIT, Orathai. **Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process.** International Journal published by the Thai society of higher education institutes on environment – EnvironmentAsia, v. 2, n. 2, p. 15-19, 2009. Disponível em: <<http://www.tshe.org/ea/pdf/vol2%20no2%20p15-19.pdf>>. Acesso em: 15 mai 2010.

SOLAK, Murat; KILIÇ, Mehmet; YAZICI, Hüseyin; SENCAN, Aziz. **Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 345–352, 2009.

TEZCAN UN, Umran; KOPARAL, A. Savas; OGUTVEREN, Ulker Bakir. **Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes.** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 428-433, 2009.

TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações.** 2ª Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 217 p.

TOREM, Mauricio Leonardo; CUNHA, Fabíola Oliveira da; CASQUEIRA, Rui de Góes. **Eletroflotação aplicada à remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 1, n. 4, p.40-46, abril-junho, 2005.

VON SPERLIN, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias,** 2ª Ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Belo Horizonte, 1996.

WANG, Chin-Ta; CHOU, Wei-Lung; KUO, Yi-Ming; **Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation.** Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 81-86, Mai. 2009.

WIMMER, Ana Christina Souza. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ZONGO, Inoussa; MAIGAB, Amadou Hama; WÉTHÉB, Joseph; VALENTINA, Gérard; LECLERCA, Jean-Pierre; PATERNOTTEA, Gérard; LAPICQUE, Francois.

Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. Journal of Hazardous Materials, v.169, p. 70 -76.

APÊNDICE A

Saída do programa *Statística 6.0* para a variável taxa de remoção sólidos totais.

ANOVA; Var.:TR_ST; R-sqr=,99338; Adj:,96688
2**(2-0) design; MS Erro Puro =,9522 DV: TR_ST

	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	25,4625	1	25,46253	26,74074	0,121609
(1)pHi	68,3929	1	68,39290	71,82619	0,074771
(2)Tempo	7,6176	1	7,61760	8,00000	0,216347
1 by 2	41,3449	1	41,34490	43,42039	0,095881
Pure Error	0,9522	1	0,95220		
Total SS	143,7701	5			

Coefficientes Regressão; Var.:TR_ST; R-sqr=,99338; Adj:,96688
2**(2-0) design; MS Erro Puro =,9522 DV: TR_ST

	Regressn	Std.Err.	t(1)	p	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	28,68400	4,297986	6,67382	0,094686	1,54759	55,82041
Curvatr.	4,37000	0,845074	5,17115	0,121609	-0,96559	9,70559
(1)pHi	2,20400	0,617155	3,57123	0,173812	-1,69256	6,10056
(2)Tempo	0,97390	0,135914	7,16555	0,088274	0,11577	1,83203
1 by 2	-0,12860	0,019516	-6,58942	0,095881	-0,25182	-0,00538

Efeitos Estimados; Var.:TR_ST; R-sqr=,99338; Adj:,96688;
2**(2-0) design; MS Erro Puro=,9522 DV: TR_ST

	Effect	Std.Err	t(1)	p	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	47,15000	0,487904	96,63793	0,006587	44,0695	50,23050	47,15000	0,487904	44,06950	50,23050
Curvatr.	8,74000	1,690148	5,17115	0,121609	-1,9312	19,4117	4,37000	0,845074	-0,96559	9,70559
(1)pHi	8,27000	0,975807	8,47503	0,074771	14,4310	2,10899	4,13500	0,487904	7,21550	1,05450
(2)Tempo	2,76000	0,975807	2,82843	0,216347	-3,4010	8,92101	1,38000	0,487904	-1,70050	4,46050
1 by 2	6,43000	0,975807	6,58942	0,095881	12,5910	0,26899	3,21500	0,487904	6,29550	0,13450

Saída do programa *Statistica 6.0* para a variável taxa de remoção turbidez.

ANOVA; Var.:TR_tur; R-sqr=,99963; Adj:,99815
2**(2-0) design; MS Pure Error=,0072 DV: TR_tur

	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,08168	1	0,08168	11,344	0,183740
(1)pHi	6,12563	1	6,12563	850,781	0,021817
(2)Tempo	12,07562	1	12,07562	1677,170	0,015542
1 by 2	1,15562	1	1,15562	160,503	0,050146
Pure Error	0,00720	1	0,00720		
Total SS	19,44575	5			

Coefficientes de regressão; Var.:TR_tur; R-sqr=,99963; Adj:,99815
2**(2-0) design; MS Pure Error=,0072 DV: TR_tur

	Regressn	Std.Err.	t(1)	p	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	99,15000	0,373738	265,2929	0,002400	94,40121	103,8988
Curvatr.	0,24750	0,073485	3,3680	0,183740	-0,68621	1,1812
(1)pHi	-1,14000	0,053666	-21,2426	0,029947	-1,82189	-0,4581
(2)Tempo	0,03400	0,011819	2,8768	0,212976	-0,11617	0,1842
1 by 2	0,02150	0,001697	12,6690	0,050146	-0,00006	0,0431

Efeitos estimados; Var.:TR_tur; R-sqr=,99963; Adj:,99815
2**(2-0) design; MS Pure Error=,0072 DV: TR_tur

	Effect	Std.Err	t(1)	p	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.Err	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	96,95250	0,042426	2285,192	0,000279	96,41342	97,49158	96,95250	0,042426	96,41342	97,49158
Curvatr.	0,49500	0,146969	3,368	0,183740	-1,37242	2,36242	0,24750	0,073485	-0,68621	1,18121
(1)pHi	-2,47500	0,084853	-29,168	0,021817	-3,55316	1,39684	-1,23750	0,042426	-1,77658	0,69842
(2)Tempo	3,47500	0,084853	40,953	0,015542	2,39684	4,55316	1,73750	0,042426	1,19842	2,27658
1 by 2	1,07500	0,084853	12,669	0,050146	-0,00316	2,15316	0,53750	0,042426	-0,00158	1,07658

Saída do programa *Statistica 6.0* para a variável taxa de remoção de óleos e graxas

ANOVA; Var.:TR_O&G; R-sqr=,99198; Adj:,9599
2**(2-0) design; MS Pure Error=,0242 DV: TR_O&G

	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,172800	1	0,172800	7,14050	0,227969
(1)pHi	0,688900	1	0,688900	28,46694	0,117951
(2)Tempo	1,612900	1	1,612900	66,64876	0,077594
1 by 2	0,518400	1	0,518400	21,42149	0,135466
Pure Error	0,024200	1	0,024200		
Total SS	3,017200	5			

Coefficientes Regressão; Var.:TR_O&G; R-sqr=,99198; Adj:,9599
2**(2-0) design; MS Erro Puro =,0242 DV: TR_O&G

	Regressn	Std.Err.	t(1)	p	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	100,6320	0,685186	146,8681	0,004335	96,30591	104,9581
Curvatr.	0,3600	0,134722	2,6722	0,227969	-0,49060	1,2106
(1)pHi	-0,5980	0,098387	-6,0780	0,103811	-1,21919	0,0232
(2)Tempo	-0,0301	0,021667	-1,3892	0,397203	-0,16690	0,1067
1 by 2	0,0144	0,003111	4,6283	0,135466	-0,00524	0,0340

Efeitos estimados; Var.:TR_O&G; R-sqr=,99198; Adj:,9599
2**(2-0) design; MS Erro Puro =,0242 DV: TR_O&G

	Effect	Std.Err	t(1)	p	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	98,650	0,0777	1268,29	0,0005	98,15891	99,14109	98,6500	0,077782	98,15891	99,14109
Curvatr.	0,72000	0,269444	2,672	0,227969	-0,98120	2,42120	0,36000	0,134722	-0,49060	1,21060
(1)pHi	-0,83000	0,155563	-5,335	0,117951	-1,81219	0,15219	-0,41500	0,077782	-0,90609	0,07609
(2)Tempo	1,27000	0,155563	8,164	0,077594	0,28781	2,25219	0,63500	0,077782	0,14391	1,12609
1 by 2	0,72000	0,155563	4,628	0,135466	-0,26219	1,70219	0,36000	0,077782	-0,13109	0,85109

Saída do programa *Statistica 6.0* para a variável taxa de DQO.

ANOVA; Var.:TR_DQO; R-sqr=,99699; Adj: ,98493
2**(2-0) design; MS Pure Error=3,8088 DV: TR_DQO

	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	712,096	1	712,0961	186,9608	0,046476
(1)pHi	361,000	1	361,0000	94,7805	0,065163
(2)Tempo	86,304	1	86,3041	22,6591	0,131822
1 by 2	100,200	1	100,2001	26,3075	0,122582
Pure Error	3,809	1	3,8088		
Total SS	1263,409	5			

Coefficientes de regressão; Var.:TR_DQO; R-sqr=,99699; Adj: ,98493
2**(2-0) design; MS Pure Error=3,8088 DV: TR_DQO

	Regressn	Std.Err.	t(1)	p	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	19,3560	8,595971	2,2518	0,266066	-34,9168	73,6288
Curvatr.	-23,1100	1,690148	-13,6734	0,046476	-33,7812	-12,4388
(1)pHi	2,2060	1,234310	1,7872	0,324756	-5,5871	9,9991
(2)Tempo	1,7658	0,271828	6,4960	0,097238	0,0495	3,4821
1 by 2	-0,2002	0,039032	-5,1291	0,122582	-0,4466	0,0462

Efeitos estimados; Var.:TR_DQO; R-sqr=,99699; Adj: ,98493
2**(2-0) design; MS Pure Error=3,8088 DV: TR_DQO

	Effect	Std.Err	t(1)	p	-90,%	+90,%	Coeff.	Std.Err	-90,%	+90,%
Mean/Interc.	47,630	0,9758	48,810	0,0130	41,469	53,791	47,630	0,9758	41,469	53,791
Curvatr.	-46,220 0	3,3802 96	-13,673 4	0,0464 76	-67,562 3	-24,877 7	-23,110 0	1,6901 48	-33,781 2	-12,438 8
(1)pHi	-19,000 0	1,9516 15	-9,7355	0,0651 63	-31,322 0	-6,6780	-9,5000	0,9758 07	-15,661 0	-3,3390
(2)Tempo	9,2900	1,9516 15	4,7602	0,1318 22	-3,0320	21,612 0	4,6450	0,9758 07	-1,5160	10,806 0
1 by 2	-10,010 0	1,9516 15	-5,1291	0,1225 82	-22,332 0	2,3120	-5,0050	0,9758 07	-11,166 0	1,1560

APÊNDICE B – Resultado dos ensaios do planejamento experimental

Ensaio	pH		Condutividade (ms/cm)		
	inicial	final	sem sal	c/ sal inicial	c/ sal final
1	4	6,7	0,49	3,08	2,96
2	9	10,24	0,92	3,26	3,26
3	4	7,43	0,68	3,2	3,02
4	9	10	0,72	3,23	3,14
5	6,5	8,5	0,41	3,23	3,00
6	6,5	9	0,61	2,92	3,05

Ensaio	Tempo		Corrente média (A)	Voltagem aplicada (V)
	minutos	segundos		
1	20	1200	0,588	3,5
2	20	1200	0,646	3,5
3	40	2400	0,572	3,5
4	40	2400	0,551	3,5
5	30	1800	0,688	3,5
6	30	1800	0,577	3,5

Ensaio	Massa anodo			Massa catodo			ΔM exp	ΔM teo	
	inicial (g)	final (g)	perdida (mg)	inicial (g)	final (g)	perdida (mg)	massa eletrodos perdida (mg)	(g)	(mg)
1	10,376	10,3	76	10,298	10,276	22	98	0,066	65,80
2	10,298	10,208	90	10,263	10,228	35	125	0,072	72,286
3	10,311	10,158	153	10,326	10,267	59	212	0,128	128,011
4	10,334	10,195	139	10,173	10,081	92	231	0,123	123,367
5	10,231	10,112	119	10,211	10,16	51	170	0,116	115,534
6	10,313	10,207	106	10,312	10,277	35	141	0,097	96,792