LUCAS APARECIDO BITTENCOURT

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DO BIODIESEL

GUARAPUAVA-PR

2017

LUCAS APARECIDO BITTENCOURT

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETROFLOCULAÇÃO PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DO BIODIESEL

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustível, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Everson do Prado Banczek
Co-orientadora: Drª Cynthia Beatriz Furstenberger

GUARAPUAVA-PR
2017

Dedico à minha namorada Ariane Aparecida de Lima, que sempre me incentivou a realizar meus ideais, encorajando-me a enfrentar todos os momentos difíceis da vida.

Com muito carinho, dedico a minha mãe Maria Cleusa Kosx Bittencourt e meu pai Marcos Bittencourt, pela compreensão, apoio e contribuição para minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTO

A Deus pela dádiva da vida, e por ter ajudado a manter a fé nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador professor Dr Everson do Prado Banczek, que dedicou seu tempo e compartilhou sua experiência para que minha formação fosse também um aprendizado de vida, meu carinho e meu agradecimento. O seu olhar crítico e construtivo me ajudou a superar os desafios deste trabalho, serei eternamente grato.

À minha co-orientadora professora Drª Cynthia Beatriz Furstenberger que dispôs de seu tempo me atendendo de braços abertos ajudando a solucionar dúvidas com sua experiência. Fico muito grato e meus sinceros agradecimentos.

Agradeço as empresas COAMO e Ludwig Biotec, que contribuíram com doações para concretizar os resultados do trabalho.

Aos meus Pais, em especial a minha mãe que sempre me incentivou na continuação do mestrado, sendo ela junto a meu pai verdadeiros amigos, companheiros e confidentes, que hoje sorriem orgulhosos ou choram emocionados, que muitas vezes, na tentativa de acertar, cometeram falhas, mas que inúmeras vezes foram vitoriosos, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, eu pudesse realizar o meu sonho. A vocês que compartilharam o meu ideal e os alimentaram, incentivando a prosseguir na jornada, mostrando que o nosso caminho deveria ser seguido sem medo, independente dos obstáculos. Minha eterna gratidão vai além de meus sentimentos, pois a vocês foi cumprido o dom divino. O dom de ser Pai, o dom de ser Mãe.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i
LISTA DE TABELAS ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS iii
RESUMO v
ABSTRACT i
1. INTRODUÇÃO 2
2. OBJETIVOS 4
3. REVISÃO DA LITERATURA 5
3.1. Fontes energéticas não renováveis e renováveis 5
3.2. Biodiesel 5
3.3. Matérias primas 6
3.4. Processo de produção e purificação do biodiesel 8
3.4.1 Produção de Biodiesel 8
3.4.2. Purificação do biodiesel 10
3.4.3. Parâmetros de descarte para efluentes do biodiesel 12
3.5. Processos de purificação da água de lavagem do biodiesel 13
3.5.1. Tratamento Biológico 13
3.5.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA) 13
3.5.3 Tratamento Foto – Fenton/UV 14
3.5.4. Tratamento eletroquímico 14
3.6. Reatores de eletrofloculação (EF) 16
3.7. Parâmetros associados à eletrofloculação 17
3.7.1. Potencial Hidrogeniônico (pH) 18
3.7.2. Condutividade 19
3.7.3. Distância dos eletrodos 19
3.7.4. Consumo de energia elétrica 20
3.7.5. Custo de operação 20
4. MATERIAIS E MÉTODOS 22
4.1. Produção e caracterização do biodiesel 22
4. 1. 2. pH 23
4.1.3. Acidez 23
4.1.4. Massa Específica 23
4.1.5. Ponto de Fulgor 23

4.1.6. Teor de Éster 23
4.1.7. Teor de umidade 24
4.2. Eletrofloculação 24
4.3. Análises do efluente antes e após a técnica de EF 25
4.3.1. pH 25
4.3.2. Turbidez 25
4.3.3. Determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos 26
4.3.4. Acidez 26
4.3.5. Demanda química de oxigênio (DQO) 27
4.3.6. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 27
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 28
4.5. Fluorescência de raio-x 28
4.6. Densidade da corrente 28
4.7. Consumo Energético do Processo 28
4.9. Eficiência e custo de produção da técnica de EF 29
5. RESULTADOS 30
5.1. Caracterização fisico - química do Biodiesel 30
5.2. Caracterização dos eletrodos antes e após a EF 31
5.2.1 Micrografia dos eletrodos obtida por MEV antes da EF 31
5.2.2. Micrografia dos eletrodos obtida por MEV após EF 33
5.3. Avaliação do pH e voltagem para a EF 35
5.3.1. Determinação do tempo de EF 40
5.3 2. Determinação da perda de massa dos eletrodos 41
5.4. Análise do efluente do biodiesel antes e após a EF 43
5.4.1. pH 43
5.4.2. Determinação de sólidos totais, voláteis e fixos 46
5.4.3. Acidez 47
5.4.4. Turbidez 48
5.4.5. DQO 50
5.4.6. DBO 51
5.5. Teor de Óleos e Graxas 52
5.6. Densidade da corrente 54
5.7. Consumo energético do processo 54
5.8. Custo de Produção 55

6. CONCLUSÕES 57
7. REFERÊNCIAS 58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Degomagem do óleo bruto (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015) 8
Figura 2. Fluxograma do processo de produção de biodiesel (Revista Biodiesel, 2008). 9
Figura 3. Diagrama Esquemático do Reator de EF (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012). ..... **Erro! Indicador não definido.**
Figura 4. Sistema de Eletrofloculação. 24
Figura 5. Micrografias, obtidas por MEV, com aumento de 1000 X do ânodo do Al (5a), Aço C. (5b), Aço C. G.(5c), Zn (5d) e Sn (5e). 33
Figura 6. Micrografias realizadas por MEV do ânodo do Al (6a), Aço C. G. (6b), Aço C. (6c) e Zn (6d), após a EF, com aumento de 1000 vezes. 34
Figura 7. Variação de massa de material orgânico eletrofloculado em função do potencial aplicado para o pH = 1,36, durante 15 minutos. 36
Figura 8. Diagrama de pourbaix para o Sn em meio aquoso a 25 °C (POURBAIX, 1966). 37
Figura 9. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície dos eletrodos de Al e Aço C após EF. 37
Figura 10. Variação de massa de material orgânico eletrofloculado em função do potencial aplicado para o pH = 4, durante 15 minutos. 38
Figura 11. Formação de camada de bolhas através da EF do efluente, utilizando o eletrodo de Al para o tempo de 15 minutos com voltagem de 3 V e pH = 4. 39
Figura 12**.** Gráfico com diferentes tempos de EF para o pH = 4. 40
Figura 13. Determinação da perda de massa dos eletrodos durante o processo de EF para o pH = 4, voltagem de 3 V para o Aço C. e Al e de 4 V para Aço C. G. Sn e Zn..... 41
Figura 14. Gráfico da diferença de massa entre o eletrodo consumido e a massa floculada. 42
Figura 15. Variação do valor do pH no decorrer do tempo de eletrofloculação. 44
Figura 16. Variação do pH do efluente filtrado após técnica de EF..... 45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais padrões de lançamento do efluente em corpos receptores. 12
Tabela 2. Parâmetro físico-químico para a caracterização do Biodiesel metílico de soja. 30
Tabela 3. Composição dos eletrodos determinada por fluorescência de raios-X. 31
Tabela 4. Caracterização da superfície dos eletrodos antes e após a EF. 35
Tabela 5. Eficiência da técnica de EF para cada eletrodo 43
Tabela 6. Concentração de Sólidos Voláteis, Fixos e Totais gerados a partir da EF e do efluente bruto, floculado e filtrado. 46
Tabela 7. Valores de acidez determinados por titulação. 48
Tabela 8: Valores de turbidez do efluente bruto, floculado e filtrado. 49
Tabela 9. Valores de DQO média para o efluente bruto, floculado e filtrado. 50
Tabela 10. Valores de DBO antes e após a EF. 51
Tabela 11. Valores do teor de óleos e graxas do efluente bruto, floculado e utilizando duas técnicas de filtragem. 53
Tabela 12. Valor da densidade da corrente calculada 54
Tabela 13. Consumo Energético do Processo de EF. 55
Tabela 14. Custos de Operação Estimados para cada Eletrodo 55
Tabela 15. Valores de custo de operação da técnica de EF utilizando eletrodo de Al, e valores das tarifas de energia para indústrias e comércios. 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	ampères
A/m^2	ampères por metro quadrado
Aço C.	Aço Carbono
Aço C. G.	Aço Carbono Galvanizado
Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo Biocombustível e Gás natural
APHA	American Public Health Association
cm	centímetro
$cm^2\ L^{-1}$	centímetros quadrado por litro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO-	Demanda Química de Oxigênio
EF	Eletrofloculação
Fe	Ferro
HSO^3	Bisulfito
HSO^4	Bisulfato
Kg	Quilograma
Kg/m^3	Quilograma por metro cúbico
KOH	Hidróxido de potássio
Kwh	Quilowatt-hora
Kwh/m^3	Quilowatt-hora por metro cúbico
L	Litro
m^2	metro quadrado
m^3	metro cúbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	mililitro
mg	miligrama
$mg\ L^{-1}$	miligrama por litro
$mg\ O_2\ L^{-1}$	miligramas de oxigênio por litro
mm	milímetro
NaOH	Hidróxido de Sódio

pH	potencial hidrogeniônico
R$/$m^3$	real por metro cúbico
rpm	rotação por minuto
Sn	Estanho
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
V	voltagem
v	volume
Zn	Zinco
μScm^{-1}	microsiemens por centímetro

RESUMO

BITTENCOURT, Lucas Aparecido. **Aplicação da técnica de eletrofloculação para o tratamento do efluente do biodiesel.** 2017. Dissertação Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

O processo de produção de biodiesel é composto pelas seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, destilação da glicerina e a purificação, tendo como resíduo a água de lavagem. A água de lavagem gerada durante a purificação apresenta um alto teor de óleos e graxas, tendo potencial para contaminar corpos de água. Uma das propostas de tratamento é utilizar a técnica de eletrofloculação devido a sua eficácia durante o processo de tratamento. O objetivo deste trabalho é aplicar a técnica de eletrofloculação com diferentes eletrodos visando a melhor condição de tempo de tratamento e tensão aplicada. O processo foi realizado em um reator eletroquímico constituído de dois eletrodos. Os eletrodos utilizados foram de Alumínio (Al), Aço Carbono (Aço C.), Aço carbono Galvanizado (Aço C. G.), Estanho (Sn) e Zinco (Zn) com área total de contato dos eletrodos no efluente de 144 cm^2 L^{-1}, e distância entre os eletrodos de 10 mm. Foram aplicadas diferentes tensões e tempos de ensaio, de modo a determinar os melhores parâmetros do processo. A melhor tensão para cada eletrodo foi de 3 volts para Al e Aço C., e 4 Volts para Aço C. G, Zn e Sn, e o tempo foi de 45 minutos para cada eletrodo. Para retirar os sobrenadantes do efluente tratado foram utilizadas duas técnicas de filtragem, sendo a primeira com papel filtro e a segunda com filtro de carvão ativado. O filtro de carvão ativado foi o que apresentou melhores remoções de poluentes, com eficiência de remoção de 58% de DQO com eletrodo de Aço C. e 56% com eletrodo de Zn. Já para remoção de DBO a eficiência foi de 96% para os eletrodos de Al, Aço C, e Aço C. G. O custo para a aplicação da técnica de eletrofloculação não ultrapassou o valor de 9,71 R$/$m^3$. Os menores custos de operação foram utilizando o eletrodo de Al e Aço C. que custam respectivamente 7,55 R$/$m^3$ e 7,45 R$/$m^3$. Frente aos resultados, pode-se concluir que é possível utilizar a técnica de eletrofloculação no tratamento de efluente de biodiesel em termos técnico-econômico utilizando diferentes eletrodos.

Palavras-chave: Biocombustível; Água; Eletrólise

ABSTRACT

BITTENCOURT, Lucas Aparecido. **Application of the electroflocculation technique for the treatment of biodiesel effluent.** 2017. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) - Midwest State University, Guarapuava.

The biodiesel production process consists of the following steps: preparation of the raw material, transesterification reaction, phase separation, glycerin distillation and purification, with washing water as the residue. The washing water generated during purification has a high content of oils and greases, having the potential to contaminate bodies of water. One of the treatment proposals is to use the electrofloculation technique because of its effectiveness during the treatment process. The objective of this work is to apply the electrofloculation technique with different electrodes aiming at the best condition of treatment time and applied voltage. The process was carried out in an electrochemical reactor composed of two electrodes. The electrodes used were Aluminum (Al), Carbon Steel (C. Steel), Galvanized Carbon Steel (G. C. Steel), Tin (Sn) and Zinc (Zn) with total contact area of the electrodes in the effluent of 144 cm^2L^{-1}. The distance between the electrodes was set at 10 mm. Different stresses and test times were applied in order to determine the best process parameters. The best voltage for each electrode was 3 volts for Al and Steel C., and 4 Volts for Steel C. G, Zn and Sn, and the time was 45 minutes for each electrode. To remove the supernatants from the treated effluent, two filtration techniques were used, the first one with filter paper and the second with activated carbon filter. The activated carbon filter was the one that presented the best removal of pollutants, with removal efficiency of 58% of COD with Steel C electrode and 56% with Zn electrode. For the removal of BOD, the efficiency was 96% for the electrodes of Al, Steel C, and Steel C. G. The cost for the application of the electro-flocculation technique did not exceed the value of 9,71 R$/$m^3$. The lowest operating costs were using the electrode Al and Steel C. which cost respectively 7,55 R$/$m^3$ and 7,45 R$/$m^3$. Due to the results, it can be concluded that it is possible to use the technique of electrofloculation in the treatment of biodiesel effluent in technical-economic terms using different electrodes.

Keywords: Biocombustível; Water; Eletrolize.

1. INTRODUÇÃO

Estudos estimam que as reservas de petróleo se esgotem por volta do ano 2060 (ZENATTI, 2011). Essa previsível escassez do petróleo tem efeitos diretos sobre diversas áreas, portanto, buscam-se alternativas como o biodiesel e o etanol obtidos de fontes renováveis.

Óleos vegetais "*in natura*" podem ser utilizados como biocombustíveis, porém causam muitos danos ao motor (ENCARNAÇÃO, 2008), para torná-lo mais próximo ao diesel de petróleo, deve-se melhorar suas propriedades físico-químicas (densidade, volatilidade e viscosidade), o que pode ser alcançado de acordo com a rota utilizada para a conversão do óleo em biodiesel. A reação de transesterificação para a produção de biodiesel é uma das principais rotas de conversão de óleos vegetais e gorduras em biodiesel, pois através dessa rota se torna possível aproximar os óleos vegetais dos parâmetros do diesel mineral.

O biodiesel é definido quimicamente como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido a partir da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Após a reação de transesterificação e separação de fases (glicerina/biodiesel), faz-se necessário efetuar a etapa de lavagem de biodiesel, com a finalidade de purificação bem como para atender as normas de comercialização da Agência Nacional do Petróleo biocombustível e Gás natural – ANP.

A água de lavagem da purificação de biodiesel conta com a presença de ácidos graxos livres provenientes do óleo utilizado no processo assim como de parte do álcool usado em excesso na produção (reação de transesterificação), pequenas quantidades do catalisador e parte do óleo que não é convertida no processo. Essa combinação de compostos possui uma carga orgânica muito superior quando comparada a outros tipos de efluentes líquidos gerados, como os de curtumes, frigoríficos e aterros sanitários. Com isso, é necessário que se trate essa água contendo uma concentração de carga poluidora elevada (MEDEIROS, 2008).

O aumento na produção de biodiesel implicou um aumento também na produção de efluente (água de lavagem do Biodiesel). De Boni et al. (2007) verificaram que são necessários no mínimo 3 L de água para cada litro de biodiesel produzido, considerando a grande quantidade de efluente gerado durante a produção de biodiesel, levando a uma

preocupação em relação ao tratamento desse efluente com alta carga poluidora. O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA determina como referência os padrões para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras a resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, presente no artigo 3º.

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e ainda desde que obedeçam às condições, aos padrões e às exigências dispostos na Resolução e em outras normas aplicáveis. Para tratamento do efluente gerado da lavagem do biodiesel, a técnica denominada de eletrofloculação, eletroflotação ou eletrocoagulação, utilizando reatores eletroquímicos, tem mostrado resultados bastante promissores.

O tratamento de eletrofloculação (EF) é uma das alternativas para tratar esse efluente, consistindo em um método cujo centro das reações de coagulação ocorre em um reator eletroquímico que tem sido usado para tratar esgotos sanitários, efluentes de restaurantes e indústrias com alta eficiência na remoção de óleos e graxas, da emulsão de óleo/água e corantes. Nesse processo, a água residual permanece 24 horas sob a passagem da corrente elétrica fornecida pela tensão aplicada, provocando a decomposição das moléculas a partir da reação de oxi-redução, com a quebra da estabilidade coloidal pela liberação do cátion metálico do eletrodo, ocasionando a coagulação e a flotação, além de gerar gases (O_2 e H_2) (VALVERDE et al., 2014).

Após a aplicação da técnica de EF, Palomino-Romero et al. (2012) obtiveram média de 90% de remoção de DQO e DBO. Empregando a mesma técnica, Meneses et al. (2011) removeram 99,23% dos óleos e graxas presentes no efluente bruto, mostrando ser a técnica bastante eficiente para remoção de óleos e graxas.

Mollah et al. (2004) e DE Boni et al. (2007) demonstram que o tratamento eletroquímico com agentes floculantes é economicamente viável tendo em vista que para uma indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000 L, o custo do tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa, além da possibilidade de reuso da água tratada no próprio processo.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Aplicar a técnica de eletrofloculação com diferentes eletrodos para a purificação da água de lavagem do biodiesel de soja B100.

Objetivos específicos:

1. Analisar a influência de diferentes tensões e tempo aplicados para a eletrofloculação nos eletrodos de Al, Aço C., Aço C. G., Sn e Zn.
2. Caracterizar os parâmetros de pH, acidez, sólidos totais, DDO, DBO, turbidez e teor de óleos e graxas do efluente da lavagem do biodiesel B100 antes e após o procedimento de eletrofloculação.
3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura dos eletrodos de Al, Aço C., Aço C. G., Sn e Zn antes e após a eletrofloculação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Fontes energéticas não renováveis e renováveis

As fontes de energia utilizadas pela humanidade incluem as convencionais (petróleo, carvão mineral, hidroelétrica) e as alternativas (biocombustíveis, eólica, células fotovoltaicas). As fontes convencionais possuem tecnologia difundida, causam grande impacto ambiental, enquanto as fontes de energia alternativa têm o intuito de diminuir os poluentes que causam grande impacto ambiental, como o CO_2 liberado pela queima de combustíveis fosseis (MOLINARI; WINCKLER, 2010).

As fontes de energias não renováveis encontram-se na natureza em quantidades limitadas e tendem a se extinguir conforme a sua utilização, incluindo a energia nuclear e os combustíveis fósseis, como petróleo, carvão mineral e gás natural, os quais produzem resíduos nocivos ao meio ambiente. Já a energia renovável, como a energia solar, eólica, biomassa (bioenergia), é extraída de fontes naturais e capaz de se regenerar, além de sua produção gerar menor impacto ambiental (MOLINARI; WINCKLER, 2010).

Nesse sentido, é oportuno o desenvolvimento de fontes alternativas para a produção de energia que sejam renováveis e não agridam o meio ambiente. O Brasil possui uma matriz energética com 46% de fontes renováveis sendo que no mundo utilizam-se somente 15%. Esse é um dado significativo e confere destaque ao país, principalmente devido ao estímulo à agroenergia, que representa mais da metade das fontes renováveis (MAPA, 2009).

3.2. Biodiesel

Uma possível alternativa ao diesel é o uso de óleos de origem vegetal ou animal; ao passar por uma rota de conversão química, o óleo vegetal é denominado de “biodiesel”. Quimicamente, os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (GERIS et al. 2007; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Óleos vegetais podem ser usados “*in natura*” no motor de ciclo diesel, porém ainda causam muitos danos. O maior inconveniente do uso direto de óleos vegetais é a

sua viscosidade elevada, que provoca a formação de coque nos motores, os quais podem sofrer sérios danos em médio e longo prazo, levando à necessidade de modificações químicas e físicas tais como transesterificação, esterificação e pirólise (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

A produção de biodiesel se dá a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, processo chamado de transesterificação, gerando o biodiesel e glicerina (FAPEMIG, 2013).

De acordo com Demirbas (2008), o biodiesel tem maior ponto de fulgor que o diesel mineral, garantindo assim segurança mais avançada na sua utilização. Possui alto número de cetano, elevado poder de autoignição e de combustão e ainda viscosidade apropriada para queima nos motores diesel. Além disso, é biodegradável não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante para o motor, aumentando sua vida útil.

3.3. Matérias primas

Por todo o planeta, vegetais como girassol, canola, soja, dendê, babaçu, amendoim, algas e algodão, entre outros, estão sendo analisados como opções para produção de biodiesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Atualmente, o vegetal mais utilizado para produção de biodiesel (B100) é a soja pela sua tecnologia difundida e grande produção no Brasil (MENESES et al., 2011). Além do óleo vegetal *in natura* e das gorduras animais, os óleos de frituras vem sendo utilizados como fonte de triglicerídeos (LEUNG, 2001).

Dessa forma, podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel as seguintes espécies de óleos vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, caroço de algodão, babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, pinhão manso, semente de linhaça, semente de soja, algas entre outros (UDOP, 2014).

Para obtenção do óleo vegetal são necessárias três etapas:

1) Armazenamento dos grãos;

2) Preparação dos grãos;

3) Extração do óleo bruto;

O armazenamento é de grande importância, pois incide diretamente no rendimento e na qualidade do produto final. Quando as sementes oleaginosas são armazenadas em más condições, problemas podem ocorrer, tais como: aquecimento da semente, chegando até a carbonização, caso esteja com umidade acima da crítica (13%); aumento de acidez; escurecimento do óleo contido na semente, tornando difícil a refinação e a clarificação e modificações estruturais, como a diminuição do índice de iodo após armazenamento prolongado da semente (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

Na segunda etapa, os grãos são avaliados por amostragem: o teor de umidade, a quantidade de material estranho e a incidência de grãos quebrados, avariados e ardidos. Frequentemente, muitas impurezas se misturam, tornando necessária uma pré-limpeza para separação dos contaminantes maiores dos grãos (FARIAS, 2001).

Subsequentemente, os grãos limpos são levados a descascadores com máquinas relativamente simples, nas quais as cascas são quebradas por batedores ou facas giratórias e são separadas dos cotilédones (polpas), por peneiras vibratórias e insuflação de ar (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). Os cotilédones são triturados utilizando rolos de aço inoxidável horizontais ou oblíquos para aumentar a saída do óleo. Após a retirada dos flocos laminados, realiza-se um cozimento para diminuir sua viscosidade e tensão superficial, o que permite a aglomeração das gotículas de óleo e sua subsequente extração.

A extração do óleo bruto pode ser por prensagem mecânica, que consiste em remoção parcial do óleo, ou por extração de solvente orgânico, atualmente tendo o o hexano como o mais utilizado, com ponto de ebulição próximo de 70 ºC. A recuperação do solvente contido nessa mistura é efetuada com o emprego de compressores de frio ou, nas instalações mais modernas, por colunas de absorção com óleo mineral, o que é possível devido à maior solubilidade do hexano em óleo mineral que no ar (MORETO; ALVES, 1986).

Após a extração do óleo bruto, realiza-se a degomagem, cujo objetivo é remover os fosfatídeos, dentre eles a lecitina, as proteínas e as substâncias coloidais (SILVA, 2013), reduzindo ainda a quantidade de álcali a ser utilizado durante a subsequente etapa de neutralização. A quantidade de fosfatídeos no óleo bruto de soja pode alcançar teor em torno de 3%. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais chamadas “gomas” são facilmente hidratáveis na presença de água e tornam-se insolúveis no óleo, possibilitando sua remoção.

O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 ºC - 70 ºC, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos. O precipitado formado é removido do óleo por centrifugação a 5000 rpm – 6000 rpm. As gomas assim obtidas, contendo 50% de umidade, são secas a vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70 ºC a 80 ºC.

A figura 1 apresenta o fluxograma do processo de degomagem do óleo bruto.

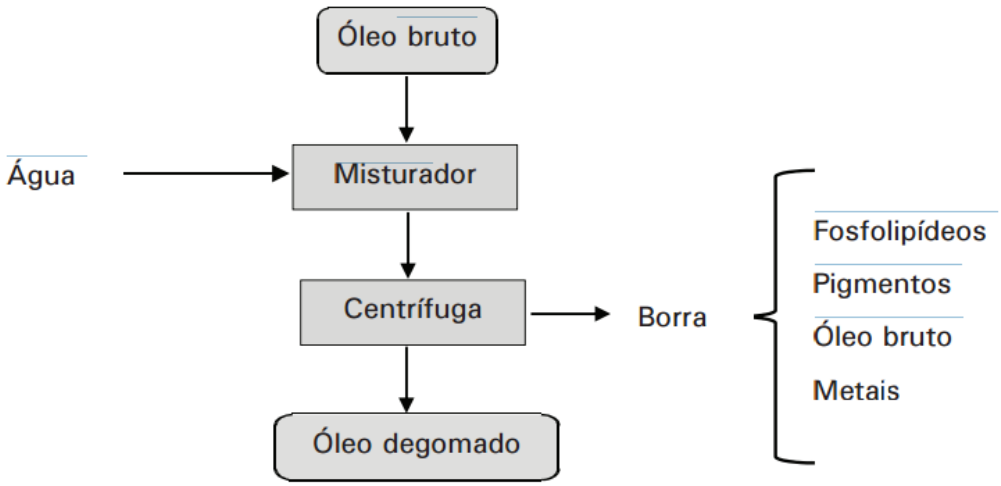


Figura 1. Degomagem do óleo bruto (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015)

A gordura animal difere dos óleos vegetais em relação às suas propriedades químicas. Em sua composição, os óleos vegetais apresentam uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, entretanto, nas gorduras animais, como o sebo bovino, ocorre o contrário: apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados (MORAES, 2008).

3.4. Processo de produção e purificação do biodiesel

3.4.1 Produção de Biodiesel

O biodiesel é produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta na presença de um catalisador (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). O método convencional envolve a utilização de catalisadores básicos, mas o biodiesel ainda pode ser produzido na presença de

catalisadores ácidos e alcalinos, via catálise homogênea ou catálise heterogênea (KARAOSMANOGLU, 1996).

A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas simplificadas do processo de produção do biodiesel.

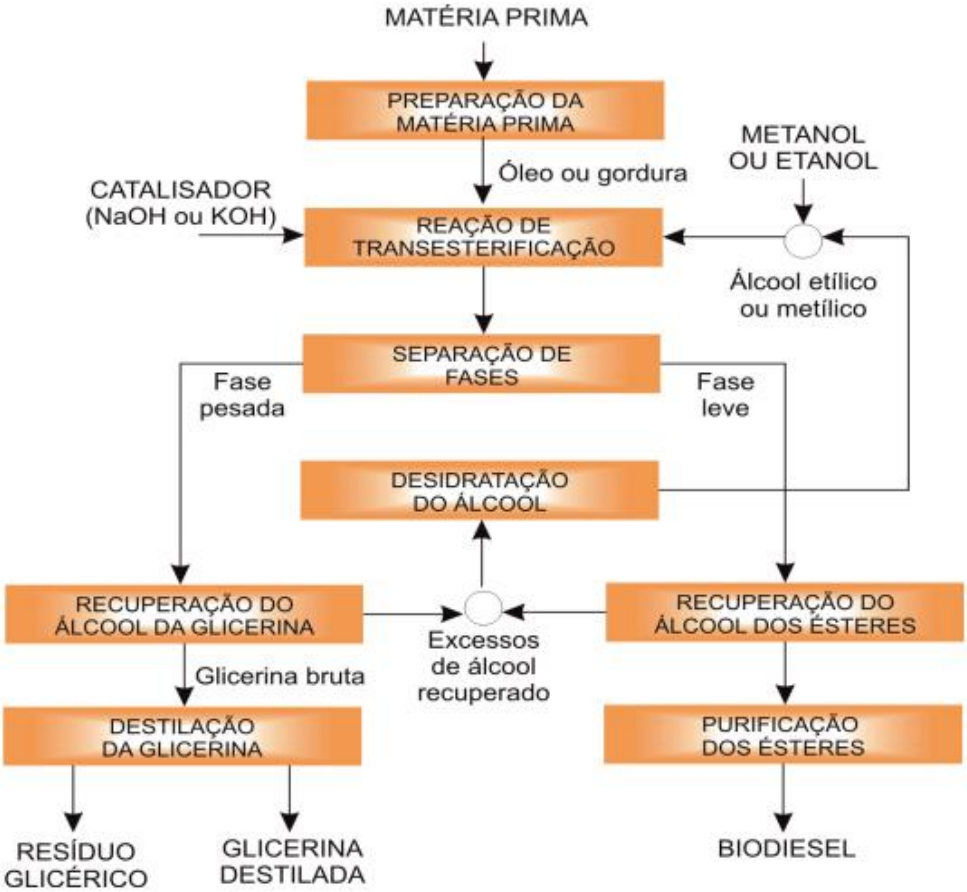


Figura 2. Fluxograma do processo de produção de biodiesel (Revista Biodiesel, 2008).

Na reação de transesterificação (Figura 2), o triglicerídeo reage com um álcool simples (metanol ou etanol), formando ésteres (metílico ou etílico) que constituem o biodiesel. Forma-se também como subproduto o glicerol (GAMA, 2008).

A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos), ácidos (HCl, H_2SO_4 e HSO_3-R) ou enzimas (lipases). O processo ácido ocorre de maneira mais rápida na presença da mesma quantidade de um catalisador, observando-se maiores rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

A catálise básica é a mais amplamente usada na produção comercial, provavelmente devido a sua alta taxa de conversão de óleo (triglicerídeos) a biodiesel (ésteres metílicos) em uma reação química simples, de curto tempo e custo baixo (PALOMINO- ROMERO et al., 2012).

A reação de esterificação é o processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxíla (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (MARCHETT; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

No processo de esterificação, a estequiometria da reação é de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo, se o sub produto da reação é a água, representando uma vantagem ambiental quando comparado a uma reação de transesterificação, que gera glicerol em grande quantidade. Segundo Mbaraka, Radu e Lin (2003), a esterificação apresenta taxas de reação superiores à transesterificação permitindo o uso de catalisadores ácidos sem o problema da saponificação, mas ainda é uma rota pouco explorada, necessitando de desenvolvimento e pesquisa.

3.4.2. Purificação do biodiesel

Segundo Lopes (2008), devido ao caráter reversível da reação de transesterificação, é necessário utilizar um dos reagentes de partida em excesso, no caso o álcool, para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos. Entretanto, mesmo com o álcool em excesso, vários intermediários, bem como o óleo, álcool e catalisador, que não reagem, estão presentes paralelamente à formação dos ésteres de etila ou metila. Para a remoção dessas impurezas de forma a aumentar a pureza do produto principal, é necessário efetuar a purificação do biodiesel, consistindo basicamente de duas etapas: separação de fases e lavagem.

A separação de fases é uma etapa importe na produção de biodiesel. O processo de refino dos produtos decorrentes da produção pode ser tecnicamente difícil e elevar os custos. A pureza do biodiesel deve ser de acordo com as especificações da ANP Resolução N° 51 de 2015, a qual acrescenta normas técnicas a serem atendidas para o biodiesel, tais como a exigência de no mínimo 96% para o teor de ésteres, ponto de fulgor mínimo de 100 °C, teor de umidade de 200 mg/kg, massa específica de 850 a 900 kg/m^3. A eficiência dessa separação dependerá da tecnologia empregada nessa etapa e

da eficiência do processo anterior, podendo ser utilizados tanto o processo de decantação, no qual leva-se em consideração a diferença de densidade entre os produtos, ou o de centrifugação que, em geral, é mais rápido e obtem melhor resultado.

Após a separação de fases é necessária a purificação do biodiesel; durante essa etapa, retiram-se resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos (NOUREDDINI; GOA; PHILKANA, 2005). O método mais simples para a purificação é a lavagem com água: praticamente todas as impurezas do biodiesel são solúveis em água, e o biodiesel é muito pouco solúvel nela. Então, uma fração de água é adicionada ao biodiesel sob agitação e posteriormente separada. Assim, a água de lavagem contém basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos e glicerina (ROCHA, 2010).

A água residual é rica em óleos e graxas, os quais têm potencial para contaminar corpos receptores, prejudicando todo o equilíbrio necessário à manutenção do ecossistema hídrico. Se levado em conta que a etapa de lavagem do processo de produção do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, esta merece grande atenção no que diz respeito às grandes quantidades utilizadas em meios de tratamento e reaproveitamento deste fluente (ROCHA, 2010).

Cada litro de biodiesel preparado produz três litros de água de lavagem (DE BONI et al., 2007). A lavagem é constituída por três etapas. A primeira etapa envolve a lavagem usando uma solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v), a segunda etapa consiste em lavagem utilizando solução saturada de NaCl, e a terceira utiliza água destilada (GERIS et al., 2007). Em geral, essas lavagens mostram-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico, conforme os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela resolução CONAMA nº 430 de 2011.

Outra forma de purificar o biodiesel é a partir do processo de purificação consistindo na adição de magnesol (silicato de magnésio hidratado sintético). realizado em três etapas. A primeira adiciona o magnesol ao biodiesel sob intensa agitação, a segunda realiza uma filtragem com filtro de tecido de algodão (tamanho 5μm), e a terceira etapa filtra usando filtro comum de 1μm, para retirada de todo o adsorvente (ATADASHI et al., 2011),

Há estudos sobre a possibilidade de produção de biodiesel a partir de supercrítico sem a necessidade de purificá-lo em seguida. Contudo, as condições experimentais utilizadas para a síntese do biodiesel supercrítico são desvantajosas, pois são de alto custo dos equipamentos necessários devido à alta pressão e temperaturas

empregadas levando a um elevado consumo energético. Além disso, o processo também torna-se mais oneroso devido ao elevado teor de metanol, um dos responsáveis pela grande desvantagem desse processo e, portanto, não viável para aplicação industrial (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

3.4.3. Parâmetros de descarte para efluentes do biodiesel

O efluente gerado da purificação do biodiesel se enquadra como efluente de qualquer fonte poluidora; para tal, a legislação brasileira, a partir da Resolução do CONAMA n° 430/2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento, complementando e alterando a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, que estabelece:

> *"Art. 3. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis".*

Dentre as condições previstas neste artigo, podem-se destacar os principais padrões para lançamento de efluente do biodiesel de acordo com a tabela 1.

Tabela 1. Principais padrões de lançamento do efluente em corpos receptores.

Característica	**Unidade**	**Limite**
Potencial hidrogeniônico	pH	5 a 9
Turbidez	UNT*	40
Demando Bioquímica de Oxigênio	mg L^{-1}	120**
Demando Quimica de Oxigênio	mg O_2 L^{-1}	200***
Teor de óleos e graxas	mg L^{-1}	50
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L^{-1}	500

* unidades nefelométrica de turbidez ** este limite somente poderá ser ultrapassado no caso do efluente tratado com eficiência de remoção mínima de 60%, *** caso o valor ultrapasse o limite do efluente, a eficiência de remoção no tratamento deve ser no mínimo de 55%.

3.5. Processos de purificação da água de lavagem do biodiesel

3.5.1. Tratamento Biológico

Segundo Selma et al. (2010), devem ser adicionadas pequenas quantidades de fontes de nitrogênio (sulfato de amônio, cloreto de amônio ou ureia) ao efluente do biodiesel, uma vez que possui uma elevada concentração de óleo e sólidos dissolvidos, um pH elevado e uma baixa quantidade de nutrientes requeridos para o crescimento microbiano, exceto pelas fontes de carbono. Isso precisa ser conduzido para evitar a eutrofização, além de di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) e sulfato de magnésio hidratado ($MgSO_4H_2O$) (SUEHARA et al., 2005).

Os diversos testes empregados para buscando a concentração ideal para o crescimento da levedura no efluente do biodiesel (SUEHARA et al., 2005) mostram que o tratamento biológico teve uma eficiência de remoção de 80% de matéria orgânica e 85% de DQO, durante um tempo de 66 horas de tratamento.

De acordo com Palomino – Romero et al. (2012), o tratamento biológico necessita de estudos que possam ser focados na diminuição dos fatores e/ou condições operacionais que inibem o crescimento microbiano, dificultando a degradação natural do efluente. Ainda, os objetivos devem ser de reduzir o tempo dos processos biológicos, minimizar a dependência da adição de fontes de nitrogênio ou aperfeiçoar as condições das culturas e criar novas espécies modificadas, seja por métodos de melhoramento convencional ou por engenharia genética.

3.5.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA)

Nos Processos Oxidativos Avançados, o objetivo é a oxidação da matéria orgânica ou potencialização da biodegradação dos compostos.Esses são caracterizados pela geração de radicais hidroxila (HO^-), a partir da decomposição dos agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio, cloro, ozônio (H_2O_2), na presença de um catalisador, como, por exemplo, os íons Fe^{2+} em meio ácido (OLLER *et al.*, 2011). Por adquirirem a capacidade de produzir o radical Hidroxila, também fazem parte dos

POA alguns processos combinados com radiação ultravioleta ou visível, como o foto – Fenton e a fotocatálise.

3.5.3 Tratamento Foto – Fenton/UV

No tratamento com foto-fenton ocorre a oxidação de contaminantes orgânicos, consideravelmente aumentada na presença de irradiação ultravioleta ou visível (PIGNATELLO, 1992). Quando combinada à radiação ultravioleta (UV), a reação de Fenton aumenta a taxa de degradação dos poluentes devido à regeneração conseguida a partir da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}) (MALATO et al., 2009), como descrito nas reações 1, 2, 3 e 4.

$Fe^{3+} + H_2O + h\upsilon \longrightarrow Fe^{2+} + H^{+} + \bullet OH$ (Reação 1)

$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \longrightarrow Fe^{2+} + \bullet OH$ (Reação 2)

$Fe(RCO2)^{2+} + h\upsilon \longrightarrow Fe^{2+} + CO2 + R\bullet$ (Reação 3)

$H_2O_2 + h\upsilon \longrightarrow 2 \bullet OH$ (Reação 4)

O foto-Fenton tem alto consumo energético e gasto com a radiação ultravioleta, além do custo da lâmpada utilizada, um fator negativo para essa técnica. Contudo, suas vantagens são maior eficiência de degradação de poluentes e menor geração de lodo químico.

3.5.4. Tratamento eletroquímico

Esse processo eletroquímico consiste na aplicação de um potencial elétrico em uma solução aquosa, a partir de eletrodos metálicos (geralmente alumínio (Al) ou ferro (Fe)), que promovem a dissolução (corrosão) desse metal com a geração de íons e gases (oxigênio e hidrogênio), em condições de pH apropriadas, promovem a coagulação/floculação (SILVA, 2013).

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), a eletrofloculação é a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação, já que consiste na geração de íons metálicos para a posterior formação do agente coagulante e a eletroflotação, na geração

dos gases hidrogênio e oxigênio pela eletrólise da água. As reações que ocorrem durante a eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio são:

$2Al_{(s)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 6e^{-}$ (ânodo) (Reação 5)

$6H_2O_{(l)} + 6e^{-} \rightarrow 3H_{2(g)} + 6OH^{-}_{(aq)}$ (cátodo) (Reação 6)

De maneira similar aos eletrodos de Al, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos e complexos hidroxi-polímeros, dependendo do pH e do meio aquoso. Esses compostos hidróxidos e poli-hidróxidos têm forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação (MOLLAH et al., 2004). As reações que ocorrem durante a eletrocoagulação utilizando eletrodos de Fe é:

$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ (ânodo) (Reação 7)

$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}_{(aq)}$ (cátodo) (Reação 8)

A EF nada mais é que a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação, já que consiste na geração de íons metálicos para a posterior formação do agente coagulante e a eletroflotação, na geração dos gases hidrogênio e oxigênio pela eletrólise da água (RUBACH; SAUR, 1997).

Quando a eletrocoagulação/flotação se completa, tem por objetivo aumentar o tamanho dos flocos que tem pequenas dimensões e baixa densidade e junta-los. (MORGADO, 1999).

A coagulação é a anulação das cargas repulsivas, ou seja, uma neutralização das cargas negativas da matéria em suspensão no líquido, conseguida geralmente pela adição de produtos químicos. Uma vez neutralizadas essas cargas negativas, as partículas tenderão, quando em contato umas com as outras, a se atraírem, formando assim aglomerados ou flocos. Esse é o fenômeno de floculação (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

No processo de eletrocoagulação, íons são produzidos *in situ* envolvendo três estágios sucessivos: formação do coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício, desestabilização dos contaminantes e agregação das fases desestabilizadas para formar flocos. A água também é eletrolisada em uma reação paralela, produzindo pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo que atraem as partículas

floculadas, ainda, a partir de flutuação natural, os poluentes flotam até a superfície (MOLLAH et al., 2004)

A flotação é uma técnica de separação de fases de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão de partículas. Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva. O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas (MELO, 2010).

A etapa de eletroflotação é quando ocorre a remoção de óleos e graxas, devido à facilidade de coagulação e flotação das moléculas de óleos e graxas pela eletrolise de soluções aquosas (MENESES et al., 2011).

3.6. Reatores de eletrofloculação (EF)

Em sua forma mais simples, um reator utilizado para EF é composto de um ânodo e um cátodo (Figura 3). Quando um potencial é aplicado por uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, da mesma forma o cátodo estará sujeito à redução ou deposição redutiva do elemento metálico (FORNARI, 2007).

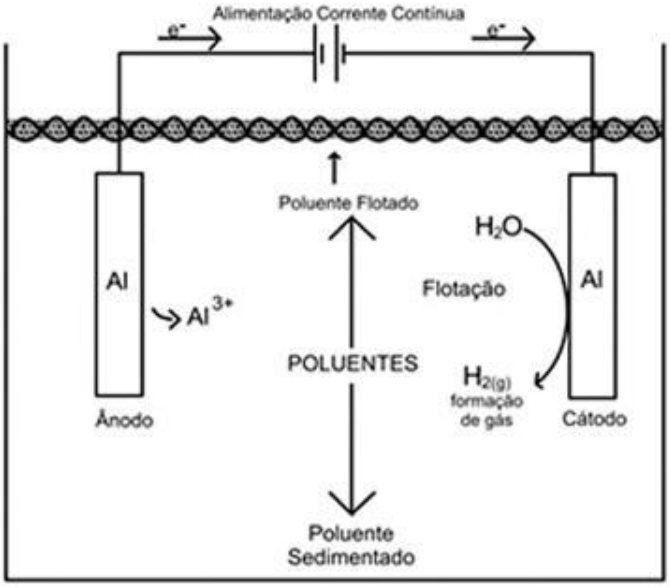


Figura 3. Diagrama Esquemático do Reator de EF (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012).

Segundo Rodrigues (2008), o tratamento de efluentes a patir deste processo pode ser descrito pelas seguintes etapas:

A passagem de corrente elétrica gerada pela tensão aplicada a partir do conjunto eletrodo-eletrólito provoca a decomposição das moléculas através de reações de óxido-redução, bem como a queda da estabilidade coloidal, pela liberação do cátion metálico, ocasionando a coagulação e a flotação, além de gerar gases (H_2 e O_2). Os gases gerados aderem à superfície dos flocos diminuindo suas densidades, fazendo-os flotar.

Atualmente, as tecnologias eletroquímicas alcançaram um estado no qual não são somente comparáveis a outras tecnologias em termos de custo, mas são também mais eficientes e mais compactas. As tecnologias eletroquímicas podem ser indispensáveis para tratar efluentes que contenham poluentes resistentes (CHEN, 2004).

Para Mollah et al. (2004), as principais vantagens do uso da técnica de eletroquímica são: versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, reação rápida e sistema de menor tamanho.

Para Crespilho e Rezende (2004), as principais desvantagens da técnica de eletroquímica são: necessida de substituição regular dos eletrodos, possibilidade de alto custo do uso de eletricidade em alguns lugares, exigência de alta condutividade do efluente, possível formação de um filme de oxido permeável no cátodo, resultando na perda de eficiência da unidade.

Segundo Mollah et al. (2004), a corrente contínua é amplamente utilizada para a técnica de EF, na qual causa a formação de uma camada impermeável no cátodo, aumentando a resistividade do eletrodo, assim como o desgaste oxidativo do ânodo. Com o tempo, isso produz perdas na eficiência da técnica. As limitações no uso da corrente contínua podem ser minimizadas pela adição de eletrodos de sacrifício em paralelo na configuração da célula eletrolítica. Além disso, para se reduzir o efeito de passivação do cátodo e aumentar a vida útil do eletrodo, pode-se inverter, manualmente, o sentido da corrente em intervalos regulares de tempo. Assim, o cátodo torna-se ânodo e vice-versa (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

3.7. Parâmetros associados à eletrofloculação

Os sistemas de tratamento são controlados com o objetivo de se alcançar a eficiência de remoção dos poluentes e dos custos operacionais. São realizados testes iniciais em escala de laboratório, nos quais o processo é testado e avaliado quanto à aplicação ao tratamento de efluentes específicos. A eficiência da EF depende de alguns

parâmetros associados, como pH, condutividade, consumo de energia elétrica, consumo e distância entre os eletrodos (LIMA et al., 2008).

3.7.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)

Segundo American Public Health Association - APHA (2005), o pH é uma das medidas mais importantes e utilizadas nos testes químicos da água para as fases de fornecimento de água e tratamento de água residuária, como neutralização, coagulação, precipitação, desinfecção e controle de corrosão dependem do pH da água.

De acordo com Oliveira et al. (2009), o potencial hidrogeniônico (pH) é o parâmetro que indica a concentração de íons hidrogênio H^+, passando uma noção sobre a condição de acidez, neutralidade e alcalinidade do meio.

Uma das maiores vantagens da EF é sua capacidade de neutralizar o pH do efluente, caso este esteja entre 3 a 7. Para efluentes ácidos, a EF tende a subir o valor do pH em decorrência da redução de hidrogênio no cátodo e maior desgaste dos eletrodos no meio (CEQUEIRA, 2006).

Para Fornari (2007), a maioria dos parâmetros considerados significativos a um nível de confiança de 95% mostra uma tendência de aumento na eficiência do processo de EF em função de um aumento no valor do pH inicial do efluente bruto.

Estudando o tratamento de efluente do biodiesel por EF, Meneses et al. (2011) testaram diferentes valores de pH, distância e voltagem aplicada. Os autores afirmam que o pH do efluente e o espaçamento dos eletrodos são extremamente importantes no processo, o pH inicial influencia na remoção de poluentes, visto que a formação dos íons de hidróxido, maior responsável pela remoção de poluentes, ocorre numa faixa de pH de 5-9, observaram que um menor espaçamento é mais indicado para se ter um menor consumo energético. O processo de EF com pH em 5 espaçamento de 4 mm e voltagem de 3,5 com eletrodo de alumínio foi capaz de reduzir 99% da quantidade inicial do teor de óleos e graxas.

Gobbi (2013), tratando águas oleosas por EF, descreve que após 30 minutos utilizando pH em 4 e outro em pH 8, os valores de ambos foram acima de 9, o autor atribuiu este aumento de pH à liberação de hidrogênio no cátodo. Observou-se que quanto maior a alcalinidade do pH inicial maior o valor de sólidos voláteis, menor a eficiência de remoção de DQO; ainda, os valores de teor de óleos e graxas foram semelhantes.

3.7.2. Condutividade

A capacidade de condução da corrente elétrica do efluente deverá ser diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido, os quais são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Portanto, quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se assim um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CEQUEIRA, 2006).

Um dos fatores que podem interferir na eficiência do processo de EF é a condutividade do efluente, a qual pode ser controlada mediante a adição de diferentes solutos como solução de NaCl (GUVEN; PERENDECI; TANYOLA, 2009).

Autores como Dallago et al. (2010) testaram diversos valores de condutividade em tratamento de efluente e mostram que o melhor resultado foi para as condições de condutividade de $\cong$ 360 $\mu S.cm^{-1}$. Perceberam que esta interfere na densidade de corrente, a qual apresenta uma correlação direta com a eficiência do processo.

3.7.3. Distância dos eletrodos

Segundo Crespilho e Rezende (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos maior será a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. De acordo com as características do efluente, a distância entre eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Ou seja, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial.

De acordo com Cequeira (2006), a distância entre eletrodos não teve um efeito significativo sobre a eficiência de separação do óleo da emulsão estudada, aplicando-se uma intensidade de corrente de 3 ampères (A). A distância entre os eletrodos considerada ideal foi de 0,5 cm, devido ao menor consumo de energia. Quando a distância aumenta, o consumo de energia também aumenta, por aumentar a resistividade do meio (LIMA et al., 2008).

Segundo Meneses et al. (2011), para o tratamento de efluente de biodiesel a distância ideal obtida foi de 4 mm entre os eletrodos e uma corrente aplicada de 3,5 V.

Os autores verificaram também que um menor espaçamento é mais indicado para se obter um menor consumo de energia.

3.7.4. Consumo de energia elétrica

A corrente elétrica é a quantidade de carga que flui a cada segundo através de um circuito. A unidade correspondente à corrente elétrica é o ampère (A). A corrente vai determinar a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas. Uma corrente elevada pode significar perda de potência, pois parte se dissipará como energia térmica pela solução (HARRIS, 2005).

Crespilho e Rezende (2004) ressaltam que cuidados devem ser tomados ao escolher o valor da corrente elétrica aplicada. Elevada corrente pode significar perda de potência; pois parte dela se dissipará pelo efeito Joule e também maior frequência de manutenção dos eletrodos.

Segundo Meneses et al. (2011), um fator que afeta o consumo de energia é o espaçamento entre os eletrodos, o autor constatou que um espaçamento de 4 mm, em um tempo de 40 minutos com uma tensão de 3,5 V, em um volume de 500 mL, com uma área de 12,5 cm^2 para cada eletrodo de Al, o consumo de energia foi de 1,40 Kwh/m^3. Já para um espaçamento de 6 mm e tensão de 3,5 V, o consumo de energia foi de 2,33 Kwh/m^3.

Gobbi (2013) aplicou a técnica de EF em águas oleosas utilizando eletrodos de Al com área de 109,87 cm^2, um volume de 3,5 L durante 30 minutos com uma voltagem de 4,9 A, obtendo uma média de 1,02 Kwh/m^3.

Ferreira (2006) trabalhou com remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por EF, obtendo um consumo de energia de 9 Kwh/m^3; para eletrodos de Al e Fe, o autor utilizou eletrodos de coméia com 5 ânodos e 5 cátodos para o Al e 4 ânodos e 4 cátodos para o Fe, em um volume de 20 L de efluente, durante 80 minutos.

3.7.5. Custo de operação

Um dos mais importantes parâmetros que afetam a aplicação de qualquer método de tratamento de efluentes é o custo de operação. Na célula de eletrofloculação, o mais alto custo operacional é o consumo do material do eletrodo e o consumo de energia elétrica, representando 80% dos custos de operação (GAO et al., 2005).

Gobbi (2013) utilizaram a técnica de EF em águas oleosas e obtiveram uma média de 3,14 R$/m^3, usando eletrodos de Al com uma área de 109,87 cm^2, em 3,5 L de efluente gerado a partir da lavagem do biodiesel. O resultado se mostrou satisfatório indicando ser possível a utilização da técnica para tratar esse tipo de efluente com custo baixo.

Fornari (2007) tratou efluente de curtume com EF e obteve um valor de custo de operação de 5,18 R$/m^3 para o eletrodo de Al e 2,70 R$/m^3 para o eletrodo de Fe. O autor testou diferentes tempos sendo que os melhores para cada eletrodo foram de 15 a 30 minutos para o Al e 30 a 45 minutos para o Fe, a uma corrente de 5,5 A.

Já Fernandes et al. (2015) verificaram que o ponto ótimo de operação da técnica de EF ocorre com a utilização de processo contínuo, culminando em um consumo energético de R$ 0.22532, o equivalente a 162 R$ de operação ininterrupta mensal, já o processo em batelada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados neste trabalho foram conduzidos no Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL, campus do CEDETEG-UNICENTRO no município de Guarapuava - PR.

4.1. Produção e caracterização do biodiesel

A obtenção do biodiesel foi realizada a partir do óleo soja degomado a partir do processo de transesterificação alcalina. Para realizar a reação de transesterificação, preparou-se uma solução de metóxido de potássio pela solubilização do hidróxido de potássio com o metanol, com concentrações de 1,5% (m/v) do catalisador (KOH) e 35% (v/v) de álcool metílico, sob constante agitação durante 60 minutos.

A mistura de partida foi preparada em um balão de três bocas de 500 mL nas quais foram adicionados 300 mL de óleo de soja degomado, com um funil acoplado, pelo qual foi adicionado metóxido quando a temperatura do óleo atingiu 40°C para o início da reação de transesterificação. Acoplado ao balão estava um condensador evitando a evaporação do metanol e um termômetro para regular a temperatura em 60°C. Esse sistema foi mantido em banho maria com agitação de 500 rpm durante 60 minutos.

Posteriormente, o biodiesel e a glicerina formados no processo foram transferidos para o funil de decantação com o intuito de separar as fases. Após 24 horas, foi possível observar duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres (biodiesel) e outra em glicerina. O biodiesel, ainda no funil de decantação, foi submetido ao processo de lavagem a fim de purificar os ésteres presentes, removendo resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerina e outras impurezas (MEDEIROS, 2008).

Na primeira lavagem do biodiesel, utilizou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v) para neutralizar o excesso de catalisador; já a segunda lavagem usou uma solução saturada de cloreto de sódio para evitar emulsão durante a lavagem (VALVERDE et al., 2014), finalmente, a terceira lavagem foi realizada com água destilada retirando o excesso de catalisadores, álcool que não reagiu e ácidos graxos. O total de água de lavagem gerado foi de 940 mL.

Após a lavagem do biodiesel, partiu-se para a realização da caracterização do biodiesel a qual analisou os parâmetros de pH, acidez, massa específica, ponto de fulgor teor de ésteres e teor de umidade.

4. 1. 2. pH

A medida do pH foi realizada com fita indicadora de pH, inserindo esta na amostra durante 30 segundos e posteriormente a coloração formada na fita será comparada as cores características de cada faixa de pH impressas na embalagem do produto.

4.1.3. Acidez

A acidez foi medida empregando método recomendado pela EN 14214, utilizando uma solução alcoólica de NaOH como titulante e fenolftaleína como indicador, estabelecendo limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g.

4.1.4. Massa Específica

A medida da massa específica foi realizada utilizando um densímetro de vidro com haste graduada variando entre 0,800 a 0,900 $g.cm^{-3}$ a 20 °C, o ensaio foi realizado a partir da imersão desse densímetro em uma proveta de 500 mL, contendo a amostra de biodiesel (ANP, 2015).

4.1.5. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi realizado utilizando o método Pensky-Martens fechado, de acordo com a norma ASTM D93, NBR 14598.

4.1.6. Teor de Éster

A caracterização do teor de ésteres da amostra foi conduzida a fim de verificar a conversão dos ácidos graxos. A análise foi executada de acordo com norma técnica EN 14103, realizada usando um analisador portátil de combustível - ERASPEC.

4.1.7. Teor de umidade

Para análise do teor de umidade, foi utilizado o equipamento *Karl Fischer*, de acordo com a norma técnica da ASTM D4377.

4.2. Eletrofloculação

Para realizar os experimentos de EF, foi utilizado um reator de bancada com altura de 6,62 cm, diâmetro de 5 cm e volume de 100 mL, confeccionado com um recipiente de vidro. Na parte superior foi acoplada uma tampa com suporte para posicionar os eletrodos a uma distância de 1 cm. Uma fonte de potencial foi utilizada com potencial máximo de 13,23 V da marca Hayonix, modelo FTE-1310, conforme ilustra a Figura 4. Foram utilizadas duas placas de Al, Aço C. aço C. G., Zn e Sn para confecção dos eletrodos. O tamanho dos eletrodos seguiu a metodologia descrita por Brito; Ferreira; Silva (2012): altura de 3 cm, largura de 1 cm e espessura de 1,2 mm.

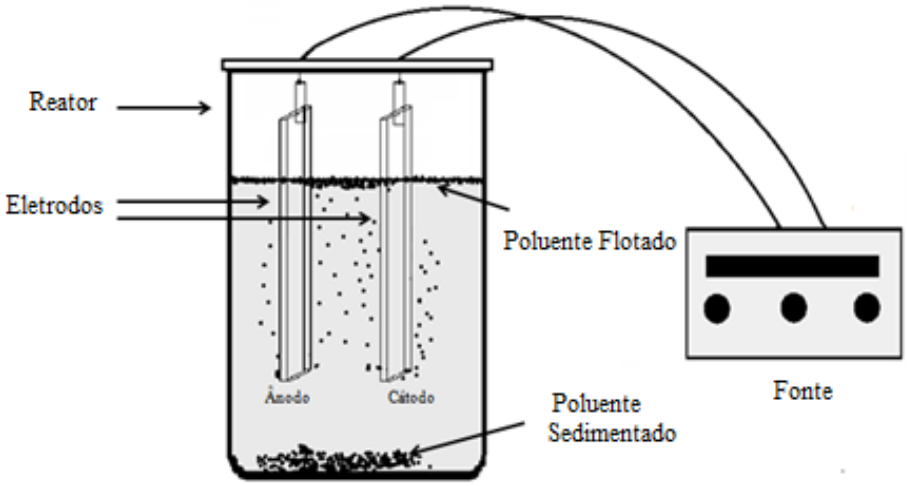


Figura 4. Sistema de Eletrofloculação.

,

O pH é um dos fatores que interfere na qualidade da EF a ser realizada, portanto, antes de iniciar os experimentos de EF, foram realizados ensaios no pH de 1,36, da solução eletrofloculada e, posteriormente, o pH do efluente foi ajustado para 4 utilizando NaOH sólido e/ou HCl concentrado.

Para determinar as condições ótimas operacionais do reator, o potencial aplicado e o tempo de EF foram avaliados. Para cada eletrodo foram testadas as voltagens 1, 2, 3 e 4 V, com tempo pré-determinado fixo em 15 minutos para cada reação.

Após o processo de EF, o efluente foi filtrado em papel filtro para obtenção de massa, o papel filtro foi medido antes da filtragem e após, para posteriormente alcançar o melhor tempo de reação, testando os tempos de 15, 30, 45, 60 minutos, seguindo o sugerido por Silva (2002), Yassue et al. (2009) para determinar o tempo ótimo de reação do reator de EF.

4.3. Análises do efluente antes e após a técnica de EF

Determinada a melhor condição de tempo e tensão para cada eletrodo, a água de lavagem do biodiesel foi submetida às seguintes análises: pH, turbidez, condutividade, sólidos voláteis, sólidos fixos, sólidos totais, acidez, DQO e DBO, realizadas em triplicata.

4.3.1. pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro da marca *labmeter* modelo Phs – 2. Para calibração do aparelho, foram utilizados padrões normais de pH, de acordo com a faixa de leitura da amostra. (ANP, 2015)

4.3.2. Turbidez

A medida de turbidez foi realizada pelo método nefelométrico incluindo um balão volumétrico de 100 mL; misturou-se 5,0 mL da **solução 1** e 5,0 mL da **solução 2** e 40 ml da amostra. A solução 1 foi preparada dissolvendo-se 1,00 g de sulfato de hidrazina em água destilada e diluída a 100 mL em balão volumétrico. A solução 2 foi preparada pela dissolução de 10,00 g de hexametilenotretamina em água destilada e diluição a 100 mL em um balão volumétrico. Posteriormente adicionou-se a amostra em uma cubeta de vidro para realização da análise. Os valores foram obtidos a partir do aparelho turbidímetro da Marca HACH, modelo 2100AN de bancada, com uma medição de faixa de 0 a 10.000 UNT com resolução de 0.001 UNT.

4.3.3. Determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos

A determinação de sólidos totais, voláteis e fixos foi realizada pelo método gravimétrico, no qual os cadinhos de porcelana foram aquecidos em mufla, durante 30 minutos, a 100°C para, em seguida, serem retirados até esfriar. Posteriormente, as massas dos cadinhos frios foram medidas em balança analítica e seus valores registrados (m_1). Foram transferidos 10 mL da amostra para os cadinhos e estes colocados em estufa, a 100°C, até obtenção de massa constante. Os cadinhos foram retirados da estufa e colocados para esfriar Para subsequentemente determinar a massa (m_2). Por fim, os cadinhos com amostra foram levados à mufla por 30 minutos a 500°C e em seguida retirados e esfriados. Os valores das massas foram medidos em balança analítica (m_3). Essa metodologia foi adaptada do *Standard Methods* (APHA, 2005).

A determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos foi realizada por diferença das massas, segundo as Equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$ST\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(M_2 - M_1)*1000}{V_{amostra}\ (mL)} \qquad \text{(Equação 2)}$$

$$SV\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(M_2 - M_3)*1000}{V_{amostra}\ (mL)} \qquad \text{(Equação 3)}$$

$$SF\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(M_3 - M_1)*1000}{V_{amostra}\ (mL)} \qquad \text{(Equação 4)}$$

4.3.4. Acidez

A determinação da acidez das amostras foi realizada utilizando o método titulométrico com indicador. Para sua aplicação foram utilizadas as soluções de hidróxido de sódio 0,02 mol/L, e fenolftaleína.

Para determinação da acidez, transferiu-se 10 mL de amostra homogeneizada com 90 mL de água destilada para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionando 3 a 4 gotas de fenolftaleína, posteriormente realizou-se a titulação com a solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L. Com o volume gasto de hidróxido de sódio, calculou-se a acidez a partir da Equação 5. (Gobbi, 2013).

$$\frac{mg}{L} = \frac{V_0 * F_c * 1{,}0 * 1000}{V_{amostra}} \qquad \text{(Equação 5)}$$

Em que: V_0 é o volume gasto (mL) da solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L na titulação, Fc é o fator de correção volumétrico e $V_{amostra}$ o volume (mL) da amostra.

4.3.5. Demanda química de oxigênio (DQO)

As análises da DQO foram realizadas em triplicata, para qual em uma cubeta pipetou-se 1,5 mL da amostra, 2 mL da solução catalítica e 1 mL da solução digestora, levadas ao digestor por duas horas a 150 °C. Após o tempo no digestor, a cubeta foi retirada e deixada em repouso para retirar os sobrenadantes; em seguida realizou-se a leitura em um espectrofotômetro a 620 nm (APHA, 2005).

4.3.6. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

As análises de DBO foram realizadas em triplicata para medir a concentração de oxigênio dissolvido nas amostras, adicionando 100 mL da amostra em frascos de Winkler para que não houvesse troca de gases com a atmosfera, mantendo o oxigênio da amostra isolado. Esses frascos foram levados a uma incubadora, que manteve todas as amostras a 20°C durante 5 dias para evitar que mais oxigênio se dissolvesse na amostra (APHA, 2005)

4.3.7. Teor de óleos e graxas

Para determinar o teor de óleos e graxas presente no efluente, foi utilizado o método gravimétrico a partir de extração líquido – líquido descrita por Eaton et al. (2005).

As amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico em um funil de separação contendo a amostra acidificada; foram colocados 100 mL de éter de petróleo, seguindo uma agitação por 5 minutos. Após a separação das fases, o solvente foi levado para uma coluna de carbonato de cálcio, a fim de retirar todo o resíduo aquoso. Em seguida, o solvente foi transferido para um cadinho de porcelana, cujo peso foi medido por uma balança analítica antes de adicionar o solvente. Após a adição do solvente, foi levado a

uma estufa de secagem a 70 °C para evaporação de todo o solvente até permanecer a fase oleosa. Em seguida, os cadinhos de porcelana foram levados ao dessecador por 30 minutos e após o resfriamento foram pesados. A massa de óleos e graxas foi calculada pela diferença de pesagem dos cadinhos antes e após o procedimento de extração.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e as microestruturas do ânodo de cada eletrodo foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VEGA3, da TESCAN. Por sua vez, a análise da superfície foi caracterizada fazendo uso do Sistema de Energia Dispersiva (EDS).

4.5. Fluorescência de raio-x

Para análise da superfície dos eletrodos de Al, Aço C., Aço C. G., Sn e Zn foi utilizado o equipamento de fluorescência de raios- x portátil, modelo MCA8000A, antes e após a eletrofloculação.

4.6. Densidade da corrente

Para determinar a densidade da corrente utilizou-se o cálculo de densidade;

$$\delta = i/A_{anodo} \qquad \text{(Equação 6)}$$

Sendo:

δ = densidade de corrente, A/m^2.

i = corrente elétrica, A.

$A_{ânodo}$ = área total dos ânodos, m^2.

4.7. Consumo Energético do Processo

Para determinar o consumo de energia envolvido no processo de EF, utilizou-se o cálculo descrito por Kobya et al. (2006), no qual:

$$C_{energia} = \frac{U.i.t'}{V}$$ (Equação 7)

Em que: $C_{energia}$ é o consumo de energia (Wh/m^3), U, a tensão elétrica aplicada no sistema (V), i, a corrente elétrica aplicada (A), t', o tempo de aplicação da corrente (h), e V, o volume de efluente tratado (m^3).

4.9. Eficiência e custo de produção da técnica de EF

Para determinar a eficiência da EF foram pesados os eletrodos antes e após a EF. O cálculo foi realizado a partir da equação 8.

$\theta = [m_L - m_{EF}/m_L]x100$ (Equação 8)

Sendo:

m_L = massa eletrodo antes da EF, m_{EF} = massa do eletrodo após a EF

Para determinar o custo de produção da EF, foi realiza uma cotação do custo de material dos eletrodos nas empresas da região e no site da *world bank* metais. Os valores de cotação por kg dos metais foram de 5,18 R$ para o Al, 6,10 R$ para aço C., 6,95 R$ para o aço C. G., e 7,46 R$ para o Zn.

O custo de energia foi cotado pela empresa Energisa, na cidade de Guarapuava – Paraná, no mês de outubro de 2016 sendo que o valor obtido para indústria e comércio foi de R$ 0,47539/kWh.

O custo de operação foi realizado a partir do cálculo descrito por Kobya et al. (2006), no qual:

$C_{operação} = a.\ C_{energia} + b.\ C_{eletrodo}$ (Equação 9)

Sendo:

$C_{operação}$ = custo de operação, R$/$m^3$ efluente.

a = custo de energia, R$/kWh.

$C_{energia}$ = consumo de energia, kW.h/m^3 efluente.

b = custo mássico da placa, R$/kg eletrodo.

$C_{eletrodo}$ = consumo do eletrodo, kg/m^3 efluente.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização fisico - química do Biodiesel

A tabela 2 apresenta a caracterização físico-química do biodiesel.

Tabela 2. Parâmetro físico-químico para a caracterização do Biodiesel metílico de soja.

Biodiesel Metilico	Unidade	Valores Obtidos	Norma ANP
Indice de acidez	mL/g	0,45 ± 0,03	0,50
Massa específica	Kg/m^3	877 ± 5	850 a 900
Ponto de Fulgor	°C	110 ± 3	Minímo de 100
Potencial hidrogeniônico	pH	7 ± 0,01	7
Teor de Umidade	mg/kg	194 ± 5	Máximo de 200
Teor de Éster	(%)	99 ± 0,01	96,5

Os resultados dos parâmetros físico-químicos estão de acordo com as especificações da resolução n° 51 de 2015 da ANP.

Os resultados demostram a ocorrência de uma conversão completa do óleo de soja a partir da reação de transesterificação, utilizando a rota com catalisador básico e metanol, que provavelmente oferece um melhor rendimento, razão pela qual foi utilizado nestes experimentos, além de exigir um tempo de reação mais curto e baixa temperatura para a conversão (FERRAI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Autores como Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), após a reação de transesterificação do óleo vegetal em biodiesel, obtiveram uma massa específica de 877 kg/m^3, sendo que a conversão de ésteres foi 89,5%, inferior ao estabelecido pela norma da ANP resolução n° 51 de 2015.

Froehner e Leithold (2007) realizaram transesterificação em óleos vegetais utilizando catalisador básico e etanol anidro, tendo observado que para a conversão completa do biodiesel utilizando etanol anidro, foi necessário utilizar uma concentração de 10:1 de etanol para deslocar o equilíbrio da reação para a direita, formando os ésteres.

5.2. Caracterização dos eletrodos antes e após a EF

Os eletrodos estudados foram analisados por fluorescência de raio-x e os resultados da composição química estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Composição dos eletrodos determinada por fluorescência de raios-X.

Elementos (%m/m) / **Eletrodo**	Al	Fe	Mn	Pb	Sn	Zn
Alumínio	97,88 ± 0,03	-	1,22 ± 0,01	-	-	-
Aço Carbono	-	98,81 ± 0,05	0,97 ± 0,04	-	-	-
Aço C. Galvanizado	-	91,62 ± 0,12	-	-	-	8,25 ± 0,04
Zinco	-	-	-	-	-	99 ± 0,03
Estanho	-	-	-	19 ± 0,11	80 ± 0,05	-

Na tabela 3 está expressa a composição dos eletrodos utilizados na técnica de EF, o eletrodo de alumínio é da liga AA 3003 (AL-Mn), possui uma quantidade de Mn em sua composição e resistência ao meio corrosivo (JUNIOR; SANTANA; BARRA, 2014).3

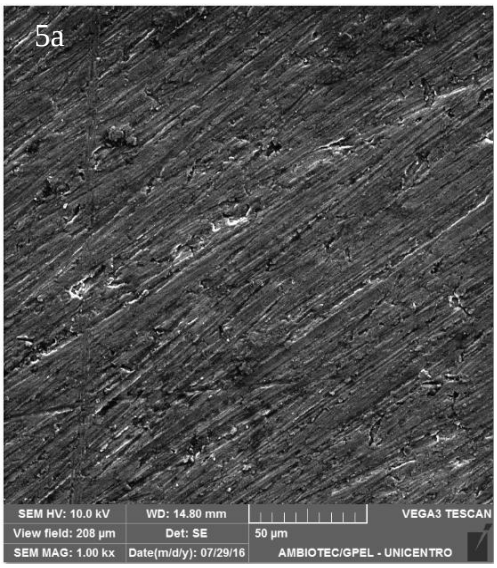
Para o eletrodo de Aço C. foi utilizado o aço carbono da liga de Fe-C com presença de Manganês. No aço carbono (SAE 1010), o Manganês atribui durabilidade e maleabilidade. (YADAV et al., 2007).

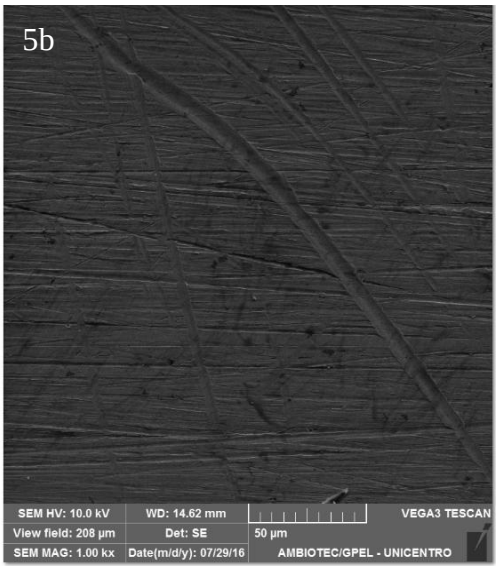
Já para o eletrodo de Zn, utilizou-se Zn puro, como demostra a tabela 3, por possuir alta resistência à corrosão graças à produção de um óxido protetor formado a temperatura ambiente (SPERD, 2001).

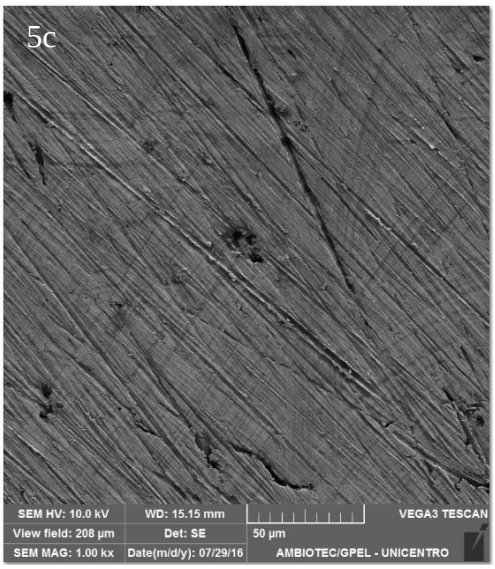
Para o eletrodo de Sn, foi utilizado as ligas de Sn e Pb, geralmente utilizadas em soldas industriais, para unir componentes; o Sn tem capacidade de anticorrosão, além de tornar a liga mais flexível e oferecer fluidez (NETO, 2017).

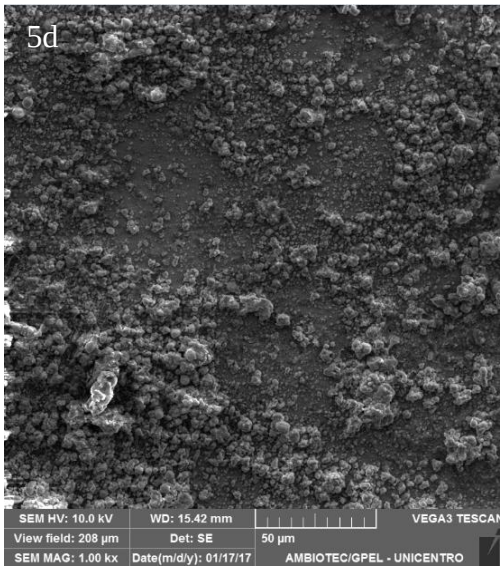
5.2.1 Micrografia dos eletrodos obtida por MEV antes da EF

A morfologia da superfície dos eletrodos foram análisadas antes do processo de EF e os resultados estão apresentadas na forma de micrografias da figura 5.









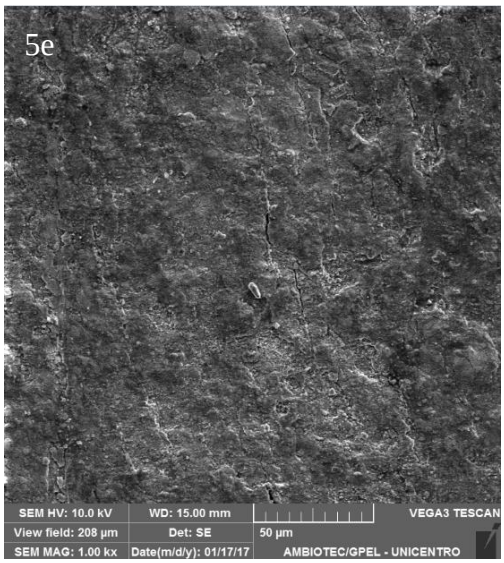


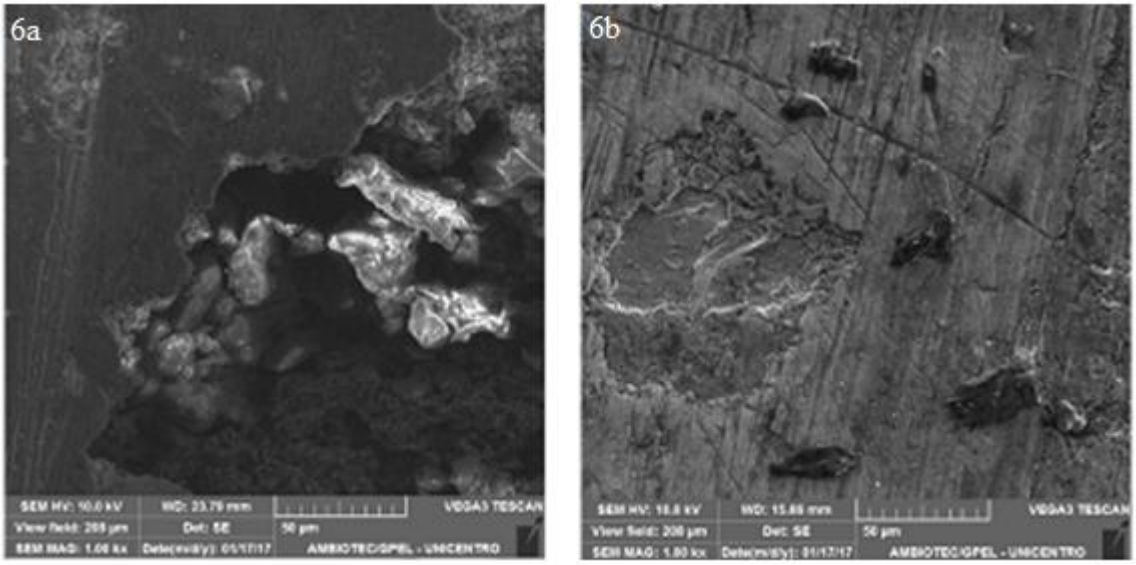
Figura 5. Micrografias, obtidas por MEV, com aumento de 1000 X do ânodo do Al (5a), Aço C. (5b), Aço C. G.(5c), Zn (5d) e Sn (5e).

A figura 5a apresenta a superfície do eletrodo de Al, na qual pode ser observada uma formação de óxido na superfície, o motivo dessa formação se deve ao tempo que a placa estava exposta antes do uso (FERREIRA; SOUZA, 2014). Já nas figuras 5b e 5c, os metais de aço carbono e galvanizado, nota-se uma distribuição uniforme, sem presença de precipitados; o eletrodo galvanizado é mais homogêneo e simples por ser composto de zinco puro (YADAV et al., 2007).

Na figura 5d está apresentada a micrografia do Zn puro, com distribuição de equiaxiais refinadas resultantes da solidificação do metal (OSÓRIO et al., 2005). Para a Figura 5e, percebe-se uma distribuição homogênea de grãos de SnO_2 em toda a superfície do eletrodo (SANTOS et al., 2012).

5.2.2. Micrografia dos eletrodos obtida por MEV após EF

Na figura 6, estão apresentadas as imagens das micrografias realizadas por MEV do ânodo após a EF.



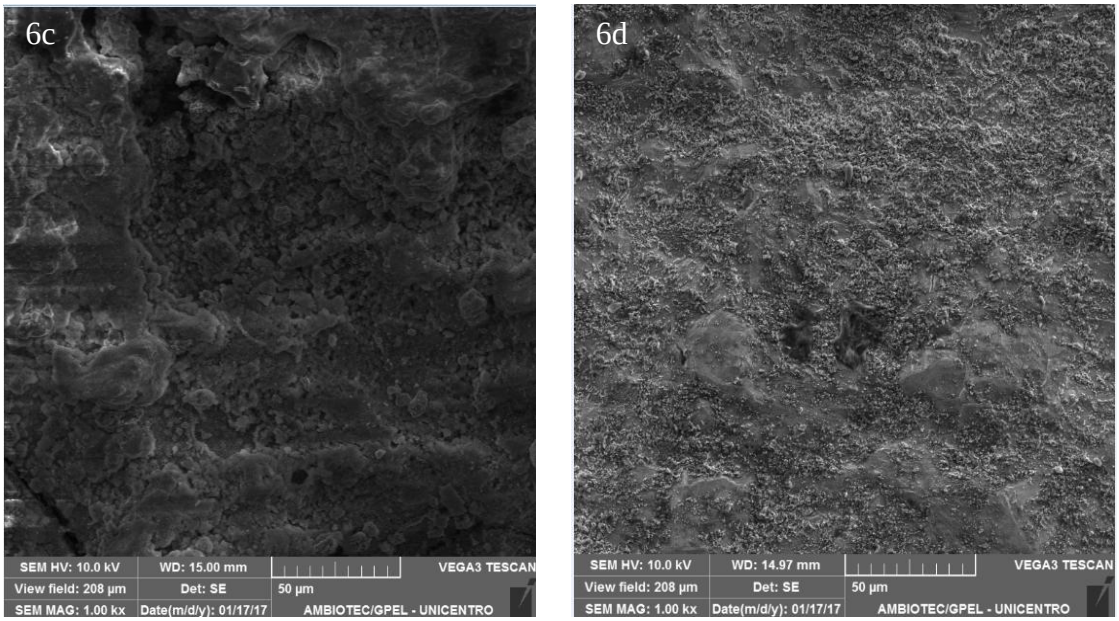


Figura 6. Micrografias realizadas por MEV do ânodo do Al (6a), Aço C. G. (6b), Aço C. (6c) e Zn (6d), após a EF, com aumento de 1000 vezes.

Pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV o ataque causado pela eletrólise durante a EF. Na Figura 6ª, o eletrodo de Al teve um ataque agressivo gerando consequentemente um maior consumo no meio reacional. Na Figura 6b para o eletrodo de aço C. G. houve pontos de desgaste, implicando um menor consumo do eletrodo, assim como ocorreu com o Zn na Figura 6d, porém o eletrodo teve um ataque mais uniforme. Já na Figura 6c, o eletrodo de Aço C. não apresentou um ataque agressivo dos íons de hidroxila, o que se deve às condições estudadas como ideais para tal eletrodo, no qual o pH foi de ácido para básico, tempo de eletrólise de 45 minutos e uma corrente de 4 V.

Na tabela 4 estão apresentados os elementos presentes nas superfícies dos eletrodos antes da técnica de EF e após caracterização a partir da análise de EDS.

Tabela 4. Caracterização da superfície dos eletrodos antes e após a EF.

Elementos / Eletrodo	Al	Fe	O	Na	Mn	Zn
Antes da EF						
Al	98	-	-	-	1,03	-
Aço C.	-	99,01	-	-	0,30	-
Aço C. G.	-	90,12	-	-	-	9,33
Zn	-	-	-	-	-	99
Após a EF						
Al	50,59	1,39	45,96	0,70	-	-
Aço C.	0,60	37,15	46,49	0,83	-	-
Aço C. G.	0,40	36,85	21,49	3,55	-	36,42
Zn	-	-	20,33	7,82	-	71,29

Na tabela 4 pode ser observada a presença de O_2 em todos os eletrodos após a EF, o que se deve à reação de EF, a qual provoca a decomposição das moléculas a partir da reação de oxi-redução, ocasionando a coagulação e a flotação, além de gerar gases (O_2 e H_2) (VALVERDE et al., 2014).

Os valores de Na e Cl presentes em todos os eletrodos se dão pelo tipo de lavagem empregado, para a qual foi utilizada uma solução de NaCl saturada para melhorar a remoção de poluentes. Palomino-Romero et al. (2012) afirmam que uma concentração de NaCl promove uma diminuição mais eficiente de poluentes.

5.3. Avaliação do pH e voltagem para a EF

Para avaliar quais variáveis seriam passíveis de influenciar a eficiência da técnica de EF, realizaram-se testes preliminares com o pH inicial do efluente de 1,36 variando-se a voltagem de 1, 2, 3 e 4 V e o tempo fixado em 15 minutos afim de determinar a variação de massa de material eletrofloculado.

Os valores de massa eletrofloculada do efluente de biodiesel foram determinados em função da variação do potencial aplicado e estão apresentados na Figura 7. Pode ser

observado um aumento da massa eletrofloculada em função da voltagem aplicada para os eletrodos de Al, Aço C. G., Aço C., Sn e Zn.

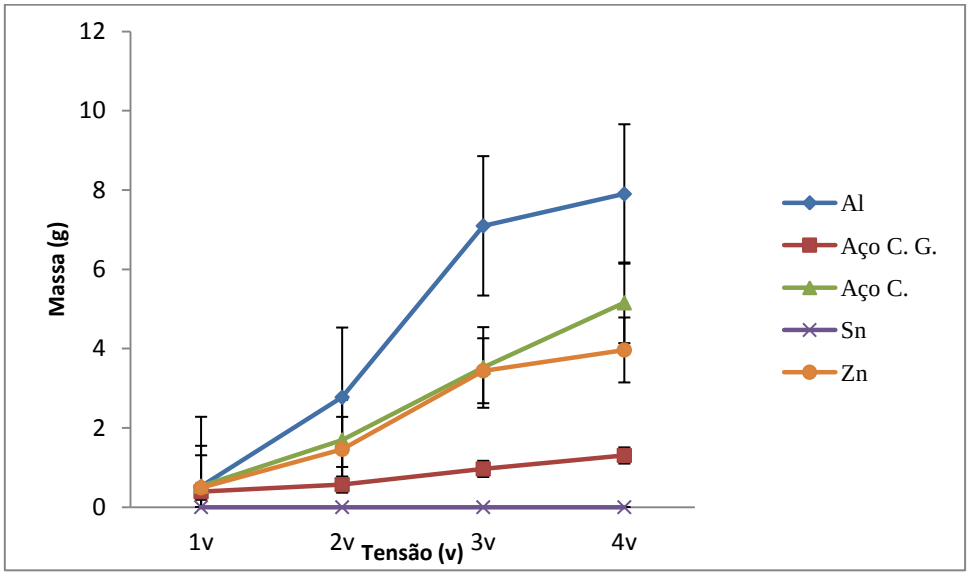


Figura 7. Variação de massa de material orgânico eletrofloculado em função do potencial aplicado para o pH = 1,36, durante 15 minutos.

Um comportamento distinto foi observado para o eletrodo de Sn, pois não revelou alteração de massa do material eletrofloculado em função da variação do potencial aplicado. Essa resposta está relacionada à condição de pH inicial da água de lavagem, pois o estanho com chumbo não é ativo nesse pH (Dias, 2006).

De acordo com o diagrama de pourbaix, contido na Figura 8, o estanho é solúvel para valores de pH menores de 2 e acima de 12. Por outro lado, a reação com o oxigênio dissolvido leva o Sn^{+2} para Sn^{+4}, que é mais estável tanto no meio ácido quanto no meio alcalino (POURBAIX, 1966).

Dias (2006) estudou a eletrodeposição e caracterização de ligas SnZn sobre carbono vítreo e observou que a liga de estanho sofre corrosão durante um tempo prolongado em soluções ácidas. No entanto, quando depositado chumbo, a sensibilidade a soluções altamente ácidas é reduzida. Provavelmente um dos motivos do eletrodo de Sn utilizado neste trabalho não ter reagido no pH de 1,36, já que na composição do eletrodo há aproximadamente 20% de chumbo.

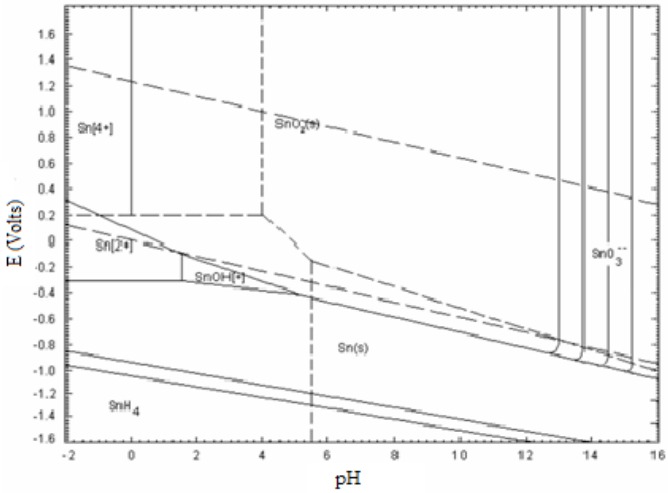


Figura 8. Diagrama de pourbaix para o Sn em meio aquoso a 25 °C (POURBAIX, 1966).

Os valores de massa do eletrodo de Al e Aço C. a partir de 2 volts começaram a apresentar desgastes excessivos, um comportamento que indica a ocorrência de dissolução do metal base que constitui o Al e Aço C, quando comparado aos demais eletrodos em estudo.

A comprovação da dissolução foi avaliada a partir de microscopia eletrônica de varredura; as micrografias da superfície da liga de Al e Aço C. estão apresentadas na Figura 9. É possível observar que a superfície dos eletrodos foi atacada por efeito de dissolução durante a EF devido ao potencial aplicado e à agressividade do meio em pH 1,36.

Na Figura 9 estão apresentadas as micrografias, obtidas por MEV, da superfície do ânodo dos eletrodos de Al e Aço C.

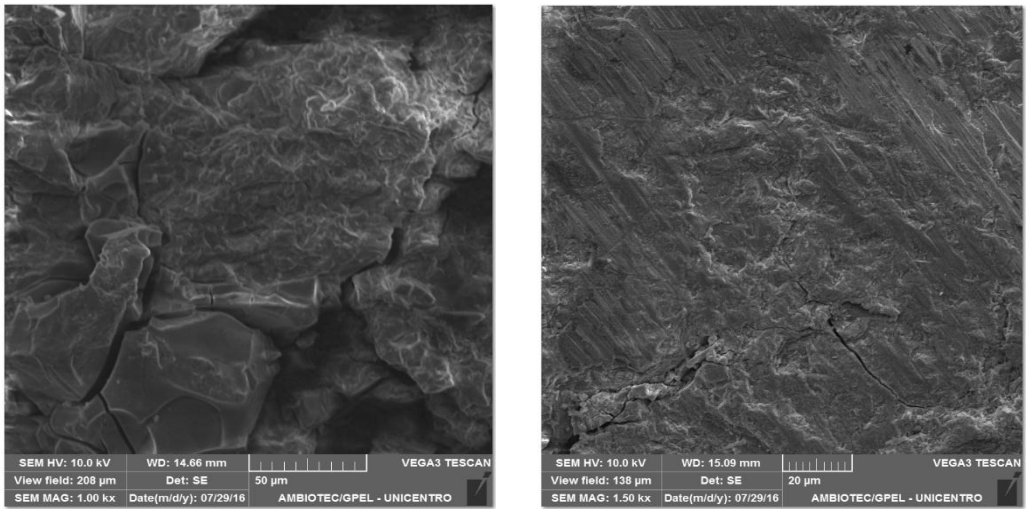


Figura 9. Micrografias, obtidas por MEV, da superfície dos eletrodos de Al e Aço C após EF.

Para determinar a condição de pH adequada para a realização da eletrofloculação, realizou-se uma pesquisa na literatura. Meneses et al. (2011) utilizaram diferentes valores de pH, sendo o melhor em pH 5, já Gobbi (2013) utilizou pH em 4 e conseguiu atingir os padrões de descarte para o efluente do biodiesel, além de utilizar novamente a água para purificação do biodiesel. A partir dos dados relatados pelos autores, o pH foi ajustado em 4 pela adição de NaOH e os resultados para tal condição são apresentados na Figura 10. O pH foi ajustado para 4 a fim de evitar um pH final muito elevado devido à EF, além do desgaste excessivo do eletrodo.

.

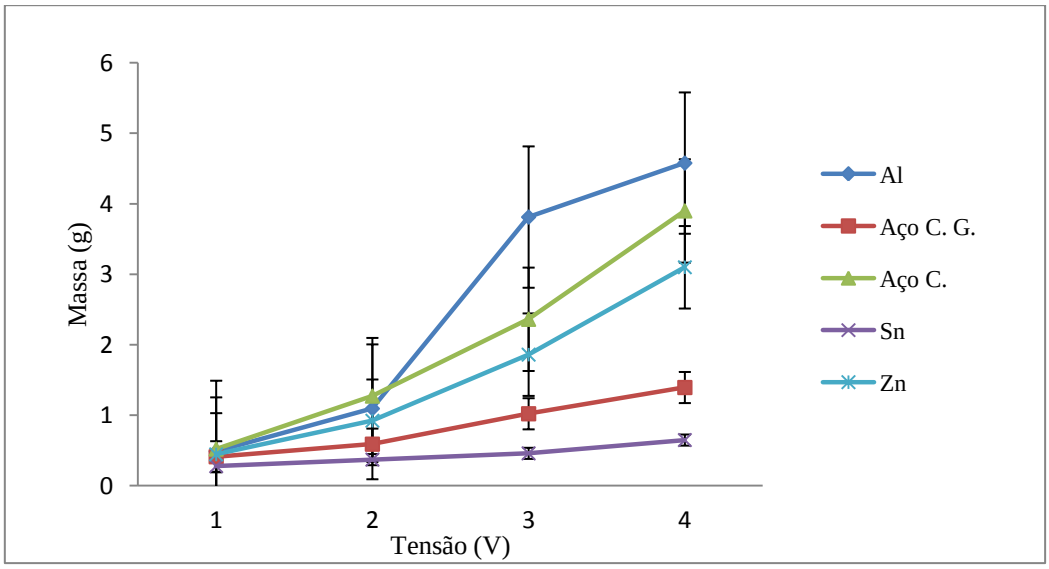


Figura 10. Variação de massa de material orgânico eletrofloculado em função do potencial aplicado para o pH = 4, durante 15 minutos.

A partir dos resultados pode ser observada a ocorrência de um aumento na massa eletrofloculada em função da tensão aplicada aos ensaios de EF.

Pode ser observado que os eletrodos de Al, Aço C. e Zn foram mais efetivos no processo de EF, pois maiores valores de massa eletrofloculada foram determinados sem que houvesse grande desgaste do eletrodo no meio reacional. Esses metais têm maior facilidade de liberar íons de hidroxila responsáveis pela formação de flocos que ajudam no estágio de separação (CHEN, 2004; MENESES et al., 2011).

Para os eletrodos de Aço C. G. e Sn, uma menor atividade de EF foi determinada, pois menores valores de massa foram medidos. Um dos fatores passíveis de ter influenciado seria a corrente aplicada, requerendo uma corrente mais alta. Ainda,

pode ter havido influência da composição dos metais, sendo que estes têm outros metais dificultando a liberação de íons metálicos para que ocorra a reação.

Para valores de tensão superiores a 3 V, os eletrodos de Aço C. e Al apresentaram valores elevados de massa. Tal comportamento pode estar relacionado a uma maior dissolução do eletrodo devido a tensão mais alta aplicada. A elevação do pH que ocorre durante o processo de EF foi afirmada por Meneses et al. (2011) e Kobya et al. (2006).

A partir dos resultados da Figura 10, foram determinadas as tensões para a aplicação da EF. Para os eletrodos de Al e Aço C. a tensão foi de 3V e para os demais eletrodos a tensão foi de 4 V, valores que podem ser utilizados para a realização da EF e seleção do tempo de reação.

Segundo Fernandes et al. (2015), os melhores resultados de EF ocorreram na tensão de 4,4 V, utilizando eletrodo de Al no efluente de biodiesel. Já Fornari (2007) obteve melhores resultados utilizando uma corrente de 5,5 A, com eletrodo de Al e Fe em efluente de biodiesel.

A formação de camada de bolhas que ocorre durante o processo de EF se dá pela eficiência da flotação e também por sua mistura com o efluente. Geralmente bolhas com tamanhos menores promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência no processo de separação. Essas formações de bolhas podem ser removidas por decantação, filtração ou flotação (SILVA, 2002; CEQUEIRA, 2006).

A Figura 11 mostra uma camada de bolhas que se forma durante o processo de EF.

Figura 11. Formação de camada de bolhas através da EF do efluente, utilizando o eletrodo de Al para o tempo de 15 minutos com voltagem de 3 V e pH = 4.

5.3.1. Determinação do tempo de EF

Para a determinação do tempo de EF, fixou-se a tensão para os eletrodos de Aço C., e Al em 3 V e para os eletrodos de Aço C. G., Sn e Zn o potencial foi de 4 V. O tempo de EF variou de 15, 30, 45 a 60 minutos, conforme mostra a Figura 12.

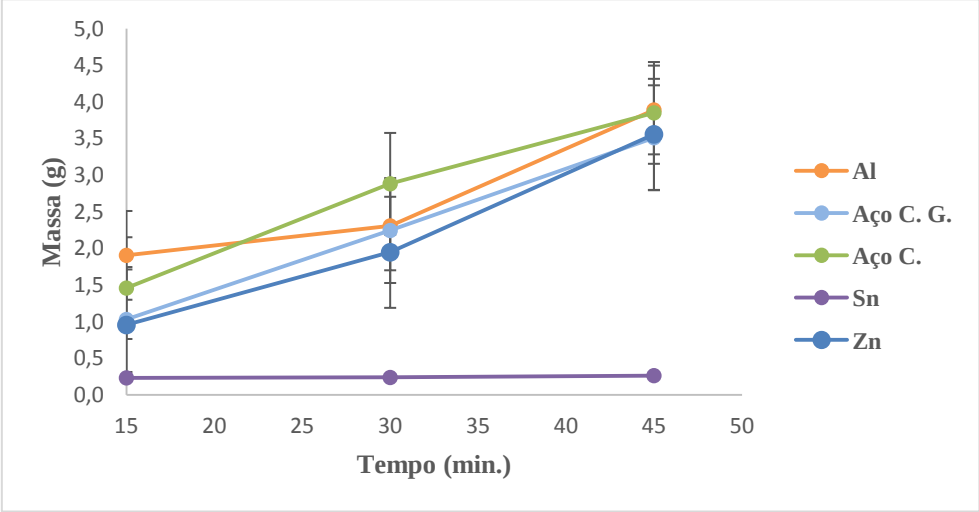


Figura 12. Gráfico com diferentes tempos de EF para o pH = 4.

Pode ser observado um aumento na massa eletrofloculada para todos os eletrodos, com exceção do eletrodo de Sn, para o qual a massa permaneceu invariante. Para os eletrodos de Aço C., e Al a massa determinada foi maior que para o eletrodo de Aço C G. e Zn. Tal resultado evidencia uma maior atividade dos eletrodos de Al e Aço C., o eletrodo de Sn foi desconsiderado para as medidas de EF, pois não apresentou atividade em nenhuma das condições testadas.

Os resultados permitem selecionar o melhor tempo de EF, sendo 45 minutos para todos os eletrodos sem perda excessiva de metal nos eletrodos durante a EF. Após os 45 minutos de EF, houve aquecimento do sistema reacional devido à liberação de energia das reações eletroquímicas e consequentemente maior desgaste do eletrodo.

Meneses et al. (2011) constataram condições ótimas de tratamento com um tempo de 40 minutos, pH 5,6 e uma distância de 4 mm, utilizando a técnica de EF no efluente de biodiesel.

Segundo Cequeira (2006), a eficiência da remoção de óleos e graxas depende diretamente da concentração de íons produzidos pelos eletrodos. Com o aumento do tempo de eletrólise, ocorre um aumento na concentração desses íons e seus flocos de

hidróxido. Esse aumento proporciona efeito significativo na eficiência de remoção de óleos e graxas.

5.3 2. Determinação da perda de massa dos eletrodos

Durante os ensaios de EF, o ânodo é oxidado, processo que promove a dissolução do metal e leva a uma perda de massa. A variação de massa dos eletrodos foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 13.

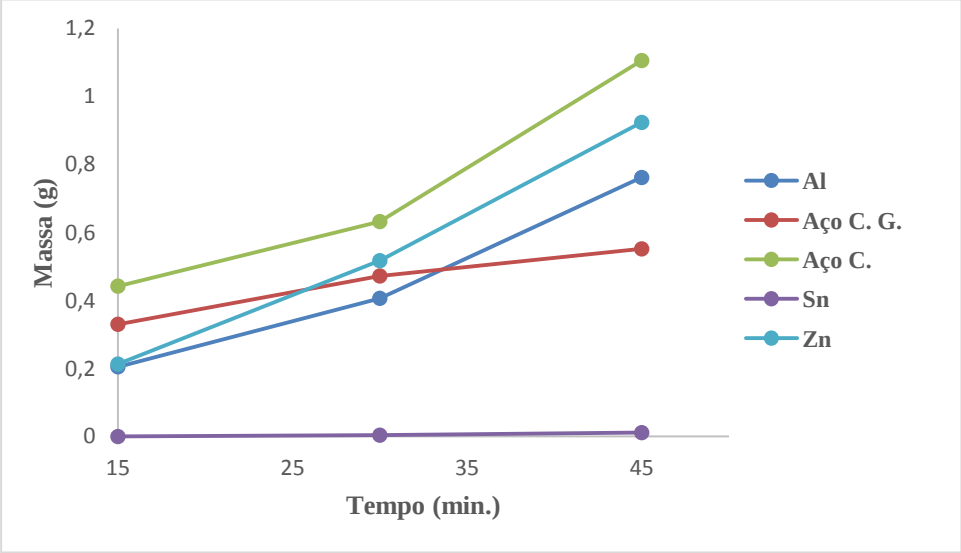


Figura 13. Determinação da perda de massa dos eletrodos durante o processo de EF para o pH = 4, voltagem de 3 V para o Aço C. e Al e de 4 V para Aço C. G. Sn e Zn.

Os resultados de perda de massa demonstram a ocorrência de um aumento no desgaste dos eletrodos em função do tempo de EF. Os eletrodos de Aço C., e Al foram os mais ativos, pois apresentaram valores mais altos para perdas de massa em função do tempo. Com o aumento do tempo de eletrólise, ocorre um aumento na concentração desses íons e seus flocos de hidróxido. Esse aumento proporciona efeito significativo para o processo, ocasionando uma perda mais elevada de massa do eletrodo (CEQUEIRA, 2006).

Para determinar a massa de material orgânico no meio, é necessário subtrair a perda de massa do eletrodo que se dissolveu no meio durante a EF. Para determinar sua massa, o eletrodo dissolvido foi pesado antes e depois da EF; a diferença é a massa de eletrodo dissolvido.

A Figura 14 apresenta os valores de massa de material eletrofloculado desconsiderando a massa de metal dissolvido.

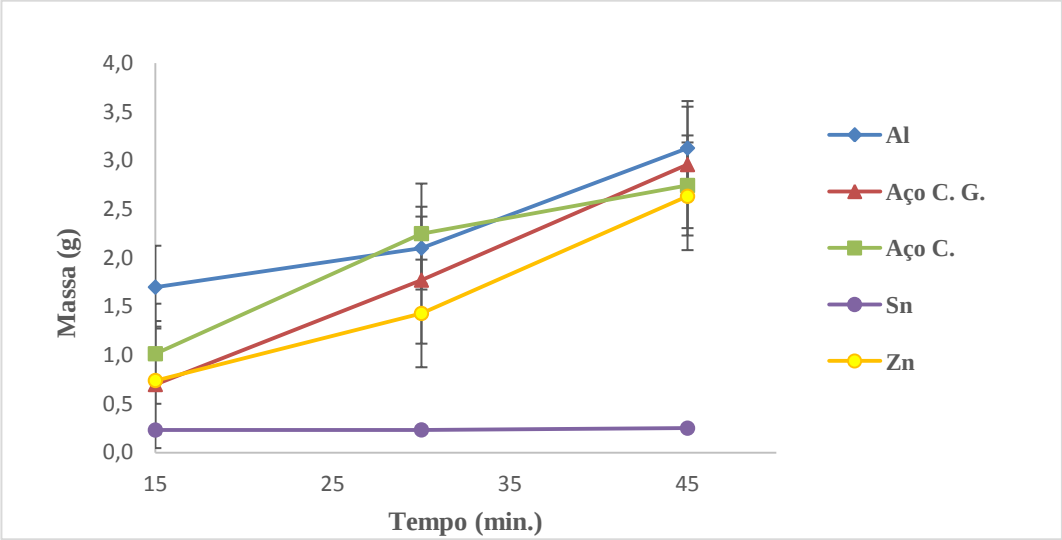


Figura 14. Gráfico da diferença de massa entre o eletrodo consumido e a massa floculada.

A partir dos resultados da Figura 14, foi possível selecionar o tempo de EF para os eletrodos: 45 minutos para os eletrodos de Al, Aço C. G., Aço C., e Zn, já o eletrodo de Sn não reagiu aos tempos determinados e tensões, sendo descartada a sua aplicação.

Os valores para o tempo ideal de EF foram próximos aos de Gobbi (2013) com a utilização do tratamento de EF em águas oleosas, obtendo resultados satisfatórios com um tempo de 30 minutos utilizando 4 eletrodos de Al e gerando uma redução de DQO de 81%, condutividade elétrica de 1800 µS/cm.

Brito, Ferreira e Silva (2012) trataram o efluente de biodiesel empregando a técnica de EF e obtiveram melhores resultados com 24 horas. A constatação dos autores envolve a diminuição de turbidez, pH, espectroscopia de ultravioleta-visível - UV-VIS com picos muito menores que antes do tratamento e valores de matéria orgânica mais baixos que os iniciais.

Yassue et al. (2009) obtiveram melhor eficiência da técnica EF para a remoção dos poluentes do efluente da indústria avícola obtida com o pH inicial 3, densidade de corrente de 43,9 A e tempo de eletrólise em 20 minutos.

Na Tabela 5 podem ser observados os valores de eficiência da EF para os eletrodos em estudo, calculados usando a equação 8.

Tabela 5. Eficiência da técnica de EF para cada eletrodo

ELETRODO	θ (%)
Al	87,3
Aço C. G.	89
Aço C.	85,1
Zn	80,3

A partir dos dados da Tabela 5, pode-se verificar uma eficiência dos eletrodos ao aplicar a técnica de EF acima de 80%, que depende de vários fatores como a intensidade de corrente, material do eletrodo, distância entre eletrodos, tempo de reação, pH do meio reacional (FORNARI, 2007), além do volume de efluente por área de eletrodo, característica do efluente a ser tratado e do modelo de reator para EF (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Pode-se observar na Tabela 5 que o eletrodo de aço C. G. teve melhor eficiência que o eletrodo e Zn, o motivo dessa eficiência está relacionado à liga do Aço C. G. contendo Fe em sua composição, facilitando a liberação de íons de metais durante a reação levando consequentemente a uma melhor eficiência.

5.4. Análise do efluente do biodiesel antes e após a EF

5.4.1. pH

Após o ajuste do pH em 4 e tensão ideal estabelecida para cada eletrodo, realizou-se o monitoramento do pH durante os tempos de 15, 30 e 45 minutos, como pode ser observado na Figura 15.

Observa-se um aumento de pH de 4 para valores acima de 8, o que pode ser justificado pela formação de hidróxidos devido à dissolução dos eletrodos. Os eletrodos de Al, Aço C. G., Aço C., e Zn, respectivamente, promoveram um aumento mais elevado no valor do pH, justificada pela maior tendência em formação de íons de hidróxidos (CHEN, 2004; GOBBI, 2013)

Após 30 minutos de eletrólise, o pH do Aço C. começou a ficar constante quando comparado aos outros eletrodos, sendo um ponto positivo já que o resíduo de

purificação do biodiesel se apresenta ácido devido à grande quantidade de ácidos graxos, os hidróxidos liberados no decorrer da reação fazem com que o pH do efluente aumente de acordo com o tempo de tratamento (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012).

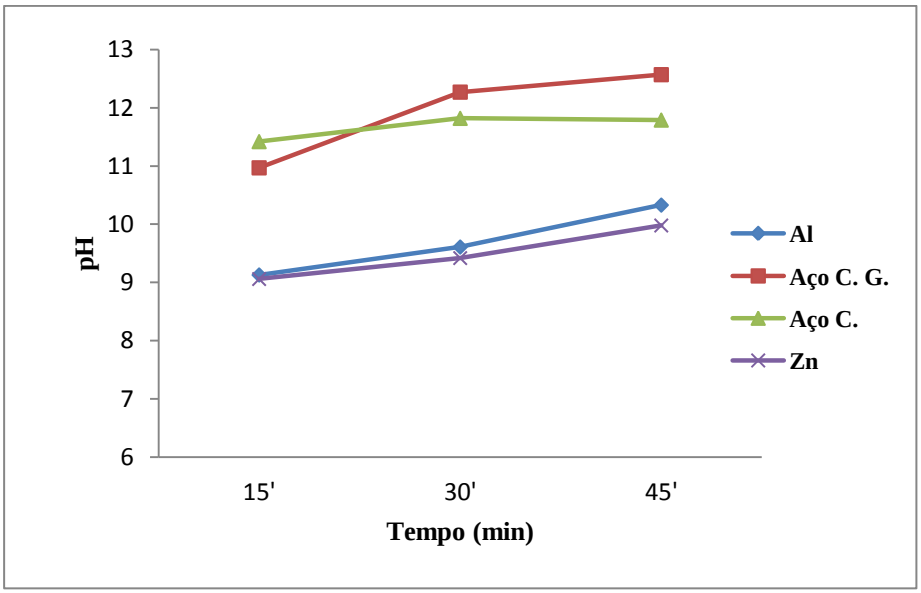


Figura 15. Variação do valor do pH no decorrer do tempo de eletrofloculação.

De acordo com a Resolução do CONAMA nº 430/2011, um efluente pode ser descartado com pH entre 5 e 9. Os efluentes eletrofloculados apresentaram valores de pH acima do estipulado pelo CONAMA, dessa forma buscou-se uma alternativa para diminuir o pH, além de tentar diminuir pH e utilizar um tipo de filtragem que remova os sobrenadantes após a EF. Para isso, dois tipos de filtragem foram utilizados para cada eletrodo, papel filtro e filtro de carvão ativo, conforme mostra a Figura 16.

A literatura inclui poucos trabalhos que pesquisam soluções para a água de purificação do biodiesel, como, por exemplo, o efeito do carvão ativado sobre sua capacidade de adsorver o glicerol presente no efluente.

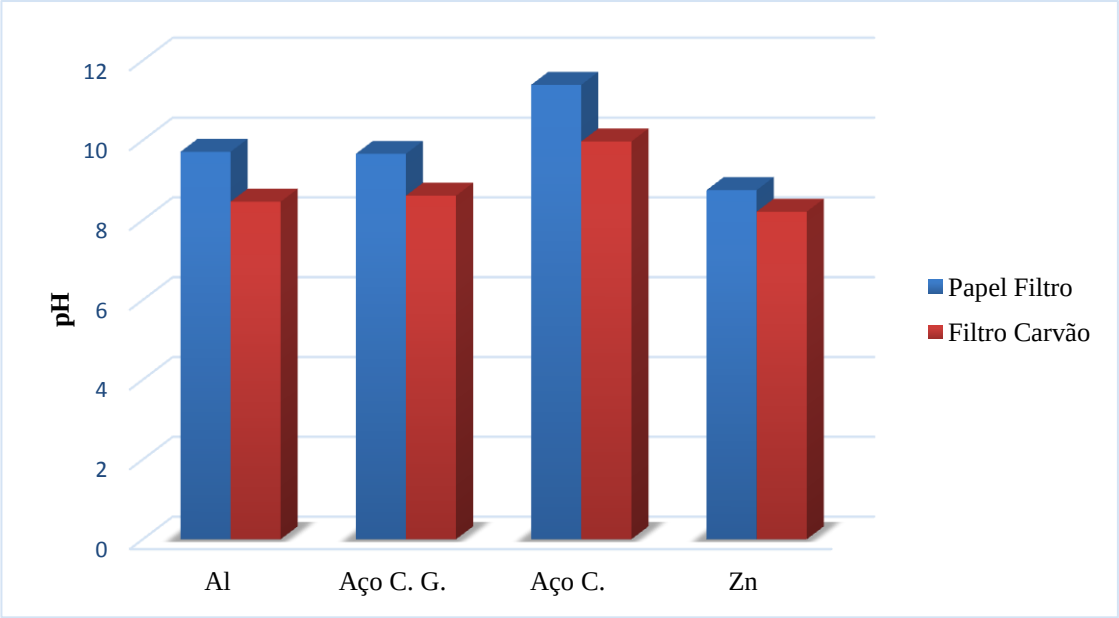


Figura 16. Variação do pH do efluente filtrado após técnica de EF.

Após a utilização de dois tipos de filtragem, o resulto demonstra que o filtro de carvão ativo mostrou-se eficaz para os eletrodos Al, Aço C. G., e Zn, se enquadrando nos padrões exigidos pelo CONAMA resolução n° 430/2011. Porém, não foi possível atingir os padrões desejáveis para o Aço C. utilizando papel filtro ou filtro de carvão ativo.

No eletrodo de Aço C., o elevado valor do pH final pode ser atribuído a um maior consumo do ânodo ou cátodo devido ao ataque dos íons hidroxila por ser um pH alcalino; outro fator que influenciou o eletrodo de Aço C. foi a corrente. Segundo Vik et al. (1984), um aumento na densidade de corrente produz uma maior quantidade de coagulante liberado dos eletrodos. Simultaneamente, a taxa do gás hidrogênio no cátodo também é aumentada.

Waelkens (2010) estudou a aplicação do carvão ativo em efluentes industriais e afirma que o carvão ativo tem influência significativa sobre o pH, tentando deixar o mais próximo do pH neutro, o que se deve ao tipo de partícula que é adsorvida de cada meio.

Madeira (2003) estudou o desenvolvimento de carvão para adsorver íons metálicos em águas naturais. O autor utilizou íons metálicos de $Zn^{2+,}$ Al^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+} e Fe^{2+} e a partir dos testes em escala piloto concluiu que o carvão CARBOTRAT AP pode ser aplicado com boa eficiência na remoção de íons metálicos em águas subterrâneas. Os íons de Fe^{2+} foi o que apresentou melhores resultados, tendo obtido

uma capacidade de remoção do CARBOTRAT AP de 0,46 g de ferro por kg de carvão. A remoção do íon de Fe^{2+} ocorreu a partir da oxidação catalisada pela superfície do carvão e precipitado por entre as partículas do sólido.

5.4.2. Determinação de sólidos totais, voláteis e fixos

Segundo a American Public Health – APHA (2005) a concentração de sólidos totais, são todos os compostos particulados e dissolvidos como metais, sais inorgânicos, óleos, graxas e matéria orgânica presentes no efluente. Essa determinação é importante, pois fornece informações sobre a quantidade de resíduos presentes nos efluentes (MENESES et al., 2011; DAUDE; STEPHENSON., 2003).

Na tabela 6 pode ser observar a concentração de sólidos totais, voláteis e fixos obtidos através do cálculo das equações 2, 3 e 4, antes e após o tratamento de EF, para cada eletrodo no efluente do biodiesel.

Tabela 6. Concentração de Sólidos Voláteis, Fixos e Totais gerados a partir da EF e do efluente bruto, floculado e filtrado.

Efluente	**Média Sólidos mg.L^{-1}**		
	Voláteis	**Fixos**	**Totais**
Bruto	2,8 ± 0,06	95 ± 0,1	97,76 ± 0,1
Floculado	3,2 ± 1,09	107 ± 1,01	110,2 ± 1
Papel Filtro			
Al	6,45 ± 0,13	82,65 ± 0,16	89,1 ± 0,09
Aço C. G.	1,6 ± 0,04	87,9 ± 0,10	89,5 ± 0,05
Aço C.	2,5 ± 0,07	84,7 ± 0,06	87,2 ± 0,06
Zn	2,8 ± 0,21	84,1± 0,11	86,9 ± 0,16
Filtro de Carvão			
Al	3 ± 0,24	59 ± 0,18	62 ± 0,10
Aço C. G.	9,6 ± 0,14	66,9 ± 0,16	76,5 ± 0,13
Aço C.	4,24 ± 0,10	72,9 ± 0,08	76,4 ± 0,11
Zn	2,2 ± 0,03	71,9 ± 0,07	74,1 ± 0,02

Os resultados demonstram que o tratamento com eletrodo de Al utilizando filtro de carvão ativo mostrou melhor eficiência na redução dos sólidos totais de 36,1%, enquanto os demais eletrodos apresentaram valores próximos de redução de 21,5%.

Fornari (2007) utilizou eletrodo de Fe com um tempo de 45 minutos e obteve uma remoção de sólidos totais de 15%, resultado que não foi satisfatório podendo ser consequência da quantidade de flocos coletados juntamente com às amostras.

Os resultados apresentados para os eletrodos utilizando papel filtro não atingiram uma redução eficaz quando comparados aos eletrodos filtrados pelo filtro de carvão, o que se deve à capacidade de adsorção do filtro de carvão. Porém, o eletrodo de Aço C. G., utilizando papel filtro apresentou menor quantidade de sólidos voláteis que outros ensaios e também o maior valor de sólidos fixos.

Apesar de ter ocorrido uma remoção de sólidos totais nos eletrodos filtrado pelo papel filtro, o valor ainda é próximo do efluente bruto, possivelmente devido à presença de sais dissolvidos, de difícil remoção, e à quantidade de metal perdido do eletrodo que pode ter restado. Mesmo com a baixa redução de sólidos totais a técnica de filtragem com papel filtro atingiu os padrões de descarte exigidos pelo CONAMA resolução n° 430/2011.

Meneses et al. (2011) e Crespilho e Rezende (2004) verificaram que a quantidade de sólidos totais ficou em torno de 812 mg/L para o efluente tratado de biodiesel, não se enquadrando na norma do CONAMA resolução nº 430/2011, cujo limite para descarte de sólidos é de 500 mg/L.

5.4.3. Acidez

A acidez dos efluentes eletrofloculados e bruto foi determinada através do método titulométrico e os resultados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Valores de acidez determinados por titulação.

Titulação	Acidez média (mg/L)
Bruto	0,4 ± 0,01
Floculado	0,3 ± 0,01
Papel Filtro	
Al	0,2 ± 0,01
Aço C. G.	0,2 ± 0,01
Aço C.	0,3 ± 0,01
Zn	0,2 ± 0,01
Filtro de Carvão	
Al	0,1 ± 0,01
Aço C. G.	0,1 ± 0,01
Aço C.	0,1 ± 0,01
Zn	0,1 ± 0,01

Os valores de acidez determinados para as amostras filtradas com filtro carvão apresentaram menores e melhores resultados quando comparados àqueles determinados após filtração com papel filtro.

O efluente filtrado com papel filtro não interfere de forma significativa no índice de acidez, pois o papel filtro retém os sobrenadantes para passagem do líquido. Já no caso do filtro de carvão ativo, suas propriedades como área de superfície, distribuição dos tamanhos de poros e capacidade de adsorção, o tornam um material adsorvente único que pode ser usado no tratamento de efluentes (DELGADO et al., 2011).

Gobbi (2013) verificou que quanto maior o tempo de eletrólise, menor é o valor de acidez do efluente. Um efluente com acidez alta ocorre devido ao catalisador e tempo em que o efluente permanece sem tratamento (DALLAGO et a., 2010).

5.4.4. Turbidez

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de turbidez. Pode-se observar que o eletrodo de Aço C. G. obteve 96,9 % de redução de turbidez no filtro de papel e 97,2 % no filtro de carvão ativo; os demais eletrodos obtiveram uma redução entre 93 a 95 %.

Tabela 8: Valores de turbidez do efluente bruto, floculado e filtrado.

Efluente	Turbidez (UNT)
Bruto	137 ± 0,01
Floculado	63 ± 1,5
Papel Filtro	
Al	9,5 ± 0,01
Aço C. G.	4,2 ± 0,01
Aço C.	7,1 ± 0,01
Zn	7,8 ± 0,01
Filtro de Carvão	
Al	7,5 ± 0,01
Aço C. G.	3,8 ± 0,01
Aço C.	6,9 ± 0,01
Zn	6,7 ± 0,01

Para todos os eletrodos em estudo, o filtro de carvão ativo foi o que apresentou melhor remoção da turbidez no efluente tratado, indicando que tal filtrante é o mais eficiente na qualidade de turbidez. Isso se deve a sua composição, por adsorver moléculas orgânicas contidas no efluente (WAELKENS, 2010).

Segundo Grangeiro (2009), a turbidez encontrada nas águas de lavagem do biodiesel tem um valor variando de acordo com o tipo de óleo utilizado e técnica de lavagem. Brito, Ferreira e Silva (2012) utilizaram água de lavagem de biodiesel de soja após a técnica de EF e obteveran um valor de turbidez de 21 UNT após 24 horas de tratamento. Já Fornari (2007) utilizou a técnica de EF em efluente de curtume, obtendo o melhor resultado utilizando eletrodo de ferro com 6,9 UNT, em um tempo de 30 minutos e corrente de 5,5 A.

Um valor alto de turbidez diminui a eficiência de tratamentos e interfere na condição estética da água, prejudicando a fotossíntese e interferindo nos equilíbrios naturais. Os valores de turbidez desse efluente sem tratamento são altos, e poderão afetar a turbidez do corpo receptor. Após o tratamento de EF, este se adequou à norma estabelecida pelo CONAMA a partir da resolução n° 430/2011, que afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT.

5.4.5. DQO

Os resultados de DQO estão apresentados na Tabela 9.

Os resultados apresentaram redução da DQO de 53% para o eletrodo de Aço C., no processo de EF utilizando papel filtro, já para filtro de carvão ativo, a eficiência de remoção foi de 58,6% no eletrodo de Aço C. G., 58,4% para o eletrodo de Zn e 56,6% para o Aço C., enquadrando-se nos padrões de descarte cujo valor de redução de DQO deve ter uma eficiência de redução no mínimo de 55% de acordo com a resolução do CONAMA n° 430/2011.

Tabela 9. Valores de DQO média para o efluente bruto, floculado e filtrado.

Efluente	**DQO média mg/L**
Bruto	$2,50.\ 10^3$
Floculado	$1,53.\ 10^3$
Papel filtro	
Al	$1,25.\ 10^3$
Aço C. G.	$1,28.\ 10^3$
Aço C.	$1,17.\ 10^3$
Zn	$1.19.\ 10^3$
Filtro carvão Ativo	
Al	$1,16.\ 10^3$
Aço C. G.	$1,03.\ 10^3$
Aço C.	$1,07.\ 10^3$
Zn	$1,04.\ 10^3$

Os eletrodos de Zn e Aço C.G. se mostraram eficientes na remoção de DQO com tratamento usando técnica de EF e posteriormente filtragem por filtro de carvão ativado, chegando a 58% de remoção dos poluentes.

Fornari (2007) obteve eficiência de remoção de 59% de DQO com a etapa de EF favorecendo o tratamento com EF, um fator fundamental para análise de efluentes. Já Cordeiro et al. (2015) empregaram a técnica de filtragem de leito fixo, com camadas de areia grossa, areia fina, britas após a EF em efluente de biodiesel, e obtiveram uma

remoção de 56,5% de DQO, com o eletrodo de Fe, durante 20 minutos, resultado que se mostrou satisfatório.

Gobbi (2013) utilizou um eletrodo com área maior pelo volume de efluente e obteve 90 % de remoção de DQO e consequentemente maior área superficial de contato, ocasionando um aumento na eficiência de redução de DQO.

Conforme a literatura, os valores de DQO da água de lavagem de biodiesel estão entre 5500 mg/L a 9500 mg/L (GRANGEIRO, 2009). A água em análise neste trabalho tem um DQO inicial de 2500 mg/L, possivelmente correlacionado às condições operacionais de lavagem na qual foi utilizada solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v) na primeira lavagem e uma solução saturada de NaCl na segunda lavagem.

5.4.6. DBO

A partir dos resultados da tabela 10, pode-se observar a eficiência de remoção de DBO para ambas os tipos de filtragem.

Tabela 10. Valores de DBO antes e após a EF.

Efluente	**DBO (mg O_2 L^{-1})**
Bruto	320
Floculado	97
Papel filtro	
Al	19
Aço C. G.	20
Aço C.	22
Zn	32
Filtro carvão Ativo	
Al	10
Aço C. G.	12
Aço C.	10
Zn	20

Os valores de remoção de DBO para os eletrodos utilizando a técnica de filtragem com carvão ativo foi de 96,9 % para os eletrodos de Al e Aço C. Já para os eletrodos de Aço C. G, a remoção foi de 96,3 %; 94 % foi o resultado para o eletrodo

de Zn. O filtro de papel, por sua vez, apresentou o eletrodo de Al e Aço C. G. com uma remoção de 94,6 % de DBO, o eletrodo de Aço C. com 93% e o eletrodo de Zn com 90% de remoção. Se enquadrando estes nas normas de descartes exigidos pela resolução do CONAMA n° 430/2011.

Ferreira (2006) tratou o efluente da indústria de papel usando a técnica de EF e obteve uma remoção de 99% de DBO para o eletrodo de Al, e 84% para o eletrodo de Fe, se mostrando uma técnica eficaz para remoção de DBO.

Os valores baixos de DBO se devem ao tipo de lavagem utilizada no presente trabalho, na qual uma das lavagens envolveu uma solução saturada de NaCl. Palomino-Romero et al. (2012) descreveram o uso de uma concentração de NaCl no efluente acima de 0,061 Mol levou a uma diminuição nas concentrações de DBO e DQO entre 84 e 90%.

Cordeiro et al. (2015) trataram o efluente de biodiesel com a técnica de EF e filtraram o efluente tratado a partir do filtro de leito fixo, obtendo uma redução de 75,9 % de DBO, com o uso do eletrodo de Al, durante 20 minutos, tornando o efluente apto para descarte segundo a legislação brasileira em vigência.

5.5. Teor de Óleos e Graxas

A partir dos resultados da Tabela 11, pode-se observar que utilizando filtro de carvão ativo, o valor de remoção de óleos e graxas chega a 87% utilizando eletrodo de Zn, 85% o eletrodo de Al, 82% o eletrodo de Aço C. G., e 78% o eletrodo de Aço C., Já para a técnica de filtragem com papel filtro, o eletrodo que apresentou melhor resultado foi o eletrodo de Aço C., chegando a 64% de remoção.

Na tabela 11, estão representados os valores do teor de óleos e graxas.

Tabela 11. Valores do teor de óleos e graxas do efluente bruto, floculado e utilizando duas técnicas de filtragem.

Efluente	Teor de Óleo e Graxas (mg L^{-1})
Bruto	84,4 ± 0,9
Floculado	54 ± 1,8
Papel filtro	
Al	38,6 ± 0,3
Aço C. G.	43,8 ± 0,3
Aço C.	30,8 ± 0,4
Zn	33,8 ± 0,1
Filtro carvão Ativo	
Al	12,6 ± 0,2
Aço C. G.	15,6 ± 0,3
Aço C.	18,4 ± 0,2
Zn	10,8 ± 0,2

O filtro de carvão ativo se mostrou eficaz na remoção do teor de óleo e graxa quando comparado ao filtro de papel após a EF, ressaltando que o filtro de papel não tem propriedades de adsorção iguais ao carvão ativo, mas atendeu os padrões de descarte exigido pelo CONAMA, resolução n° 430/2011, não ultrapassando o valor de 50 mg L^{-1}.

Os valores obtidos para os eletrodos utilizando filtro de carvão ativo, com um tempo de 40 minutos e um potencial de 4 V, foram melhores que os descritos por Cordeiro et al. (2015). Os autores utilizaram eletrodo de Fe durante 20 minutos com uma voltagem de 12 V, em efluente de biodiesel, obtendo um valor de teor de óleos e graxas de 21 mg L^{-1}. Os autores afirmam se a corrente aplicada for alta e o tempo de reação for longo, há redução significativa de variáveis físicas e químicas, que tornam os efluentes aptos ao descarte aos corpos hídricos segundo a legislação brasileira atual.

O valor obtido para o eletrodo de Al utilizando papel filtro é semelhante ao obtido pelos autores Meneses et al. (2011), que trataram o efluente de biodiesel com a técnica de EF e obtiveram um valor de teor de óleos e graxas de 20 mg L^{-1} no ensaio D e 37,33 mg L^{-1} no ensaio A, se enquadrando nos padrões de descarte exigidos pela legislação do CONAMA n° 430/2011.

5.6. Densidade da corrente

Através da equação 6, obteve-se o valor da densidade de corrente para os eletrodos de acordo com a tabela 12.

Tabela 12. Valor da densidade da corrente calculada

Eletrodo	A/m^2
Al	140
Aço C. G.	157,7
Aço C.	138,2
Zn	155,4

Os valores de densidade de corrente para os eletrodos em estudo foram menores que os determinados por Ferreira (2006) ao tratarem o efluente da indústria de papel usando a EF, obtendo um valor de 169,01 A/m^2 para eletrodo de Al com uma eficiência de remoção de DBO de 99% e DQO 96%. Já para o eletrodo de Fe, a DBO teve uma redução de 84% e DQO 83% com uma densidade de corrente de 211,27 A/m^2.

De acordo com Kobya et al. (2006), a eficiência de remoção de DQO e DBO foi de 90 a 96% com valores de 100 até 250 A/m^2, mantendo-se constante e mostrando eficácia no processo. Já para Chen (2004), a densidade de corrente quase não afetou as remoções de DQO e óleos e graxas, embora etenha variado de 12,50 a 108,9 A/m^2. De acordo com o autor, a densidade de corrente não afeta a eficiência do tratamento.

Uma corrente baixa produz uma densidade baixa de bolhas, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo, com o aumento da corrente, a densidade de bolhas aumenta resultando em um fluxo ascendente maior e assim uma remoção mais provável por flotação (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

5.7. Consumo energético do processo

O consumo energético no tratamento de EF foi calculado pela Equação 7. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para o consumo energético.

Tabela 13. Consumo Energético do Processo de EF.

Eletrodo	Kw.h/m^3
Al	13,65
Aço C. G.	16,29
Aço C.	12.15
Zn	16,74

O eletrodo de Aço C. e Al mostrou menor consumo de energia quando comparado aos eletrodos de Aço C. G. e Zn, tornando os eletrodos de Aço C. e Al favoráveis para aplicação da técnica de EF.

Meneses et al. (2011) obtiveram um consumo de energia no valor de 2,33 Kwh/m^3 utilizando eletrodo de Al com área de contato de 25 cm^2 L^{-1} em efluente de biodiesel. Já Gobbi (2013) obteve um valor de consumo de energia de 1,02 Kwh/m^3 utilizando eletrodo de Fe com área de contato de 31,39 cm^2 L^{-1} em efluente de biodiesel.

Neste trabalho, utilizou-se uma área de contato do eletrodo no efluente de 144 cm^{2}L^{-1}, demonstrando que a área de contato dos eletrodos no efluente durante a EF é uma variável que interfere no consumo de energia durante o processo, além do tempo de eletrólise, corrente aplicada e distância dos eletrodos.

5.8. Custo de Produção

De acordo com a Equação 9, pode-se calcular o custo de operação do reator. A partir da cotação do custo do material do eletrodo com algumas empresas da região e o custo da tarifa estabelecida pela Energisa (2016), para indústria e comércio.

A Tabela 14 apresenta os custos de operação estimados para cada eletrodo.

Tabela 14. Custos de Operação Estimados para cada Eletrodo

Eletrodo	R$/m^3
Al	7,55
Aço C. G.	9,17
Aço C.	7,48
Zn	9,71

A Tabela 14 revela os custos de operação da técnica de EF, para qual os eletrodos de Aço C. e Al tiveram o menor custo de produção quando comparado aos eletrodos de AC. G. e Zn.

Gobbi (2013) utilizou a técnica de EF em efluente de biodiesel e obteve uma média de 3,41 R$/m^3, utilizando eletrodos de Al.

Fornari (2007) tratou o efluente de curtume com EF e obteve um valor de custo de produção de 5,18 R$/m^3 para o eletrodo de Al. O autor afirma que pode ser minimizado o custo de produção pelo aumento da eficiência, variação na disposição no número de eletrodos, e utilização de fontes alternativas para o fornecimento de energia elétrica.

Deve-se ressaltar que os custos de cotação de energia utilizados pelos autores não ultrapassam o valor de 30 centavos por Kwh, sendo que atualmente o valor é de 47 centavos por Kwh.

Na Tabela 15 estão apresentados os valores do custo de energia, distribuídos para indústria e comércio com o valor de custo de operação da técnica de EF dos autores citados, utilizando o eletrodo de Al e os valores atuais de distribuição de energia para indústria e comércio, e o custo de operação da técnica de EF. O cálculo foi realizado a partir da Equação 9.

Tabela 15. Valores de custo de operação da técnica de EF utilizando eletrodo de Al, e valores das tarifas de energia para indústrias e comércios.

Autores	Distribuição (Kwh)	Custo de operação (R$/m^3)	Distribuição Atual (Kwh)	Custo de operação Atual (R$/m^3)
Fornari (2007)	0,30814	5,18	0,47539	7,12
Gobbi (2013)	0,27324	3,34	0,47539	5,86

Para Fernandes et al. (2015), o ponto ótimo de operação da técnica de EF em efluente de biodiesel ocorre com a utilização do processo contínuo, cujo custo de operação chega a 162 R$ de operação ininterrupta mensal; já no processo em batelada, o valor se torna inviável, chegando a 720 R$ mensais.

6. CONCLUSÕES

- Pode-se concluir que houve a conversão completa do óleo de soja degomado em biodiesel a partir da reação de transesterificação utilizando metanol e como catalisador hidróxido de potássio, que se enquadraram nas especificações exigidas pela resolução n° 51 de 2015 da ANP;

- A partir dos resultados, pode-se verificar que os parâmetros tempo de tratamento e tensão são fatores determinantes no processo;

- A tensão ideal estabelecida para os eletrodos de Al e Aço C. foi de 3 Volts e para Aço C. G. e Sn foi de 4 Volts e o tempo ideal foi de 45 minutos para todos os eletrodos;

- Observou-se que com o aumento de tensão e tempo os eletrodos de Al e Aço C. há uma grande liberação de metal dissolvido no meio;

- A partir das imagens obtidas por MEV antes e após a EF, observou-se que após a EF a morfologia da superfície dos eletrodos sofreu um desgaste generalizado, sendo a superfície dos eletrodos de Al a mais afetada;

- Os valores do pH após o tratamento foram elevados, não se enquadrando nas normas para descarte, isto deve-se à formação de íons metálicos liberados pelos eletrodos, principalmente os eletrodo de Aço C e Aço C. G.;

- O filtro de carvão ativo se mostrou eficiente na remoção dos sobrenadantes, tendo uma eficiência na remoção dos principais parâmetros físico-químicos;

- Os eletrodos de Al e Aço C. G., utilizando a técnica de filtragem com filtro de carvão ativo, apresentaram os melhores resultados para o descarte do efluente de biodiesel nos corpos hídricos atendendo as determinações da Resolução CONAMA nº 430/2011.

- Devido à facilidade na redução de DBO, DQO e Teor de óleos e graxas, tendo um custo de produção de 7,55 R$/m^3 com eletrodo de alumínio, constatou-se que a técnica de eletrofloculação, é viável na aplicação do tratamento do efluente do biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

Agência Nacional da Água – ANA. Disponível em < http://pnqa.ana.gov.br/ Indicadores sQA/IndiceQA.aspx > acesso em 06 jun. 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 51, de 25 de Novembro de 2015**. altera a Resolução nº 45 de 2014.

ANZECC - AUSTRALIAN AND NEW ZEALAND ENVIRONMENT AND CONSERVATION COUNCIL. Australian Water Quality Guidelines for Fresh and Marine Waters, National Water Quality Management Strategy. **ANZECC**, Canberra, 2000.

APHA (American Public Health Association). **Standart Methods for the Examination of water and Wastewater.** 21ª Ed. Washington – DC: APHA. 2005.

BAUMGARTEN, M. G. Z. & POZZA, S. A. - **Qualidade de águas descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental**, Editora da furg, 2001.

Brasil. Leis, Decretos, etc. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BRITO, J F., FERREIRA. L. O., SILVA. J.P. **O tratamento para a água de purificação de biodiesel usando eletrofloculação**. Quím. Nova , São Paulo, v. 35, n. 4, 2012.

CAMARA, G. M. S., **Biodiesel Brasil** – Estado atual da arte. Disponível em www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf acessado em 06/06/2015, 2006.

CEQUEIRA, A. A.. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis /**Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências**.rJ – 2006.111f.

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment**. Separation and purification Tecnhlogy**, n.38, p. 11-41, 2004.

CORDEIRO, R. B.; ALEXANDRE, J. I. S.; SILVA, J. P. F.; SALES, D. C. S.; CAVALCANTI, L. A. P. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.** 2015, vol. 2, n. 2, p. 51-58. ISSN 2359-1412.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O.; **Eletroflotação** – Princípios e Aplicações, 1ª. ed. São Carlos, Editora Rima, 2004, 434 p.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L. and RAMPIN, Márcia A..**Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.3, pp.776-792. ISSN 0100-4042.

DALLAGO M. G, Toni L. Benazzi, Mariele S. do Nascimento , Rubia Mores, Luciana D. Venquiaruto e Gustavo Ceni. **Eletrofloculação Aplicada ao Tratamento de Efluentes: efeito do eletrólito sobre a densidade de corrente**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2010.

DAUDE, D;STEPHENSON, T. Moving bed biofilm reactors: a small-scale treatment solution**. Water Science and Technology**. v.48, p.251-257, 2003.

DE BONI, L.A.B., GOLDANI, E., MILCHAREK, C.D. SANTOS, F. A. *Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiese*l. **Periódico Tchê Química.** Vol. 4 – N. 7 – JAN/2007. Porto Alegre – RS. Brasil.

DELGADO, C. N. et al; Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. **Biomass and bioenergy**, 2011; 35: 103 -112.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: **A realistic fuel alternative for diesel engines**. Ed. Springer, Ayhan, 2008.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005.

ENCARNAÇÃO; A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. 2008. 164 p. Dissertação (Mestrado Ciências) - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FAPEMIG (Brasil). Joaquim Paulo da Silva; Juliana Ferreira de Brito; Lais de Oliveira Ferreira. **Tratamento da água residual do biodiesel utilizando eletrofloculação**. BR nº PI 110560-3 A2, 25 jun. 2013.

FARIAS, J. R. B. **Tecnologia para produção do óleo de soja::** descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Saraiva, 2001. 40 p.

FERNANDES, T. F. ALEXANDRE G.B; SILVA J.N ARAÚJO, J. T; Planta Experimental Para Tratamento De Efluente Da Produção Do Biodiesel. **Contecc,** Ceara, v. 4, n. 2, p.23-29, 15 ago. 2015. Anual.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 28, n. 1, p. 19-23, Feb. 2005.

FERREIRA, I. F.; SOUZA, A. R. de., Estudo Da Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio E Formação Do Amálgama Hg(Al): Identificação Do Produto E Cinética De Reação. **X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção,** Guaruja, v. 2, n. 3, p.23-26, 27 mar. 2014.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

FORNARI, M. M. T. **Aplicação da Técnica de Eletro-Floculação no Tratamento de Efluentes de Curtume**. 2007. 112 P. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná.

GAMA, A. P. **Geração de Biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica** p 22-30. Dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEM, G.; Removal of choromiun (VI) from wasterwater by combined electrocoagulation-electrofotation without a filter. **Separation and Purification Technology,** nº 43, p117-123, 2005.

GERIS, R. et al. Santos N. A. C., AMARAL B, A., MAIA I. S. CASTRO, V. D. CARVALHO J RM.; biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quimica Nova,** Salvador, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 14 maio 2007.

GOBBI, L. C. A**. Tratamento De Água Oleosa Por Eletrofloculação**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Energia, Universidade Federal do EspÍrito Santo, EspÍrito Santo, 2013.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** 2009. 53 f. Tese (Doutorado) -Curso de Química, Universidade Federal da Paraiba, João Pessoal, 2009.

GUVEN, G. A. PERENDECi, A. TANYOLA, Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater, **Chem. Eng**. J. 2009, 1, 51.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Editora LTC. Cap 14 e 15, Rio de Janeiro. 2005.

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

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils**. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Saskatoon, v. 31, n. 3, jan. 2014.

KARAOSMANOGLU. F.; Investigation of the refining steps of biodiesel production. **Energia and fuels**. v10. 890– 895, 1996.

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

KPDES – KENTUCKY POLLUTANT DISCHARGE ELIMINATION SYSTEM. **Conductivity and Water Quality**. . Acesso em 07/07/2016.

LEUNG, D. Y. C. Development of a Clean Biodiesel Fuel in Hong Kong Using Recycled Oil. **Water Air and Soil Pollution**, Vol. 130, p277-282, 2001.

LIMA, S. B.; SOUZA, D. C.; LOPES, K. V.; SILVA, N. M.; RAMOS, R. M. Estudo comparativo entre tratamento convencional e eletro-floculação de efluente de lavanderia industrial têxtil. In: **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 31, 2008. São Paulo. Anais. São Paulo. 2008.

LOPES, A. C. O. **Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica.** 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia QuÍmica, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2008.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, v. 147, p. 1-59, 2009.

MANDARINO, J. M. G. HIRAKURI, M. H. ROESSING. A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**, pg 41 2.ed. – Londrina: Embrapa Soja, 2015.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário Estatístico da Agroenergia**. Brasília: MAPA, 2009. 161 p.

MARCHETT, J.M.;MIGUEL,V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Rewiews, New York, v.11, n,4, p. 1330-1311, Aug. 2007.

MBARAKA, I. K., RADU, D. R., LIN, V. S. **Organosulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid**. J. Catal., v. 219, p. 329-336, 2003.

MEDEIROS, R. B. **Utilização da Eletrofloculação para Tratamento de Água de Produção.** 2008. 108 p. Dissertação (Mestrado em Quimica) – Centro de Tecnologias e ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MELO, J. F. A. **Tratamento do efluente da carcinicultura por flotação em coluna e flotação por ar dissolvido.** 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Catolica de Pernanbuuco, Recife, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Quimica,** Maceió, v. 1, n. 5, p.63-73, 17 jan. 2013.

MENESES, J. M. VASCELOS, R. F.; FERNADES, T. F.; ARAUJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 35, n. 2, p. 235-240, 2011 .

MOLINARI, G. T.; WINCKLER, N. C. Competição, colaboração, cooperação e coopetição: revendo os conceitos em estratégias interorganizacionais. In: **Congresso Internacional de Administração**, ADM 2010, Curitiba, PR, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals**, present and future perspectives of electrocoagulation**. J. Hazard. Mater., v.114, p.199–210, 2004.

MORAES, M. S. A. Biodiesel de Sebo: **Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor a Diesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

MORETO, E.; ALVES, R. F. Óleos e gorduras vegetais: **processamento e análises**. Florianópolis: UFSC, 1986.

MORGADO, A. F. Águas naturais, Apostila de águas naturais, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

NETO A,. **Solda Estanho-Chumbo Aplicações na Eletrônica.** Disponível em: <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/EdisonNeto.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2017.

NOUREDDINI, H.; GAO, X; PHILKANA, R. S. Immobilized Pseudornonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Biosource Technology**, v. 96, pp. 769-777, 2005.

OLIVEIRA, A. P.; THEODORO, P. S.; QUIÑONES, F. R. E.; MÓDENES, N. A. Tratamento de efluente da indústria galvânica atravésda eletrofloculação. **Anais do I Seminário Internacional de Ciência**, Tecnologia e Ambiente, 28 a 30 de abril de 2009. UNIOESTE, Cascavel – Paraná – Brasil.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review**. Science of The Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

PALOMINO-ROMERO J. A., LEITE O. M., EGUILUZ K. I. B., SALAZAR-BANDA G. R., SILVA D. P. E CAVALCANTI E. B.; Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

PASTOR, J. R.; CARVALHO, A. R. P. e ZIBORDI, G. Tratamento Químico para Estações de Tratamento de Água. KURITA DO BRASIL, 2004.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Science and Technology,** v. 26, p. 944-951, 1992.

POURBAIX, M. **atlas of electrochemical equilibria in aqueus Solutions**. 1 ed. Pergamom Press 1966. P 409, 478.

PROCESSO de produção de biodiesel. **Revista Biodiesel**, n. 4, 2008. Disponível em: http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/4.html. Acesso em: jul. 2015.

ROCHA, D. C. **Pré-tratamento biológico da água residuária de lavagem do biodiesel de óleo de soja por micro-organismos produtores de lípase**. 2010. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologicas, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, Cascavel.

RODRIGUES, B. M. **Utilização da Eletrofloculação para Tratamento de Água de Produção**. 2008. 108 p. Dissertação (Mestrado em Quimica) – Centro de Tecnologias e ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. On shore testing of produced water by electroflocculation. **Treatment of wastewater by eletrocoagulation**. p 877-882, October 1997.

SANTOS, M. A. SOUZA E. C. F, ANDRADE A. V. C, BORGES C. F, ANTUNES S R. M, ANTUNES A. C. Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas,** [s.l.], v. 32, n. 2, p.243-254, 2 dez. 2012. Universidade Estadual de Londrina.

SCHUCHARDT, U. f.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** J. Braz. Chem. Soc., São Paulo , v. 9, n. 3, May 1998 .

SELMA, V. C.; COTRIM, L. H. B.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; **Appl. Biochem. Biotechnol**. 2010, *162*, 2365.

SILVA, A. L. C., Processo eletrolítico: **Uma alternativa para o tratamento de águas residuárias.** 2002, 60f. Monografia de Especialização em Química Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, W. L. T. **Otimização e avaliação do impacto ambiental de uma unidade de extração e purificação de óleo de mamona.** 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental, , Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2013.

SPERD, A. L. F. **Caracterização das ligas de zinco-niquel eletrodepositadas a patir da solução de cloreto**. 2001. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2001.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KHODA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T.; *J.* **Biosci. Bioeng**. 2005, *100*, 437.

UDOP – **União dos Produtores de Bioenergia.** Disponivel em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1120574>. Acesso em: 01 dez. 2015.

VALVERDE, G.P.; VALERO, D, MARTÍNEZ-ROMERO, D. GUILLÉN F. CASTILLO S.; Efluente de Biodiesel Tratado por Eletrofloculação: Uma Proposta para Reuso de Água. *CBQ* .Rio Grande do Norte, nov 2014.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. **Electrocoagulation of potable water**, Water Research 18, 1355-1360, 1984.

WAELKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofilica e carvão ativo granular**. 2010. 117 f. Diseertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

YADAV, A.P., KATAYAMA H., NODA K., MASUDA H., NISHIKATA A.; TSURU T., " **Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments"**, Corrosion Science, Shannon, 49 3716-31 2007.

YASSUE, P. H.; BORBA, F. H.; MANENTI, D R.; COLOMBO, A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico, **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental,** Fortaleza, 2009.

ZENATTI, D. C. **Tratamento e aproveitamento de resíduos da produção do biodiesel:** água residuária e glicerol. 2011. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.