



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE UTILIZANDO
ELETRODO DE ALUMÍNIO**

JAQUELINE CARLA ROQUE VICENTE

JOÃO PESSOA – PB

MAIO - 2019

JAQUELINE CARLA ROQUE VICENTE

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE UTILIZANDO
ELETRODO DE ALUMÍNIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia Moreira Gadelha.

JOÃO PESSOA – PB

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V632a Vicente, Jaqueline Carla Roque.

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO
DE EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE
UTILIZANDO ELETRODO DE ALUMÍNIO / Jaqueline Carla Roque
Vicente. - João Pessoa, 2019.
60f.

Orientação: Carmem Lúcia Moreira Gadelha.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. eletrocoagulação, planejamento fatorial, efluente.
I. Gadelha, Carmem Lúcia Moreira. II. Título.

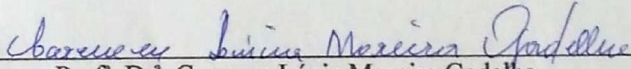
UFPB/BC

FOLHA DE APROVAÇÃO

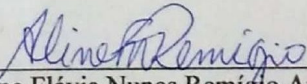
JAQUELINE CARLA ROQUE VICENTE

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE REFRIGERANTE UTILIZANDO ELETRODO DE ALUMÍNIO

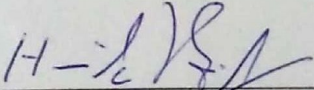
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 07/05/2019 perante a seguinte Comissão Julgadora:


Prof.^a. Dr.^a. Carmem Lúcia Moreira Gadelha
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UEPB

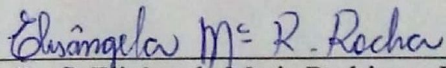
APROVADA


Prof.^a. Dr.^a. Aline Flávia Nunes Remígio Antunes
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UEPB

APROVADA


Prof.^a. Dr. Hamilcar José Almeida Filgueira
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UEPB

APROVADA


Prof.^a. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Coordenadora do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

Elisângela M. R. Rocha
Coordenadora de Eng. Ambiental
CT/UEPB - Mat. 1821373

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia e, acima de tudo, por ter me capacitado para a realização deste trabalho. Sozinha eu não conseguiria.

Ao meu pai, **Severino Elias Vicente** (*in memorian*), por ter sido tão presente em nosso pouco tempo de vida juntos, por me educar e me mostrar tão bem o caminho certo a seguir. Obrigada por seus conselhos, os quais levarei para toda a vida. Te amo.

A minha mãe, **Sônia Maria Roque da Silva**, pela sua dedicação e trabalho para nos dar uma educação digna e de qualidade, por não ter permitido nos faltar nada material, por ter assumido tão cedo o papel desafiador de ser pai e mãe. Obrigada pelo seu incentivo. Você é uma guerreira!

Ao meu irmão, **Felipe Roque Vicente**, por sempre acreditar em mim e vibrar junto comigo as minhas vitórias.

Ao meu noivo, **Jaelson Lima**, por ser meu braço direito, por seu companheirismo, por ser o ombro amigo nos momentos mais difíceis. Obrigada por permitir dividir com você não só os momentos bons, mas tudo aquilo que não podia mais guardar dentro de mim.

Aos amigos do curso de **Engenharia Ambiental**, por todo o companheirismo e parcerias nos estudos e trabalhos realizados.

Ao amigo e colega de trabalho do meu irmão, **João Marcos**, por sua boa vontade em contribuir e facilitar a aquisição do meu objeto de pesquisa.

À **empresa**, por ter disponibilizado o efluente, e dessa forma ter contribuído para a concretização desse trabalho.

Aos técnicos do LABSAM, **Romildo dos Anjos, Elson Santos e José Dorivaldo** pela paciência e contribuição dada. Cada um com sua individualidade foram essenciais na realização dos experimentos.

Ao professor **Dr. Max Furrier**, por sua orientação rígida e exigente como orientador do projeto de iniciação científica. Foi um momento desafiador, porém, de muito aprendizado e amadurecimento acadêmico.

A minha orientadora, professora **Dr.^a Carmem Gadelha**, por todos os ensinamentos durante as disciplinas do curso, pela oportunidade de participação em projeto de iniciação científica, e por direcionar a concretização deste trabalho.

À banca examinadora, professor **Dr^o Hamilcar Filgueira** e professora **Dr.^a Aline Flávia**, pela disponibilidade e contribuições para o aprimoramento da pesquisa.

RESUMO

As fábricas de refrigerante produzem efluentes em grandes quantidades na ordem de magnitude de milhares de metros cúbicos por dia com elevada coloração e apresentam elevada carga orgânica (DBO e DQO) e sólidos totais. Um tratamento realizado adequadamente é capaz de minimizar impactos ambientais e conservar ecossistemas, além de preservar a qualidade dos corpos hídricos receptores. Nesse contexto, a tecnologia eletrolítica, através da eletrocoagulação (EC), surge como um tratamento alternativo efetivo na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Deste modo, o objetivo do trabalho foi aplicar o processo de eletrocoagulação (EC), em escala de bancada, no tratamento de efluente proveniente de indústria de refrigerante visando a remoção de cor verdadeira e demanda bioquímica de oxigênio como uma alternativa ao tratamento convencional, além de contabilizar o custo operacional do processo. Os experimentos foram realizados em um reator equipado com cinco eletrodos de alumínio com arranjo bipolar e ligação em série, conectados a uma fonte de corrente contínua de 12 V. Foram realizados 11 experimentos, a partir de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central. Variou-se então o tempo do processo entre 30, 45 e 60 minutos, o espaçamento entre os eletrodos entre 5, 10 e 15 mm, e o pH entre 5.5, 7 e 8.5. Foram avaliados o comportamento dos parâmetros cor, DBO e pH após o tratamento. De acordo com os resultados obtidos conclui-se que a aplicação da eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio no tratamento de efluente de indústria de refrigerante mostrou-se eficiente na remoção de cor verdadeira e da DBO, chegando a 99,45% para remoção da cor verdadeira e 99,60 % na remoção da DBO. As maiores remoções foram atingidas nas condições de pH=5,5, espaçamento de 5 mm e 60 minutos de processo. A análise do custo operacional indicou que o processo de EC apresenta um baixo custo operacional, podendo ser considerada como uma técnica alternativa e promissora a ser aplicada no tratamento de efluentes de indústria de refrigerantes.

Palavras-chave: eletrocoagulação, planejamento fatorial, efluente de refrigerante

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator de EC em escala de bancada com eletrodos monopolares em: (a) paralelo e, (b) série	22
Figura 2 - Reator de EC em escala de bancada com eletrodos bipolares em série.....	23
Figura 3 - Cadeia produtiva do refrigerante	26
Figura 4 - Fluxograma de processo genérico da produção de refrigerantes.....	28
Figura 5 - Sistema eletrolítico em escala de bancada: a) eletrodos de alumínio; b) reator de vidro; c) fonte de corrente contínua; d) multímetro	35
Figura 6 - Espaçamentos entre os eletrodos de alumínio adotados no planejamento fatorial: a) espaçamento de 5mm; b) espaçamento de 10mm; c) espaçamento de 15mm.....	37
Figura 7 - Amostra do efluente bruto	41
Figura 8 - Gráfico de Pareto do processo de EC para a variável resposta cor verdadeira.....	45
Figura 9 - Valores previstos vs valores observados: cor verdadeira	46
Figura 10 - Superfície de resposta para a remoção de cor verdadeira em função do espaçamento e do pH, para o tempo = 45 min	47
Figura 11 - Gráfico de Pareto do processo de EC para a variável resposta DB	48
Figura 12 - Valores previstos vs valores observados: DBO	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de refrigerantes - Brasil e Nordeste (em milhões de litros).....	25
Tabela 2 - Fatores e níveis adotados para o planejamento fatorial 2^3	36
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^3 com repetição do ponto central para os experimentos.....	37
Tabela 4 - Caracterização da amostra do efluente bruto de refrigerante do “tipo cola”.....	40
Tabela 5 - Resultados de remoção dos parâmetros cor verdadeira e DBO após o processo de EC	42
Tabela 6 – Condutividades elétricas obtidas após o ajuste do pH.....	50
Tabela 7 - Valores de pH após o processo de EC.....	51
Tabela 8 - Dados utilizados no cálculo do custo operacional do processo de EC.....	52
Tabela 9 - Custo operacional do processo de EC	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados para a caracterização do efluente	
.....	34

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Remoção do parâmetro cor verdadeira após o processo de EC	43
Gráfico 2 - Remoção da DBO após o processo de EC	44
Gráfico 3 - Variação do pH para cada ensaio de EC	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
ABIR	Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CM	Custo do material
CT	Centro de Tecnologia
COE	Custo operacional elétrico
CTO	Custo total de operação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDP	Diferença de Potencial
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
F	Constante de Faraday
KWh	Kilowatt hora
L	Litro
LABSAM	Laboratório de Saneamento Ambiental
M	Massa molar
n	Número de elétrons
NTU	Nephelometric Turbidity Unity
OD	Oxigênio Dissolvido
PEE	Preço da energia elétrica
pH	Potencial Hidrogeniônico
PME	Preço do material do eletrodo
Pt-Co	Escala Platina-Cobalto
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
V	Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Objetivo Geral.....	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Processo eletrolítico	17
2.1.1. Breve Histórico	17
2.1.2 Eletrocoagulação	18
2.1.3. Fatores que interferem no processo de Eletrocoagulação	20
2.2 Indústria de refrigerantes	23
2.2.1 Histórico e panorama econômico do setor	23
2.2.2 Cadeia Produtiva	25
2.2.3 Caracterização e Tratamento de Efluentes Líquidos	30
2.3 Normas e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de águas doces de Classe II.....	31
3 METODOLOGIA.....	33
3.1 Tipo e natureza da pesquisa.....	33
3.2 Caracterização da Amostra	33
3.3 Procedimento dos Ensaios de Eletrocoagulação	34
3.4 Planejamento Fatorial	36
3.5 Eficiência do Processo	38
3.6 Análise de Custo Operacional	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Caracterização da Amostra	40
4.2 Análise da Eficiência na Remoção de Cor Verdadeira e da Demanda Bioquímica de Oxigênio	42
4.3 Determinação dos Efeitos das Variáveis Independentes nas Respostas: Eficiências na Remoção de Cor Verdadeira e DBO.	44
4.3.1 Cor verdadeira	45
4.3.2 DBO	48
4.4 Análise das Variações de pH	49
4.5 Custo de Operação	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem apresentado uma enorme variedade de gêneros de indústrias, fabricando diversos produtos como eletrodomésticos, automóveis, máquinas, tecidos, produtos alimentícios, dentre tantos. A indústria de bebidas constitui um importante setor da economia, compondo 3% do valor da produção da indústria de transformação brasileira em 2014 (VIANA, 2018), sendo a produção de refrigerantes o item de principal destaque deste ramo.

Arelado ao crescimento industrial surge também o aumento da produção de resíduos gerados nos processos produtivos, dentre eles os efluentes líquidos que podem vir a acarretar diversos problemas ambientais se descartados de forma inadequada. Um problema bem visível é a poluição das águas pela descarga dos efluentes nos corpos hídricos sem o tratamento adequado.

As fábricas de refrigerantes produzem efluentes em grandes quantidades na ordem de magnitude de milhares de metros cúbicos por dia (HARPER e BLAISDELL, 1971; WHEATLEY, 1988) pois, quantitativamente, a prática tem demonstrado que são gerados de 2 a 4 litros de efluentes líquidos para cada litro de refrigerante produzido (WEBER, 2006).

Os efluentes gerados na indústria de refrigerantes apresentam elevada carga orgânica (Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio) e sólidos totais devido ao açúcar do xarope e dos extratos vegetais utilizados na formulação das bebidas (WEBER, 2006). A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um dos principais parâmetros a ser considerado no que diz respeito ao despejo de efluentes em corpos hídricos, pois mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microrganismos degradem a matéria orgânica disponível. Um efluente com elevada concentração de matéria orgânica pode ocasionar a eutrofização de corpos aquáticos receptores que resulta em diversas consequências negativas, como, por exemplo, o decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio hídrico, deteriorando a qualidade ou inviabilizando a vida aquática.

A cor é outro importante parâmetro de controle dos efluentes líquidos que também deve obedecer a um limite máximo estabelecido pela legislação vigente para que seja descartado em corpos hídricos. Esse parâmetro está presente nos efluentes líquidos do processo produtivo de refrigerantes devido à presença dos corantes e extratos adicionados à sua composição e varia de acordo com o sabor da bebida.

Desta forma, em função da elevada carga orgânica e grau de complexidade da composição dos efluentes gerados na fabricação de refrigerantes, a sua disposição final inadequada provoca impactos ambientais bastante significativos. Além disso, os efluentes de

qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece as condições e padrões de lançamento (BRASIL, 2011).

Assim, um tratamento realizado adequadamente é capaz de minimizar impactos ambientais e conservar ecossistemas, além de preservar a qualidade do corpo hídrico receptor (ROSA, 2014).

Nesse contexto, a tecnologia eletrolítica, através da eletrocoagulação (EC), surge como um processo de tratamento alternativo efetivo na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (ILHAN *et al.*, 2008). Sua utilização ainda apresenta simples operação, menor tempo de reação e produção de pequena quantidade de lodo residual se comparado aos processos convencionais (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a). A escolha desse processo como método de tratamento foi motivada pela sua eficiência na remoção de poluentes, como sólidos suspensos, metais pesados, corantes e materiais orgânicos (HOLT, 2003).

Deste modo, o objetivo do trabalho foi aplicar o processo de eletrocoagulação (EC), em escala de bancada, no tratamento de efluente proveniente de indústria de refrigerante visando avaliar a eficiência de remoção de cor verdadeira e demanda bioquímica de oxigênio em conformidade com as Resoluções nº 357/2005 e a nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), como uma alternativa ao tratamento convencional.

1.1. Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação (EC) no tratamento de efluente proveniente de indústria de refrigerante utilizando eletrodo de alumínio.

1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência do processo de EC na remoção da cor verdadeira e da Demanda Bioquímica de Oxigênio;
- Avaliar a interferência das variáveis pH do efluente, tempo do processo e espaçamento entre os eletrodos no processo de EC;
- Contabilizar o custo operacional do processo em reais/m³.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processo eletrolítico

2.1.1. Breve Histórico

A primeira aplicação prática da eletrólise para o tratamento de esgotos domésticos, relatada com resultados satisfatórios, ocorreu em Crossmess, Londres, Inglaterra, em 1889, por Webster, no qual fazia-se uso de eletrodos de ferro e da adição de água do mar ao efluente a tratar, operando o sistema a uma tensão de 10 volts. A eletrocoagulação (EC) com os eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos Estados Unidos da América (EUA) em 1909 (CHEN, 2004). A purificação de água potável por eletrocoagulação foi realizada primeiramente em grande escala nos EUA em 1946. Em 1956, Holden tratou a água de rio na Grã-Bretanha usando eletrodos de ferro.

No Brasil, em 1909, Saturnino de Brito apresentou o processo eletrolítico como uma opção para o tratamento de esgotos. Ainda em 1909, na cidade de Santa Mônica, Califórnia, nos EUA, foi colocada em operação uma estação de tratamento de esgotos pelo processo eletrolítico, com eletrodos de ferro fundido. Essa estação foi desativada em 1930 com a alegação “de alto custo operacional e eficiência duvidosa” (WIENDL, 1985).

Nas décadas iniciais do século XX, este tipo de tratamento foi implantado em várias localidades nos EUA para tratamento de águas residuárias municipais. A partir da década de 1930 todas as unidades foram abandonadas, com a alegação de que os custos operacionais eram altos e que havia alternativas melhores como a dosagem química de coagulantes. Entretanto, nas últimas décadas a aplicação da eletrocoagulação em pequena escala tem encontrado espaço no tratamento de efluentes industriais, sendo uma tecnologia efetiva e com boa eficiência de remoção de contaminantes (HOLT *et al.* 2002). Na década de 1980, foram retomados os estudos sobre o uso da eletrólise no tratamento de águas residuárias. Foram realizados trabalhos sobre novas possibilidades de uso desta tecnologia.

Rodrigues *et al.* (2000) reuniram alguns acontecimentos referentes a “redescoberta” da eletrólise no final do século XX: em 1985, Cenkin e Belevtsev descreveram a utilização de processos eletroquímicos para tratamento de efluentes líquidos industriais na Rússia. Em 1993 Allegre e Delgadillo utilizaram eletrodos de ferro e de alumínio para tratar um efluente de refinaria de petróleo e conseguiram obter uma remoção de DQO de até 85%. Também, em 1993, Giacon tratou, aplicando o sistema eletrolítico, efluente de uma indústria alimentícia.

Guaglione, em 1995, analisaram a eficiência do processo da eletrocoagulação na remoção de lignina em efluente de indústria de papel e obtiveram bons resultados. No ano de 1997 foi desenvolvido um trabalho na Universidade de Brasília, que evidenciava a eletroflotação para o tratamento de efluente de indústria de óleo de soja com resultados promissores.

2.1.2 Eletrocoagulação

O processo eletrolítico baseia-se no conjunto de reações químicas geradas pela passagem de corrente elétrica, entre eletrodos, induzida por uma fonte externa de potência elétrica, propiciando um fluxo de elétrons que pode ocasionar diferentes mecanismos de remoção dos contaminantes (ATKINS, 1990).

Dependendo do sistema de tratamento eletrolítico, os mecanismos que predominam na remoção podem ser bastante diferentes, tais como eletrocoagulação (EC) e eletrofloculação, eletroflotação, decantação, remoção de nutrientes (N e P), desinfecção, oxidação anódica e redução catódica, dentre outros.

A EC é definida por diversos autores, entretanto, todas as definições apesar de descritas de variadas formas convergem para um mesmo significado, de modo que uma complementa a outra.

Na EC são utilizados eletrodos reativos que são aqueles que participam do processo sofrendo desgaste, por oxidação ou redução (como os de alumínio ou de ferro), fornecendo o íon propício ao fenômeno da coagulação eletrolítica (SINOTI, 2004). Por este mecanismo, o material removido é transformado em lodo, sendo separado por flotação ou sedimentação.

Segundo Zodi *et al.* (2009) a EC é um método de tratamento eletroquímico que consiste na dissolução de ânodos de sacrifício, geralmente constituídos de ferro ou de alumínio, por meio da aplicação de corrente elétrica entre os eletrodos. Os hidróxidos metálicos, formados neste processo, funcionam como agentes coagulantes para os poluentes suspensos no efluente.

Diferentemente do processo convencional de coagulação, na EC não há adição de produtos químicos para desempenhar a função de agente coagulante. Sendo assim, observa-se uma menor produção de lodo e não ocorrência da poluição secundária que acontece quando substâncias químicas adicionadas à solução se combinam com os componentes presentes no efluente. Desta forma, o desenvolvimento da EC é de extrema importância para as indústrias, uma vez que essa técnica apresenta baixo custo de implantação e operação (RITTER, 2017).

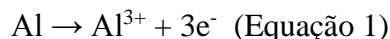
No processo convencional, após a coagulação, é feita uma agitação relativamente lenta, para proporcionar encontros entre as partículas, com a finalidade de ocorrer a floculação, que é

a capacidade de transformação destas partículas menores em maiores ou flocos. Quando os flocos apresentam o tamanho apropriado são separados por sedimentação, flotação ou filtração (DI BERNARDO, 1993).

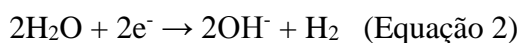
De acordo com Mollah *et al.* (2001) um reator de EC simples é composto de um ânodo e de um cátodo. As placas ou hastes consumíveis do metal usadas na fabricação dos eletrodos de EC são conhecidas geralmente como “eletrodos de sacrifício”, que produzem o coagulante *in situ*. O material do eletrodo usado determina o tipo do coagulante (HOLT, 2003).

Conforme Holt (2003) e Chen (2004) a corrente elétrica provoca no ânodo a oxidação (perda de elétrons) do Al para o estado Al^{3+} segundo a Equação 1. Simultaneamente, ocorre a redução (ganho de elétrons) da água no cátodo (Equação 2), ocasionando a formação de íons hidroxila. Há também a formação do gás hidrogênio durante a redução da água, o qual auxilia a flotação das partículas coaguladas. Os íons hidroxila reagem com Al^{3+} formando o composto insolúvel hidróxido de alumínio, que atuará como agente coagulante, que tem grande capacidade de adsorção no meio líquido o que favorece a captura de íons e moléculas dos contaminantes e partículas existentes (Equação 3).

No ânodo, ocorre a oxidação, o átomo de alumínio decompõe-se em íons:



No cátodo, ocorre a redução, o íon H^+ formado da eletrólise da água, reduz-se ao gás H_2 :



A reação de oxi-redução fica:



A produção de gases eletrolíticos é inevitável na EC. Esses gases elevam as partículas poluentes e os agregados de coagulantes para a superfície por um processo semelhante à flotação, ao mesmo tempo em que estimulam o contato entre partículas poluentes e coagulantes, fornecendo certa ação de mistura (HOLT, 2003).

2.1.3. Fatores que interferem no processo de Eletrocoagulação

O processo de EC é influenciado e pode ser controlado por meio de diversos fatores e parâmetros com a finalidade de otimização da eficiência de remoção de poluentes e dos custos operacionais. Estes fatores estão relacionados com as condições de operação como a intensidade de corrente elétrica aplicada, temperatura, condutividade elétrica, configuração dos eletrodos, tempo de eletrólise, distância entre os eletrodos, material do eletrodo e pH do meio reacional.

2.1.3.1 pH

O pH é um fator chave que influencia o desempenho da EC, especialmente o mecanismo de coagulação, pois ele governa as espécies de metais que são hidrolisadas (NASCIMENTO, 2018). Esse parâmetro afeta tanto a eficiência de corrente como a solubilidade dos hidróxidos metálicos.

De acordo com Wiendl (1998) é recomendável que o pH esteja na faixa de 6,5 a 7,0, valores onde são obtidas as maiores velocidades de reação. Essa velocidade diminui quando o pH é inferior a 6,5 e ocorre um aumento da corrosão, não sendo recomendável do ponto de vista econômico.

Caso o pH esteja na faixa alcalina, também ocorrerá uma redução da velocidade das reações, devido a formação de hidroxilas pelos cátodos (WIENDL, 1998). A redução de velocidade pode ser explicada pelo princípio de Le Chatelier, que estabelece que as reações em equilíbrio compensam os distúrbios causados, deslocando o equilíbrio no sentido contrário (RUSSEL, 1994, p. 689).

De acordo com Chen (2004) eficiências de remoção de poluentes foram maiores com o pH próximo do neutro, usando o eletrodo de alumínio e quando a condutividade elétrica é alta o efeito do pH não é significativo.

2.1.3.2 Tempo de eletrólise

O tempo de retenção do efluente na célula também é um fator relevante e pode influenciar na eficiência do processo. Segundo Daneshvar *et al.* (2007), quando o tempo de eletrólise aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos é maior, tanto é que a

elevação do tempo de eletrólise de 2 para 6 minutos produziu uma eficiência de remoção de cor de 15,53% para 98,98%.

2.1.3.3 Espaçamento entre os eletrodos

Conforme Crespilho e Rezende (2004) de acordo com as características do efluente, a eficiência do processo pode ser melhorada variando-se a distância entre os eletrodos. Distâncias maiores podem ser impostas quando a condutividade elétrica do efluente for relativamente alta, ao contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra o aumento exagerado do potencial.

Segundo Daneshvar *et al.* (2004) quando a distância entre eletrodos aumenta, a eficiência de remoção é maior. Esta mudança, provavelmente, ocorre porque os efeitos eletrostáticos dependem da distância entre eletrodos. Então, quando esta aumenta, o movimento dos íons produzidos seria mais lento e teriam maior oportunidade de produzir e agregar flocos. Além disso, estes flocos são capazes de adsorver mais moléculas.

2.1.3.4 Condutividade elétrica

Para que ocorra a movimentação de elétrons e as reações eletroquímicas de oxidação e redução no ânodo e no cátodo, respectivamente, é necessário que haja condutividade elétrica no meio para que vença a resistividade presente. Geralmente, o sal cloreto de sódio (NaCl) que é empregado para aumentar a condutividade da água ou águas residuárias a serem tratadas.

Com a adição de sal ocorre uma diminuição no valor da resistência da solução, que de acordo com a Primeira Lei de Ohm (Equação 4) é inversamente proporcional à condutividade elétrica pois dificulta a passagem da corrente elétrica, e para um mesmo valor de voltagem, o valor da corrente elétrica final será aumentado.

$$U = R \times I \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

R: resistência, medida em Ohm (Ω)

U: diferença de potencial elétrico (ddp), medido em volts (V)

I: intensidade da corrente elétrica, medida em Ampére (A).

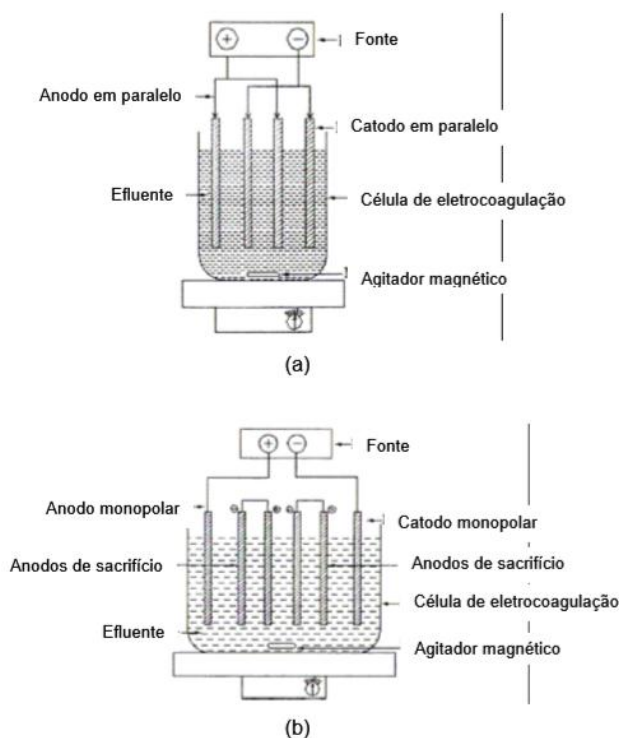
Uma desvantagem da utilização do sal nos efluentes é o fato de não ser possível fazer medidas diretas de DQO dessas amostras, pois, o cloreto reage com o dicromato, levando a resultados maiores dos que os esperados (SINOTI, 2004).

2.1.3.5 Arranjo dos eletrodos

Os eletrodos podem ser arrançados, mais usualmente, de modo monopolar (em série e paralelo) e bipolar em série. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais e a tensão elétrica é a mesma. No arranjo em série a mesma corrente passa através de todos os eletrodos, enquanto a tensão global é a soma da tensão em cada célula eletrolítica individual (MOLLAH, 2001).

Na conexão monopolar em paralelo os cátodos e ânodos são colocados alternadamente no mesmo potencial anódico ou catódico. Em um arranjo monopolar em série, cada par de “eletrodos de sacrifício” é conectado internamente um ao outro, e não há nenhuma interconexão com os eletrodos externos (Figura 1).

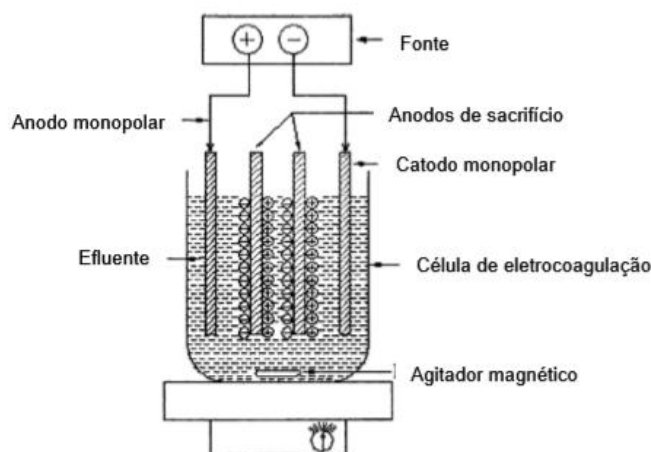
Figura 1 - Reator de EC em escala de bancada com eletrodos monopolares em: (a) paralelo e, (b) série



Fonte: Mollah (2001).

Na conexão bipolar em série apenas os dois eletrodos externos são conectados à fonte de energia elétrica, enquanto os eletrodos sacrificiais são colocados entre eles sem interconexões de maneira que cada um dos seus lados opera simultaneamente como um ânodo e um cátodo. Quando uma corrente elétrica é passada através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora são transformados em lados carregados, que têm carga oposta à carga do lado paralelo ao lado dela. Os eletrodos de sacrifício neste caso são conhecidos também como os eletrodos bipolares (Figura 2). Este arranjo possui as vantagens de ser mais fácil de construir e de fazer a manutenção, pois as conexões elétricas precisam ser feitas somente nos dois eletrodos de alimentação.

Figura 2 - Reator de EC em escala de bancada com eletrodos bipolares em série



Fonte: Mollah (2001).

2.2 Indústria de refrigerantes

2.2.1 Histórico e panorama econômico do setor

Os refrigerantes estão incluídos na categoria de Bebidas Não Alcoólicas, que além dos refrigerantes (ou bebidas carbonatadas) inclui águas, sucos, chás, energéticos, isotônicos e guaranás naturais (PLURAL, 2018).

A origem do refrigerante remonta a Europa do século XVII quando se iniciou o consumo de águas minerais gasosas. No século XVIII o interesse da população por água mineral natural era tão grande que fez com que os cientistas da época tentassem produzi-la artificialmente. A primeira experiência de sucesso foi em 1772, quando o químico inglês Joseph Priestley injetou

gás carbônico à água mineral natural. Começou, então, a ser produzida a Soda, a primeira bebida carbonatada, que as pessoas tomavam como se fosse fortificante, e não refrigerante (WHEATLEY, 1988).

No século XIX ocorreu o lançamento do primeiro refrigerante com marca registrada, a Lemon's Superior Sparkling Ginger Alea nos EUA. Nesse mesmo século, surgiram diferentes bebidas gaseificadas, tais como água, água tônica, colas, laranjada, limonada e quinina. Seguiu-se intenso processo de industrialização e massificação dessas bebidas (VALENTE JUNIOR; ALVES; SANTOS, 2016).

De acordo com Donato (2013), no Brasil, as primeiras firmas de refrigerantes foram criadas no início do século XX, primeiramente com processos artesanais e produção limitada. A Companhia Antarctica Paulista foi fundada em 1921, a Schincariol em 1939, a Coca-Cola chegou ao País em 1942 e a Pepsi-Cola em 1953.

O mercado de refrigerante no Brasil é um oligopólio, ou seja, existem diversas empresas, mas o controle do mercado está nas mãos de apenas três: Coca-Cola Brasil, Companhia de Bebidas das Américas –AmBev e Brasil Kirin. Essas três empresas juntamente com subsidiárias de grupos estrangeiros, respondem por quase 80% do volume de vendas e por aproximadamente 90% do faturamento do setor no Brasil. Além dessas, o mercado é composto por 15 grandes firmas que não estão atreladas a grupos transnacionais e cerca de 180 pequenas companhias, com um modelo familiar de gestão e com atuação local e regional. Portanto, um conjunto de quase 200 firmas detém 20% do volume de vendas e 10% do faturamento do setor (AFEBRAS, 2016).

Conforme Cervieri Junior *et al.* (2014), o Brasil é o terceiro produtor e consumidor mundial de cervejas e refrigerantes, inferior apenas ao verificado nos EUA e na China. Em relação aos refrigerantes, o consumo no Brasil é de cerca de 85 litros/habitante/ano, o que o faz ocupar a 12ª posição do ranking mundial, cujas primeiras posições estão os EUA (170 litros/habitante/ano), o México (146 litros/habitante/ano) e o Chile (127 litros/habitante/ano) (EUROMONITOR INTERNATIONAL, 2016).

O Nordeste brasileiro registrou o pico de produção em 2012, com 3,3 bilhões de litros, e desde então a produção tem se reduzido. A Região respondeu por 20,5% da produção de refrigerantes do País em 2015, que correspondeu a 3.057 milhões de litros, como pode ser observado na Tabela 1. (VALENTE JUNIOR; ALVES; SANTOS, 2016).

Tabela 1 - Produção de refrigerantes - Brasil e Nordeste (em milhões de litros)

Ano	Brasil	Nordeste
2010	15.062	3.002
2011	16.247	3.151
2012	16.167	3.297
2013	15.584	3.187
2014	15.834	3.151
2015	14.903	3.057

Fonte: adaptado de Valente Junior; Alves; Santos (2016).

No Brasil, a produção de refrigerantes destaca-se como o principal item do setor de bebidas, aparecendo em seguida a produção de cervejas, juntos, ultrapassam 75% do valor total da produção de bebidas (CERVIERI JUNIOR *et al.*, 2014). Entretanto, o consumo de refrigerantes vem sendo reduzido pelo fato de não estar associado a uma dieta saudável e diferentes estudos atribuírem o seu consumo exagerado a problemas de saúde. Porém, apesar da sua redução, fazendo uma análise a longo prazo, o consumo de refrigerantes aumentou 400%, de 1974 a 2003, entre a população brasileira de classe média e alta (IBGE, 2003) e no estado da Paraíba o setor de bebidas foi a atividade que mais ganhou participação na indústria do Estado: aumentou 0,6 pontos percentuais entre 2007 e 2016.

2.2.2 Cadeia Produtiva

2.2.2.1 Insumos

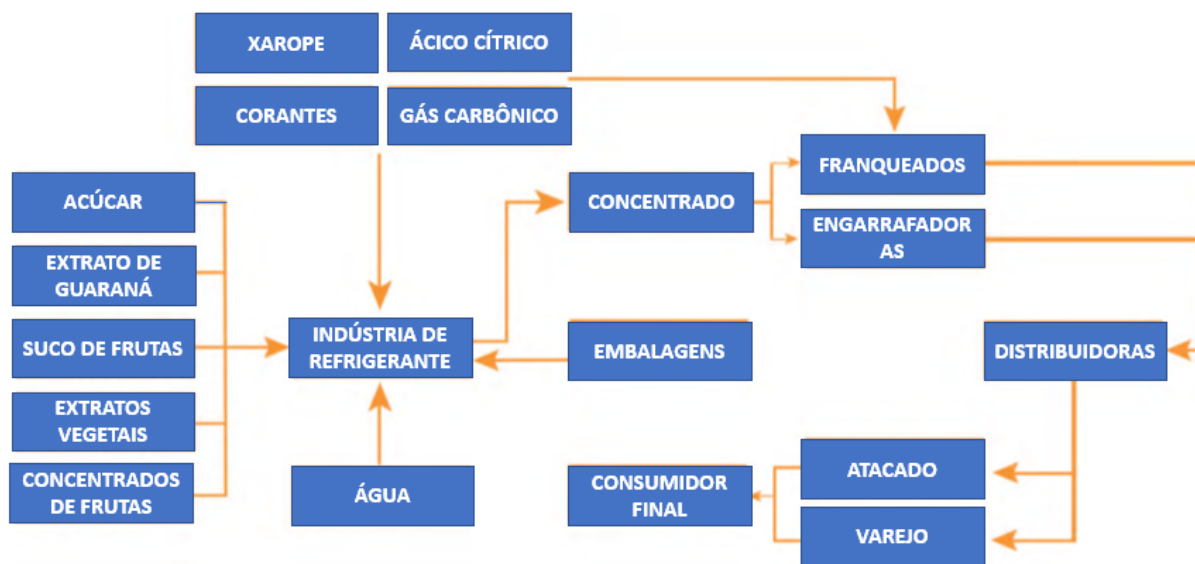
O refrigerante é um líquido composto por 88% de água, 8% a 12% de açúcar e de 1% a 2% de outros aditivos (LIMA; AFONSO, 2009). O Art. 23 do Decreto Federal nº 6.871 de 2009, define refrigerante como uma “bebida gaseificada, obtida pela dissolução, em água potável, de suco ou extrato vegetal de sua origem, adicionada de açúcares” (BRASIL, 2009).

De acordo com Cervieri Junior *et al.* (2014) os refrigerantes são bebidas constituídas basicamente pela mistura de quatro ingredientes: água, açúcar (ou edulcorantes), extratos concentrados e gás carbônico. Participam também substâncias coadjuvantes, principalmente conservantes, acidulantes, antioxidantes e corantes.

Uma forma possível de descrever as cadeias produtivas dos refrigerantes consiste em agrupar seus processos em três segmentos, tendo como elo central a fabricação, como elo a

montante o fornecimento de insumos e, por fim, como elo a jusante a distribuição do produto acabado até o ponto de venda. Um esquema geral da cadeia produtiva do refrigerante pode ser visto na Figura 3 a seguir.

Figura 3 - Cadeia produtiva do refrigerante



Fonte: Viana (2018).

A água como ingrediente de maior quantidade na composição total do refrigerante, de acordo com o sétimo parágrafo do Art. 13 do Decreto nº 6.871 de 2009, deverá atender ao padrão oficial de potabilidade (BRASIL, 2009). O seu uso irá variar de acordo com cada produção, ou seja, de acordo com o tipo de fabricação, o consumo médio é de 2 a 4 L de água para cada litro de refrigerante produzido (WEBER, 2006).

Na produção de refrigerantes o açúcar mais utilizado se apresenta na forma líquida, chamado de xarope de sacarose com concentrações previamente determinadas facilitando a utilização no processo de produção (LIMA; AFONSO, 2009). Nos refrigerantes de baixa caloria, o açúcar é substituído por edulcorantes que é uma substância que confere sabor doce às bebidas em lugar da sacarose, sendo os mais empregados a sacarina e o ciclamato.

Os extratos concentrados são os responsáveis pelas características de cor, aroma e sabor dos refrigerantes. Os dois refrigerantes mais consumidos no Brasil são os do “tipo cola” e o guaraná, o do “tipo cola” liderando a posição de mais consumido (ABIR, 2008).

Como descrito no primeiro parágrafo do Art. 23 do Decreto Federal nº 6.871 de 2009, o refrigerante deve ser, obrigatoriamente, saturado de dióxido de carbono, industrialmente puro (BRASIL, 2009). O dióxido de carbono é injetado nas bebidas – processo conhecido como

carbonatação –, sua função é realçar o paladar e a aparência do produto. A expansão do gás quando o líquido é ingerido confere a sensação da refrescância característica dos refrigerantes (CERVIERI JUNIOR *et al.*, 2014).

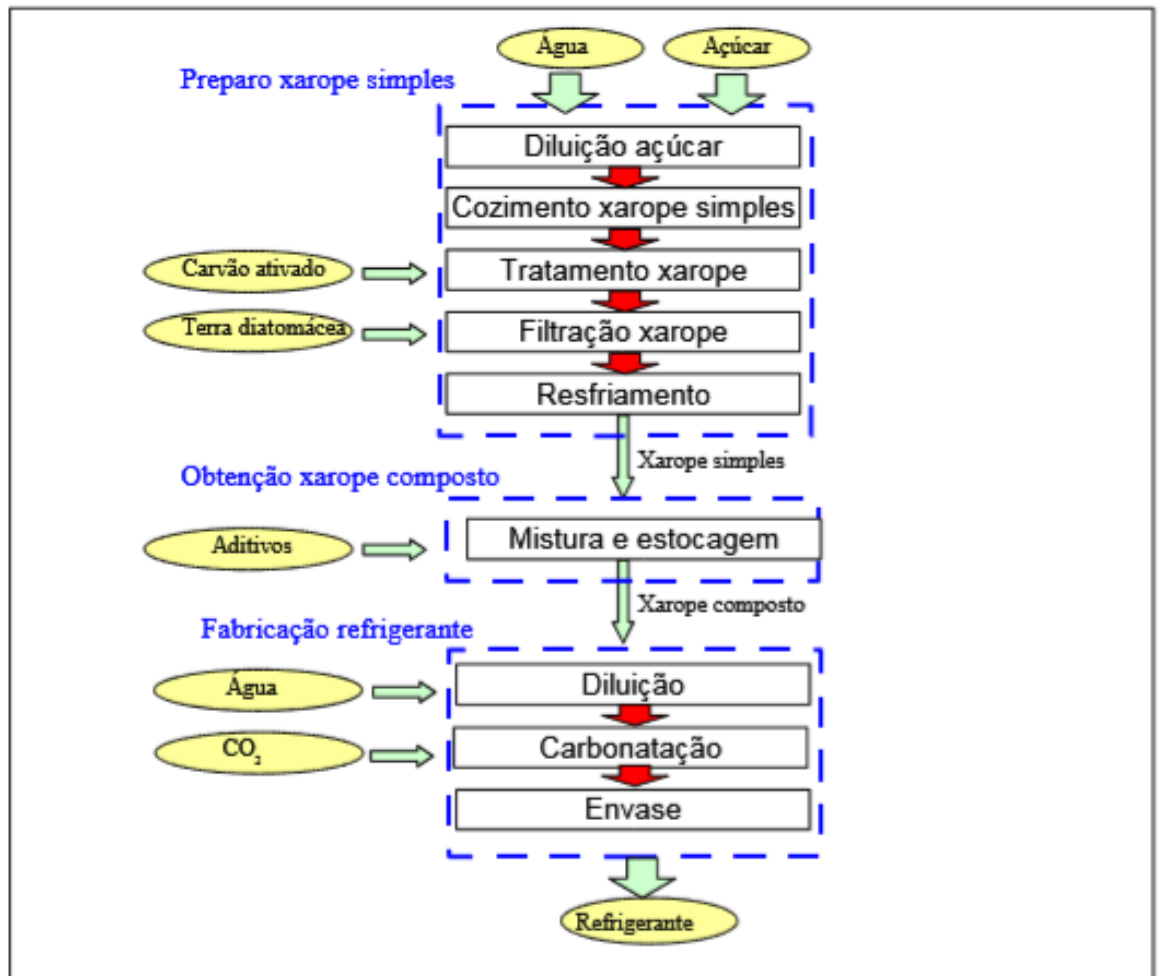
2.2.2.2 Operações da linha de produção

A produção de refrigerantes, seja qual for o sabor, tem processos semelhantes com relação a estrutura e equipamentos. De acordo com Cruz (2012) a descrição das operações da linha de produção pode ser feita da seguinte forma:

- 1 – Captação de água: geralmente faz-se a captação da água de poços, devido a este tipo de água ser considerada de boa qualidade;
- 2 – Filtração: para garantir a qualidade da água que será utilizada na produção;
- 3 – Xaroparia: local onde se prepara o xarope; esta etapa é descrita resumidamente por Santos e Ribeiro (2005) (Figura 4):
 - Preparo do xarope simples: a obtenção do xarope simples, também conhecido como calda base, se dá pela diluição do açúcar em água quente, seguido de cozimento à temperatura de 85-100 °C, de modo a retirar impurezas que possam gerar problemas de odor e sabor no produto final. Esta calda é então tratada e clarificada, usando como elementos de clarificação e purificação carvão ativado em pó, terra diatomácea ou outro produto semelhante. Em seguida é resfriado em trocadores de calor até uma temperatura aproximada de 20 °C.
 - Obtenção do xarope composto: nessa etapa os aditivos são incorporados ao xarope simples para obtenção do xarope composto. Os aditivos incorporados podem ser sucos naturais de frutas, flavorizantes, estabilizantes, conservantes, corantes, antioxidantes, entre outros. Esses aditivos que distinguem os refrigerantes entre si, conferindo as características de cor, sabor, odor e propriedades químicas adequadas à sua conservação. Estes compostos são incorporados ao xarope simples em tonel agitado mecanicamente.
 - Fabricação do refrigerante: o xarope composto é diluído em água tratada, de acordo com os requisitos necessários de qualidade, e acrescido de CO₂ (carbonatação). O envase de

refrigerantes deve ser realizado logo após a carbonatação, de modo a evitar perdas de CO₂.

Figura 4 - Fluxograma de processo genérico da produção de refrigerantes



Fonte: Santos (2005).

4 – Laboratório de controle de qualidade: é o local onde as amostras dos produtos, recolhidas diariamente, são analisadas para que se possa verificar os padrões de qualidade e exigências cobradas por órgãos fiscalizadores;

5 – Sopradora: a matéria-prima das embalagens, chamada Politereftalato de Etileno (PET), chega até a indústria em um tamanho padronizado que não é o formato desejável para acondicionamento do refrigerante. Para transformá-lo em uma garrafa o mesmo passa pela sopradora que aquece o material, amolecendo-o, após isto passa por uma forma que irá moldá-

lo no formato adequado. Por fim, o material moldado é resfriado para que possa enrijecer e se tornar a embalagem final;

6 – Linha de envase: com os moldes das garrafas já soprados, as garrafas são encaminhadas para lavagem, interna e externamente, com um jato de água pressurizada adicionada de cloro;

7 – Enchedora: esta etapa condiciona o enchimento das garrafas com a bebida isobaricamente, ou seja, a uma pressão constante;

8 – Recravadora (rosqueadora): após a garrafa ser completamente preenchida com a quantidade previamente determinada, este equipamento enrosca a tampa e aperta fechando-a corretamente;

9 – Rotuladora: este é processo em que a garrafa recebe a identificação com a colagem do rótulo, geralmente com uma cola a base de cera de abelha para que não ocorra nenhuma interferência no sabor do refrigerante;

10 – Codificadora Ink Jet: grava (imprime) informações sobre o lote, validade e informações necessárias para o produto;

11 – Embaladora: produz uma única embalagem que envolverão o agrupamento de seis a doze garrafas de PET;

12 – Paleitilização: esta etapa final garante um transporte seguro ao produto final, pois os pacotes formados são colocados em grades, e depois recebem outra camada de um filme plástico para garantir que as embalagens não caiam durante o transporte.

Portanto, o processo básico para obtenção do refrigerante é realizado a partir do preparo do xarope composto. No entanto, para se chegar ao composto é necessário antes preparar o xarope simples, realizando a dissolução de açúcar em água quente tratada. Após esta etapa, adiciona-se ao xarope simples os conservantes (que podem ser: benzoato de sódio, sorbato de potássio), corantes, acidulantes (os mais utilizados são: ácido cítrico, ácido fosfórico e ácido tartárico) e o aroma que juntos irão compor o sabor da bebida, produzindo dessa forma o xarope composto que receberá a água já gaseificada para, finalmente, transformar-se no refrigerante (CRUZ, 2012).

2.2.3 Caracterização e Tratamento de Efluentes Líquidos

A disponibilidade de informações específicas sobre o consumo de insumos e a geração de rejeitos pela indústria de refrigerantes é bastante escassa devido ao fato de que em muitos casos a sua produção se dá em plantas conjuntas com as cervejarias e, portanto, a avaliação de seus resíduos e efluentes não é conduzida em separado. De modo geral, pode-se dizer que os principais impactos ambientais da fabricação de refrigerantes são similares a alguns da indústria cervejeira.

Pode-se dividir os efluentes da indústria de refrigerantes em (SANTOS; BRESSAN, 2011):

- Efluentes líquidos;
- Resíduos sólidos: garrafas PET defeituosas, restos de plásticos das embalagens e borra de rótulos das lavagens de garrafas;
- Resíduos pós-consumo: grande volume de embalagens, porém, estes estão praticamente fora do controle do produtor, salvo os casos do uso de garrafas retornáveis, onde é possível diminuir o impacto ambiental.

No que diz respeito ao segmento industrial de bebidas, a origem dos efluentes líquidos provém das etapas de lavagem (seja dos vasilhames, equipamentos ou da instalação em si, das tubulações e pisos), das águas de sistemas de resfriamento, das águas utilizadas diretamente no processo industrial ou incorporadas ao produto, do descarte de produtos defeituosos ou retornados do mercado e dos esgotos sanitários dos funcionários (SANTOS; RIBEIRO, 2005).

Os efluentes gerados na indústria de bebidas são ricos em açúcares, e possuem temperatura ambiente. Apresentam elevada carga orgânica (DBO e DQO) e sólidos totais devido ao açúcar do xarope e dos extratos vegetais utilizados na formulação das bebidas. Todavia, a caracterização desse efluente varia de acordo com o processo produtivo, principalmente devido à tecnologia empregada durante as etapas de fabricação das bebidas (SERENO FILHO, 2013).

O pH dos efluentes depende do tipo de embalagem produzida pela indústria. Nas embalagens retornáveis há a utilização de soda cáustica para a lavagem das embalagens, por este motivo o efluente apresenta pH alcalino podendo atingir até 12 e a concentração da DQO é, no máximo, igual a 1.000 mgO₂/L. No caso da produção com embalagens descartáveis são gerados apenas os efluentes das bebidas diluídas, ou seja, com pH ácido, e a concentração da DQO pode ser de até 5.500 mgO₂/L (PAWLOWSKY e BORIO, 1975).

O processo mais usual de tratamento dos efluentes da fabricação de refrigerantes é constituído por três etapas (WEBER, 2006):

- Preliminar (medição de vazão, remoção de areia, separação de água e óleo e peneiramento);
- Primário (correção de pH);
- Secundário: processos biológicos anaeróbios e ou aeróbios.

Os processos de decomposição da matéria orgânica são realizados por microrganismos que podem ser aeróbios ou anaeróbios. No processo anaeróbio, ocorre a conversão de compostos orgânicos de cadeia mais longa – carboidratos, proteínas e lipídios – em compostos mais simples, como gás metano e gás carbônico, na ausência de oxigênio molecular. Já no processo biológico aeróbio, é fundamental a presença do oxigênio livre no meio para que haja a decomposição da matéria orgânica. Os biorreatores mais usados são as lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados, biodiscos e filtros biológicos (SILVA FILHO, 2009).

O que favorece a escolha do tratamento adequado é, dentre outros fatores, os custos de construção, a área disponível que a indústria possui e o percentual de remoção dos poluentes exigidos pela legislação (ROCHA, 2003).

2.3 Normas e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de águas doces de Classe II

A escolha do sistema ou processo de tratamento depende das condições mínimas estabelecidas para a qualidade da água e as condições e padrões de lançamento de efluentes dos mananciais receptores. Portanto, é fundamental o estudo das características das águas residuárias, tanto domésticas quanto industriais, a serem tratadas e da qualidade do efluente que se deseja lançar no corpo receptor.

As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são protegidas pela legislação e classificadas segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes. Entretanto, os corpos d'água brasileiros são ainda bastante poluídos devido a falhas na legislação ou ao não cumprimento e fiscalização de suas determinações.

A Resolução nº 357/2005 do CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Os padrões de qualidade das águas

determinados nessa Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe de enquadramento.

As águas doces de Classe II podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca (BRASIL, 2005).

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, para as águas de classe II a cor verdadeira deve ser de até 75 mgPtCo/L, a turbidez de até 100 UNT, pH entre 6 e 9 e a Demanda Bioquímica de Oxigênio 5 dias a 20°C até 5 mg/L O₂;

A Resolução CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357/2005 do CONAMA. Segundo essa Resolução a Demanda Bioquímica de Oxigênio, (DBO 5 dias a 20°C) para efluentes de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se tiver uma remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor; o pH do efluente deve estar entre 5 e 9. Ainda de acordo com essa Resolução, para os parâmetros não incluídos, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

3 METODOLOGIA

3.1 Tipo e natureza da pesquisa

Quanto ao tipo a referente pesquisa classifica-se como experimental, pois consistiu em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo e definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

Quanto a natureza a pesquisa tem uma abordagem quantitativa pois se centra na objetividade e os resultados são numéricos, além da utilização de métodos estatísticos para o tratamento dos resultados. Segundo Richardson (1999), a pesquisa quantitativa é caracterizada pelo emprego da quantificação, tanto nas modalidades de coleta de informações quanto no tratamento delas por meio de técnicas estatísticas.

Para a realização deste trabalho também foi imprescindível a pesquisa e o levantamento de dados sobre o objeto de estudo em fontes bibliográficas.

3.2 Caracterização da Amostra

Para a realização dos testes utilizou-se uma amostra de efluente bruto do “tipo cola” coletado na entrada da estação de tratamento de efluente de uma indústria de refrigerantes localizada na região metropolitana de João Pessoa na Paraíba.

A amostra foi coletada em um recipiente plástico de 18 litros e direcionada ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM), no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A caracterização da amostra bruta envolveu os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor verdadeira, turbidez, DBO, DQO, condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais, cloretos, sólidos totais (fixos e voláteis).

Na caracterização do efluente bruto e da amostra tratada após os experimentos de EC, o valor de cada parâmetro físico-químico foi determinado seguindo as metodologias padrões descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005): pH – Método Eletrométrico; turbidez – Método Nefelométrico; condutividade elétrica – Método Eletrométrico; DQO - Refluxação fechada e Método Titulométrico; DBO₅ – Método Respirométrico utilizando o equipamento Oxitop; cloretos – Método Argentométrico; sólidos dissolvidos totais – Método Eletrométrico; sólidos totais – Método Gravimétrico; cor verdadeira – Método Platino-Cobalto (Quadro 1).

Quadro 1 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados para a caracterização do efluente

Parâmetro físico-químico	Método
Cor verdadeira	Platino-Cobalto
Cloretos	Argentométrico
Condutividade elétrica	Eletrométrico
DBO ₅	Respirométrico (Referência: Manual do equipamento OXITOP)
DQO	Refluxação Fechada e Método Titulométrico
pH	Eletrométrico
Sólidos Dissolvidos Totais	Eletrométrico
Sólidos Totais	Gravimétrico

Fonte: autoria própria (2019).

Por se tratar de determinação de cor verdadeira, ou seja, sem interferência da turbidez, as amostras foram previamente centrifugadas em centrífuga, de marca Benfer, antes da realização da leitura da absorbância da amostra no comprimento de onda de 455nm em espectrofotômetro, da marca Quimis.

3.3 Procedimento dos Ensaios de Eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação foi realizado no sistema eletrolítico em escala de bancada do LABSAM/UFPB. Esse sistema foi confeccionado de modo a ser possível variar o tipo de material, o número de placas e, consequentemente, o espaçamento entre os eletrodos.

Esse sistema é composto por: eletrodos de alumínio; reator de vidro em formato retangular com 4 compartimentos, cada um com a capacidade de um litro e com dimensões de 15 cm (altura) x 10,3 cm (largura) x 10,3 cm (comprimento); uma fonte de corrente contínua de 12 volts, conectada por meio de pontas de prova do tipo jacaré; e um multímetro para medir a corrente elétrica (Figura 5).

Figura 5 - Sistema eletrolítico em escala de bancada: a) eletrodos de alumínio; b) reator de vidro; c) multímetro; d) fonte de corrente contínua



Fonte: acervo próprio (2019).

Foram utilizados 5 eletrodos de alumínio arranjados de modo bipolar, conectados em série, cada eletrodo do sistema de tratamento foi construído com dimensões de 6,6 cm (altura) x 7,5 cm (largura) x 0,1 cm (comprimento). Eletrodos de ferro e alumínio, geralmente, são os mais utilizados nesse processo. O de alumínio foi escolhido pelo fato do eletrodo de ferro apresentar o inconveniente de gerar, durante e após o tratamento, uma cor residual verde ou amarela. Essa coloração é proveniente dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente fica claro e estável, não apresentando cor residual (Ferreira, 2006). No trabalho apresentado por Kobya *et al.* (2006), quando testados sob as mesmas condições, os resultados para DQO, turbidez e sólidos suspensos foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro.

Para o desenvolvimento dos ensaios, primeiramente, ajusta-se o pH ao valor correspondente de cada experimento. Tanto o reator de vidro como os eletrodos de alumínio devem estar previamente higienizados com detergente e água corrente, sendo depois limpos com água destilada e secos com papel toalha. Os ensaios ocorreram em temperatura ambiente e o volume de efluente em cada reator para ser tratado foi de 0,9 litros.

3.4 Planejamento Fatorial

Foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 com 3 repetições do ponto central, totalizando 11 ensaios. Baseando-se em resultados de testes preliminares, o planejamento consistiu na análise dos efeitos dos fatores pH, espaçamento entre os eletrodos (em milímetros), e tempo de processo (em minutos) sobre as variáveis respostas avaliadas. Os fatores independentes do processo foram enquadrados em três níveis, de valores superior (+), central (0) e inferior (-), expressos na Tabela 2. Os parâmetros analisados após o processo foram: a redução da cor e da DBO e a variação do pH.

Tabela 2 - Fatores e níveis adotados para o planejamento fatorial 2^3

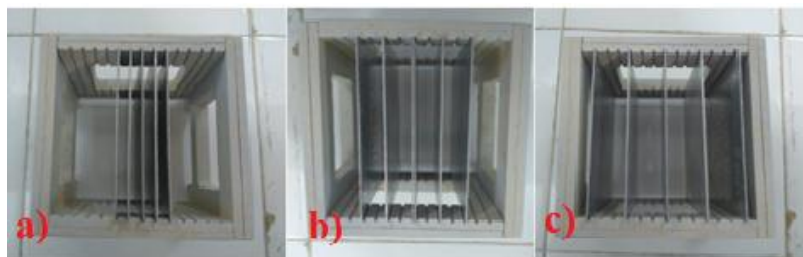
Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
pH	5,5	7	8,5
Espaçamento (mm)	5	10	15
Tempo (min)	30	45	60

Fonte: autoria própria (2019).

A escolha dos níveis de pH foi realizada tendo em vista avaliar a eficiência na remoção das variáveis resposta em um meio ácido, neutro e alcalino de modo que respeitasse o limite máximo de lançamento estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 após o processo. O ajuste do pH foi feito pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) quando necessário.

A escolha da variável distância entre os eletrodos foi determinada pelas 3 possíveis variações permitidas pela caixa de acomodação dos eletrodos previamente confeccionada que é de 5 mm, 10 mm e 15 mm (Figura 6).

Figura 6 - Espaços entre os eletrodos de alumínio adotados no planejamento fatorial: a) espaçamento de 5mm; b) espaçamento de 10mm; c) espaçamento de 15mm



Fonte: acervo próprio (2019).

O tempo de operação foi definido com base nos testes preliminares e levando em consideração que não houve o ajuste do valor da condutividade elétrica, em que o seu aumento acelera a velocidade do processo eletrolítico por facilitar a passagem da corrente elétrica. É interessante que os testes de laboratório sejam realizados com as características do efluente o mais próximo das suas características reais, tendo em vista que a adição de mais substâncias pode vir a encarecer o processo.

Utilizando os fatores e níveis definidos na Tabela 2, esquematizou-se os experimentos por meio do programa STATISTICA versão 12.5, onde foram obtidos a combinação adequada entre os níveis dos fatores em cada um dos 11 experimentos, de forma a se obter a melhor configuração para a remoção da cor verdadeira e da DBO do efluente tratado (Tabela 3). O *software* STATISTICA é um programa integrado para gerenciar Análise Estatística e Bases de dados, caracterizando uma ampla seleção do processo analítico, do básico ao avançado, para as mais diversas áreas.

Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^3 com repetição do ponto central para os experimentos

Ensaios	ph	Espaçamento (mm)	Tempo (min)
1	5,5	5	30
2	8,5	5	30
3	5,5	15	30
4	8,5	15	30
5	5,5	5	60
6	8,5	5	60
7	5,5	15	60
8	8,5	15	60
9	7,0	10	45
10	7,0	10	45
11	7,0	10	45

Fonte: autoria própria (2019).

3.5 Eficiência do Processo

A resposta foi estabelecida com base no objetivo do tratamento: remoção de matéria orgânica e cor verdadeira, em termos de eficiência de remoção em porcentagem (%). Para avaliar a eficiência de remoção de cada parâmetro em relação à amostra bruta foi utilizada a Equação 5.

$$E = (\text{Equação 5})$$

Onde:

- E: eficiência de remoção (%);
- Pi: parâmetro antes do tratamento por EC;
- Pf: parâmetro após o tratamento por EC.

3.6 Análise de Custo Operacional

Segundo Kobya *et al.* (2006), o custo operacional da eletrocoagulação inclui material, principalmente do eletrodo, custo da energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação do lodo e disposição, além dos custos fixos. Segundo estudos realizados por Donini *et al.* (1994), os custos de energia e do material do eletrodo representam cerca de 80% dos custos de operação.

O custo operacional elétrico (COE) foi calculado com base na quantidade de energia elétrica consumida (kWh/m³ do efluente tratado) e no preço da energia elétrica (PEE em R\$/kWh), dada pela Equação 6.

$$\text{COE} = (\text{Equação 6})$$

COE: custo operacional elétrico em R\$/m³;

i: corrente elétrica aplicada, em A;

V: tensão aplicada, em volts;

t: tempo de funcionamento, em horas;

V_{eff}: volume do efluente em m³.

PEE: preço da energia elétrica em R\$/kWh.

O custo dos materiais do eletrodo foi obtido levando-se em consideração a teoria da eletrólise segundo as leis de Faraday. Essa lei pode ser usada para relacionar a massa (m) de alumínio gerada eletroliticamente que entra em solução, para uma corrente de operação (i) e um tempo de funcionamento (t).

O custo dos materiais do eletrodo (CM) dado em R\$/m³ leva em conta a massa máxima possível de alumínio teoricamente dissolvida pelo ânodo por m³ de efluente, obtido pela Equação 7.

$$CM = (\text{Equação 7})$$

Onde:

- CM: custo do material do eletrodo, em R\$/m³;
- i: corrente elétrica aplicada, em A;
- t: tempo de funcionamento, em segundos
- M: massa molar relativa do alumínio, em g/mol;
- PME: preço do material do eletrodo, em R\$/g;
- n: número de elétrons envolvidos na reação de oxidação/redução;
- F: constante de Faraday = 96500 C/mol;
- V_{eff}: volume do efluente tratado em m³.

Não se contabilizou os custos adicionais com produtos químicos utilizados na correção do pH. Portanto, considerando-se apenas estes dois fatores, o custo total (CTO) é dado pelo somatório do custo operacional elétrico do processo de eletrocoagulação e do custo dos materiais, conforme Equação 8.

$$CTO = COE + CM (\text{Equação 8})$$

Sendo:

- CTO = Custo Total da operação em R\$/m³;
- COE = custo operacional elétrico, em R\$/m³;
- CM = custo do material do eletrodo, em R\$/m³.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Amostra

Os resultados referentes à caracterização da amostra do efluente bruto do “tipo cola” estão reunidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização da amostra do efluente bruto de refrigerante do “tipo cola”

Parâmetro	Resultado obtido	Padrão (Resolução Conama nº 357/2005)	Padrão (Resolução Conama nº 430/2011)
pH	6,4	6 a 9	5 a 9
Turbidez (NTU)	10,9	100	-
Cor Verdadeira (mgPtCo/L)	306	75	-
Cloretos (mg/L)	24,26	250	-
Condutividade elétrica (µS/cm)	271	-	-
SDT (mg/L)	135	500	-
Sólidos Totais (mg/L)	5.749	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	91	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	5658	-	-
DBO (mg/L)	1940	5	remoção ≥ 60%
DQO (mg/L)	7.230,88	-	-

Fonte: autoria própria (2019).

O efluente possuía uma cor visivelmente elevada, como pode ser visto na Figura 7, compatível com o valor obtido que foi de 306,0 mgPtCo/L, superando o valor máximo permitido (75 mgPtCo/L) pelo padrão de lançamento em corpos hídricos de Classe II definidos pela Resolução Conama nº 357/2005. Entretanto, a turbidez apresentou um valor baixo de 10,9 NTU, permanecendo dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução.

Figura 7 - Amostra do efluente bruto



Fonte: acervo próprio (2019).

O pH inicial do efluente apresentou-se levemente ácido, entretanto, o seu valor variou no decorrer dos experimentos chegando a valores em torno de 4,0. Os cloretos e os sólidos dissolvidos totais apresentaram valores **24,26 mg/L** e **135 mg/L**, respectivamente, ambos permanecendo dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução.

A amostra apresentou um valor de condutividade elétrica relativamente baixa, levando em consideração a utilização do processo eletrolítico para o tratamento. Entretanto, optou-se por aumentar o tempo de reação em busca de obter melhores eficiências e não adicionar produtos químicos para elevar a condutividade elétrica do efluente, para que o processo de eletrocoagulação fosse executado o mais próximo de suas características reais, evitando dessa forma mais uma fonte de contaminação.

A matéria orgânica diz respeito à fração de sólidos voláteis, mas, também é medida de forma indireta pela DBO e DQO. A DBO, que mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microrganismos degradem a matéria orgânica, exibiu um valor bastante elevado igual a **1.940 mg/L**, indicando uma alta carga orgânica, sendo 388 vezes superior ao valor permitido pela Resolução. A DQO, que é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, apresentou um valor de **7.230,88 mg/L**. Os valores de DBO e DQO foram bastante elevados, entretanto, em concordância aos valores característicos para esse tipo de efluente.

Os sólidos totais, compostos por substâncias dissolvidas e em suspensão (orgânica e inorgânica), apresentou um valor de **5.749 mg/L**. O valor dos sólidos fixos, que representa a fração inorgânica da amostra, foi de **91 mg/L**. Já os sólidos voláteis apresentaram um valor de **5.658 mg/L**, confirmando que a amostra possui uma elevada fração de material orgânico em sua composição.

4.2 Análise da Eficiência na Remoção de Cor Verdadeira e da Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de EC. As respostas foram obtidas em termos de eficiência de remoção da cor verdadeira e DBO em porcentagem. Observa-se que o tratamento atingiu elevadas eficiências na remoção dos parâmetros citados chegando bem próximo à remoção de 100%.

Tabela 5 - Resultados de remoção dos parâmetros cor verdadeira e DBO após o processo de EC

Ensaio	pH	Espaçamento (mm)	Tempo (min)	Cor Verdadeira (mgPtCo/L)		DBO (mg/L)	
				Final do processo	Eficiência (%)	Final do Processo	Eficiência (%)
1	5,5	5	30	9,64	97,25%	105	92,96%
2	8,5	5	30	13,50	95,65%	296	81,10%
3	5,5	15	30	32,79	89,44%	426	72,80%
4	8,5	15	30	190,99	45,59%	431	71,11%
5	5,5	5	60	1,93	99,45%	6	99,60%
6	8,5	5	60	5,79	98,14%	244	84,42%
7	5,5	15	60	13,50	95,65%	259	83,46%
8	8,5	15	60	55,95	84,06%	70	95,31%
9	7,0	10	45	5,79	98,35%	134	91,02%
10	7,0	10	45	17,36	94,41%	370	76,37%
11	7,0	10	45	13,50	95,65%	234	85,06%

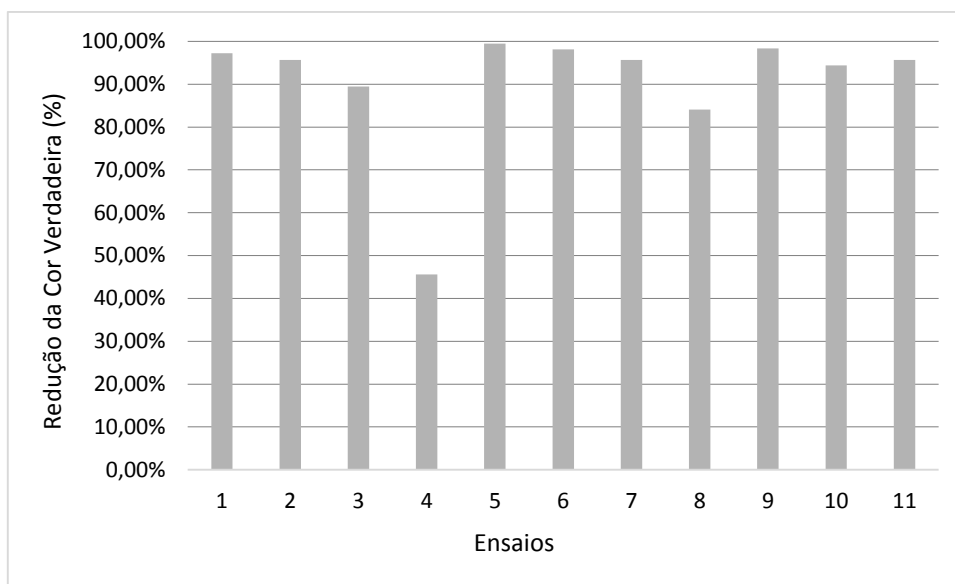
Fonte: autoria própria (2019).

Analisando os resultados expostos na Tabela 5 e no Gráfico 1 pode-se verificar que o ensaio 5, nas condições: espaçamento de 5 mm, pH 5,5 e tempo de 60 minutos de processo; apresentou o melhor resultado, ou seja, 99,45% de remoção do parâmetro cor verdadeira.

Fazendo uma comparação dos resultados obtidos nos testes, para remoção de cor verdadeira, com os mesmos valores de espaçamento e tempo foi possível perceber que as maiores eficiências foram obtidas com o menor valor de pH (pH=5,5). Analogamente,

comparando os testes de mesmos valores de pH e tempo, as melhores eficiências foram obtidas com o menor espaçamento (5mm). Consequentemente, a menor eficiência encontrada foi no ensaio onde se utilizou o maior pH (pH=8,5) e maior espaçamento de 15mm durante 30 minutos, obtendo uma redução de apenas 45,59%. Dessa forma, verifica-se que a melhor eficiência na remoção de cor verdadeira foi obtida utilizando o menor valor de pH e o menor espaçamento utilizados no planejamento fatorial.

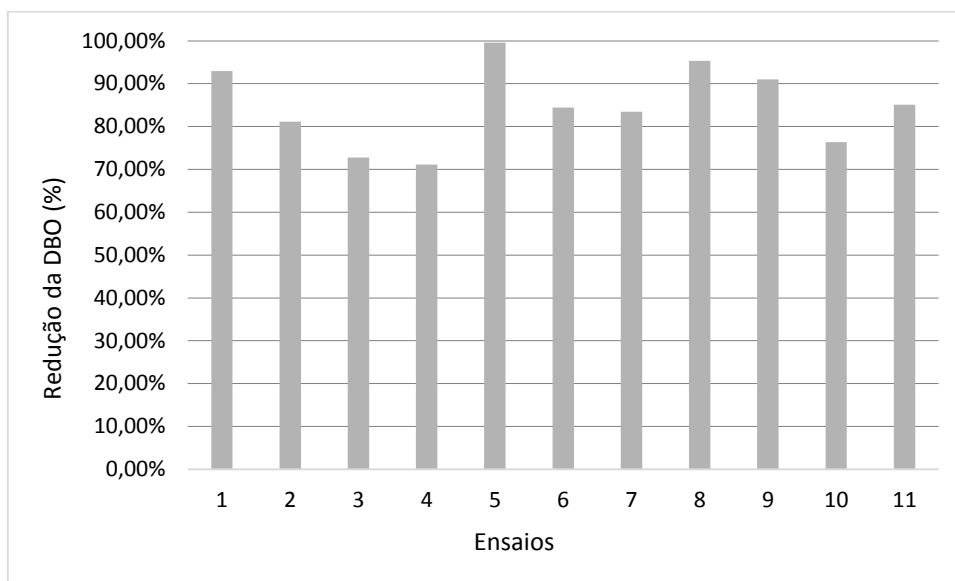
Gráfico 1 - Remoção do parâmetro cor verdadeira após o processo de EC



Fonte: autoria própria (2019).

No caso da redução da DBO, o Gráfico 2 mostra que o melhor resultado, assim como na redução da cor verdadeira, também foi no ensaio 5 chegando a uma eficiência de remoção de 99,60%. O ensaio que apresentou a menor eficiência ao final do processo também foi o ensaio 4 com valor de pH=8,5, espaçamento de 15mm e 30 minutos de duração, onde foi obtida uma eficiência de 71,11%. Entretanto, para este parâmetro não foi possível fazer a mesma análise realizada para a remoção de cor verdadeira, pois, apesar dos resultados obtidos terem sido de alta eficiência, não seguiu uma lógica perceptível entre as variáveis independentes e a variável resposta em questão.

Gráfico 2 - Remoção da DBO após o processo de EC



Fonte: autoria própria (2019).

4.3 Determinação dos Efeitos das Variáveis Independentes nas Respostas: Eficiências na Remoção de Cor Verdadeira e DBO.

Para Calado e Montgomery (2003), o planejamento fatorial é uma maneira de prever a interação entre as variáveis independentes e os parâmetros respostas analisados. Então, a partir dos resultados obtidos, foi realizada uma análise estatística utilizando o *software* Statistica 12. Foram estudados os efeitos das variáveis independentes pH, espaçamento entre os eletrodos e o tempo de processo sobre as variáveis dependentes: taxa de remoção da cor verdadeira e de remoção da DBO.

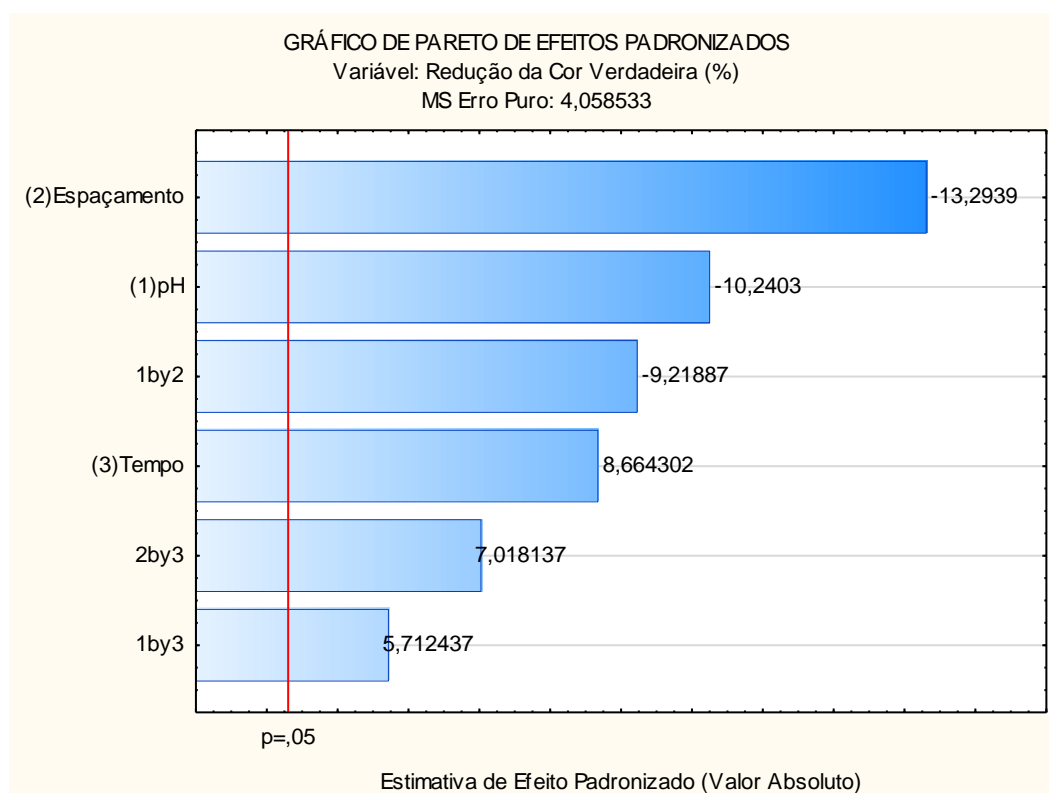
Foi utilizado o gráfico de Pareto que, segundo Khajeh (2012), mostra os fatores estatisticamente significativos para o processo. Trata-se de uma representação gráfica onde se pode analisar as causas e efeitos do comportamento de cada fator envolvido, ou de suas interações, além de classificar os efeitos como positivos ou negativos.

O teste estatístico analisou a significância, com um nível de confiança de 95 %, das variáveis de modo independente, assim como, a interação entre elas. Na interpretação do gráfico, quando uma barra atinge o valor $p = 0,05$ indica que um fator ou uma combinação de fatores tem influência significativa na resposta.

4.3.1 Cor verdadeira

Observa-se pelo gráfico de Pareto da Figura 8 que para a eficiência de remoção de cor verdadeira, todos os fatores avaliados foram estatisticamente significativos no processo, inclusive a interação entre eles. Os fatores que apresentaram maior influência na resposta foram: espaçamento, pH e a interação entre o espaçamento e o pH (1 by 2), nesta ordem. Todos estes fatores de maior significância apresentaram efeito negativo, isto é, diminuindo o valor da variável dentro da faixa estudada e quando reduziu simultaneamente as variáveis espaçamento e pH, houve uma maior eficiência na remoção da cor verdadeira. Entretanto, o tempo apresentou efeito positivo no processo, ou seja, quanto maior o tempo, melhores os resultados de eficiência obtidos.

Figura 8 - Gráfico de Pareto do processo de EC para a variável resposta cor verdadeira

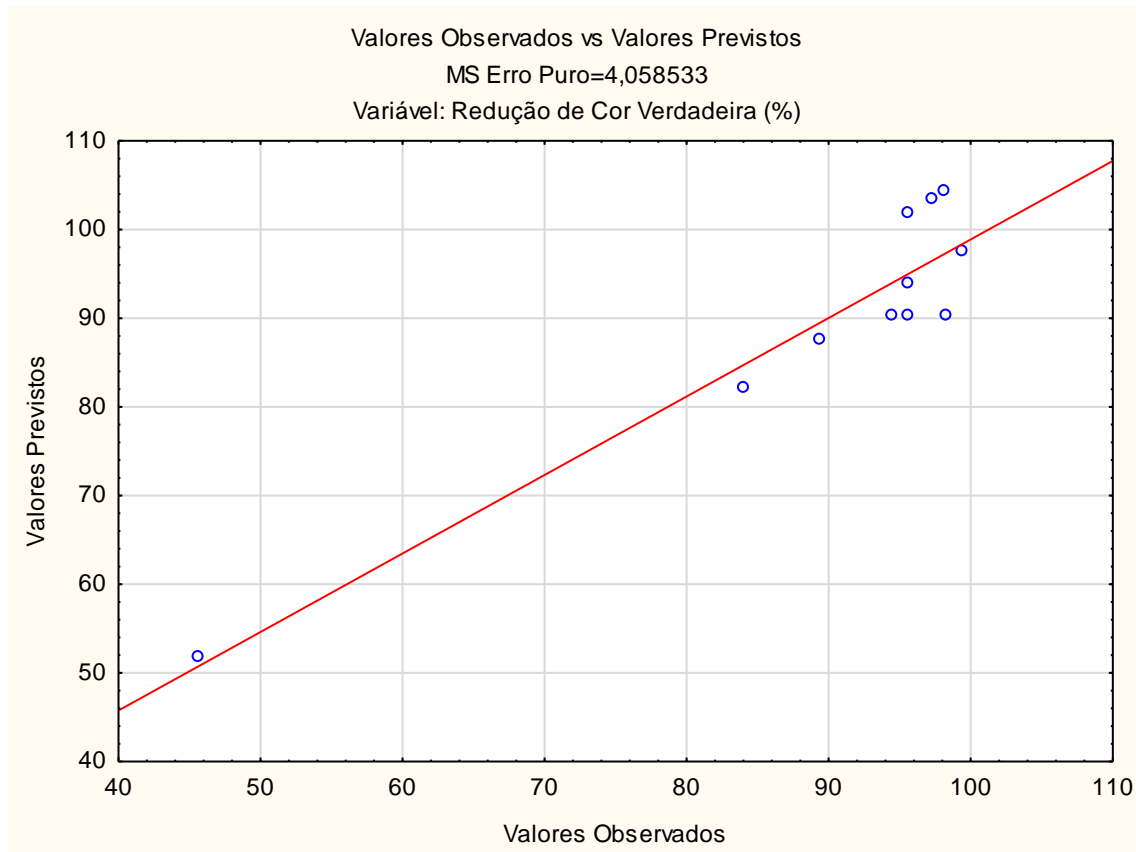


Fonte: autoria própria (2019).

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo, o R^2 , o modelo quadrático explica 88,54% da variação total das respostas, indicando ajuste satisfatório e que o modelo é preditivo (> 75%). A Figura 9 apresenta concordância adequada entre os dados observados e os obtidos a partir do modelo, confirmando que ele é confiável para descrever o desempenho do

processo de EC estudado em termos de cor verdadeira, onde a linha vermelha representa a equação do modelo matemático e os pontos azuis são os resultados obtidos nos experimentos.

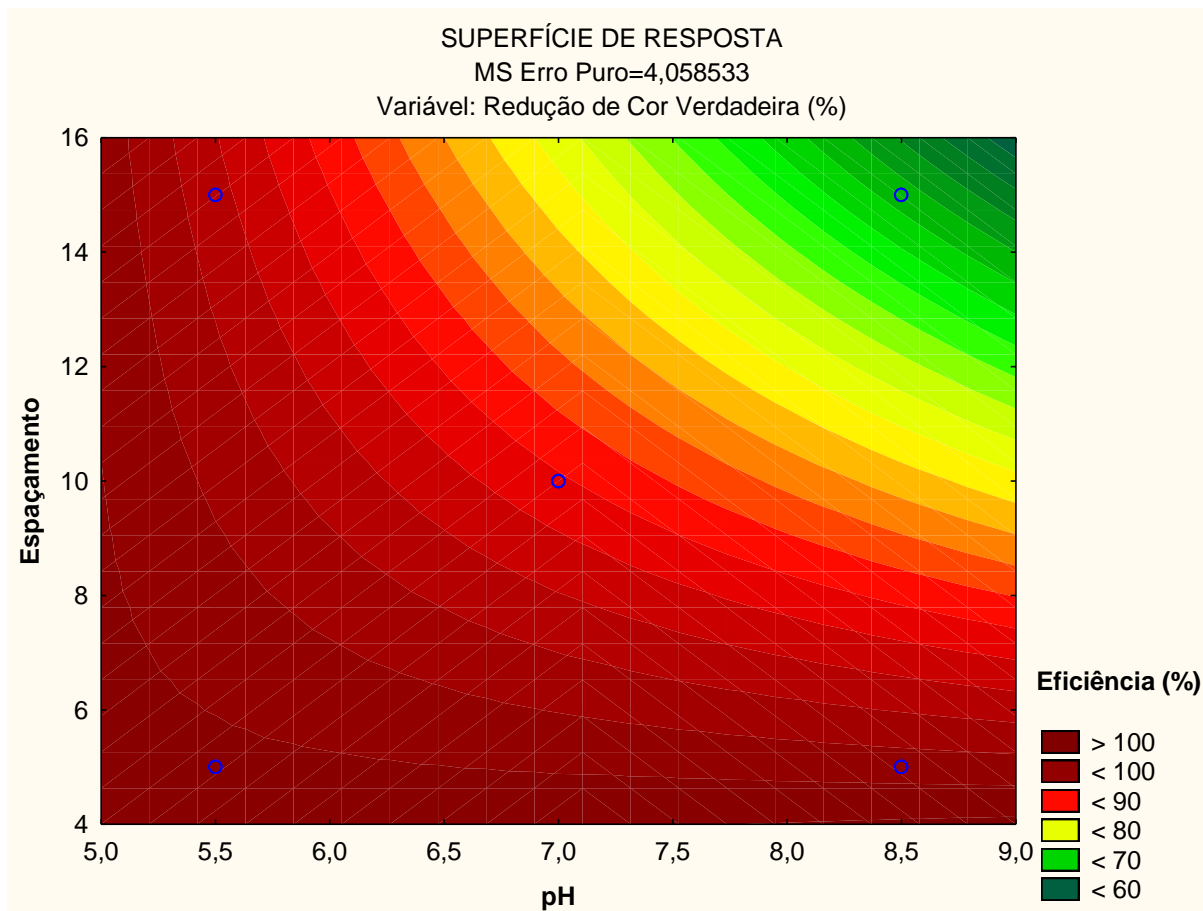
Figura 9 - Valores previstos vs valores observados: cor verdadeira



Fonte: autoria própria (2019).

Na Figura 10 é apresentada a superfície de resposta para a taxa de remoção de cor verdadeira em função do espaçamento e do pH, que são os fatores que apresentam maior influência sobre a variável resposta.

Figura 10 - Superfície de resposta para a remoção de cor verdadeira em função do espaçamento e do pH, para o tempo = 45 min



De acordo com a Figura 10, as maiores remoções de cor verdadeira ($> 100\%$) são obtidas na faixa de pH de 5 a 9, enquanto o espaçamento apresenta-se na faixa de 4 a 10 milímetros. Já as menores remoções ($< 70\%$) ocorrem para os valores de pH acima de 7,5 e os valores de espaçamentos superiores a 12 milímetros. Esse resultado corrobora com o obtido por Crespilho e Rezende (2004) no tratamento de efluentes de indústria de alimentos, onde constatou-se que em valores altos de pH, a formação dos complexos de hidróxido de alumínio solúveis é favorecida, assim, parte do alumínio gerado não participa das reações de coagulação e tende a ficar em solução.

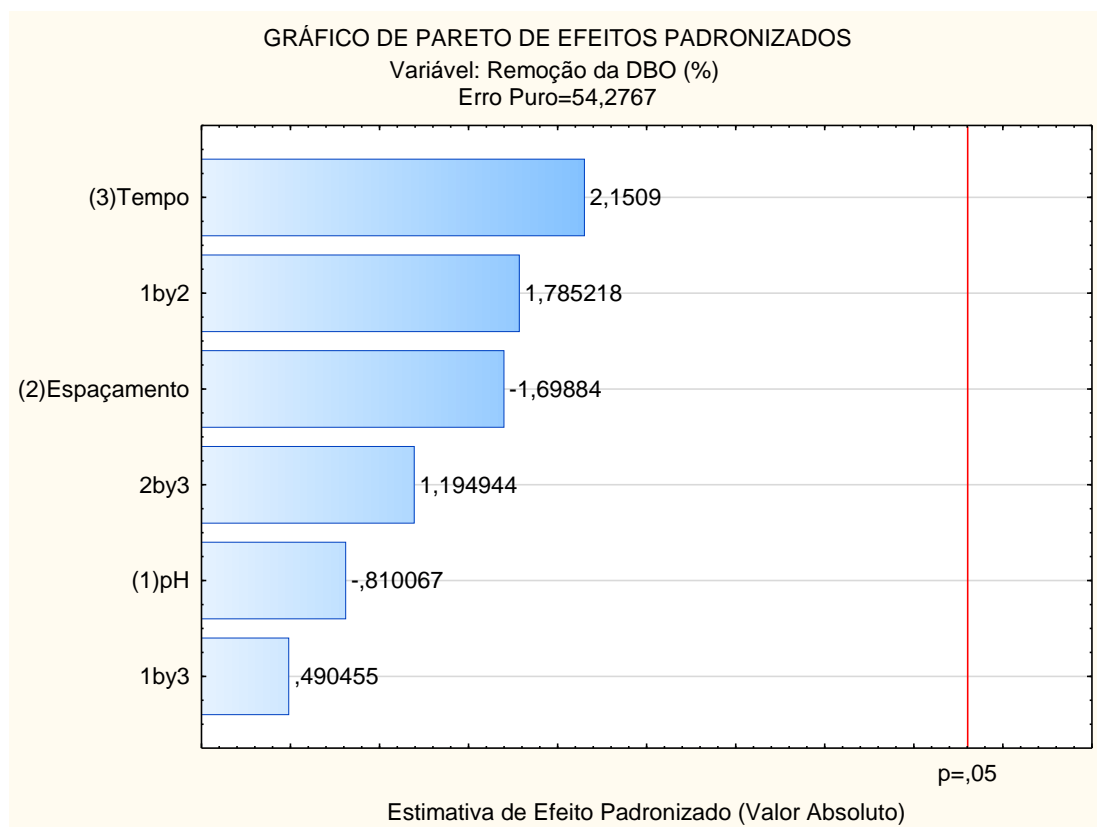
Crespilho e Rezende (2004) também recomendam que quando a condutividade elétrica do efluente for relativamente baixa deve-se usar um espaçamento menor entre os eletrodos, evitando a perda de energia por dissipação de calor, reduzindo custos energéticos. Os resultados obtidos entram em desacordo com Daneshvar *et al.* (2004) que afirmou que quando a distância entre eletrodos aumenta, a eficiência de remoção aumenta. Já os autores Modirshahla *et al.*

(2007) afirmaram que, com o aumento da distância entre os eletrodos, menos interações dos íons da solução com o coagulante formado irão ocorrer, por isso, quando a distância passou de 0,5 para 3 cm, a eficiência de remoção da tartrazina (tipo de corante sintético) diminuiu cerca de 26,64%.

4.3.2 DBO

Apesar da remoção da DBO, pelo processo de EC, ter sido de alta eficiência foi possível perceber, a partir do gráfico de Pareto na Figura 11, que não houve fatores significativos, estatisticamente, para a remoção deste parâmetro. Isto indica que não foi possível estabelecer qual fator foi mais determinante para o resultado final.

Figura 11 - Gráfico de Pareto do processo de EC para a variável resposta DBO

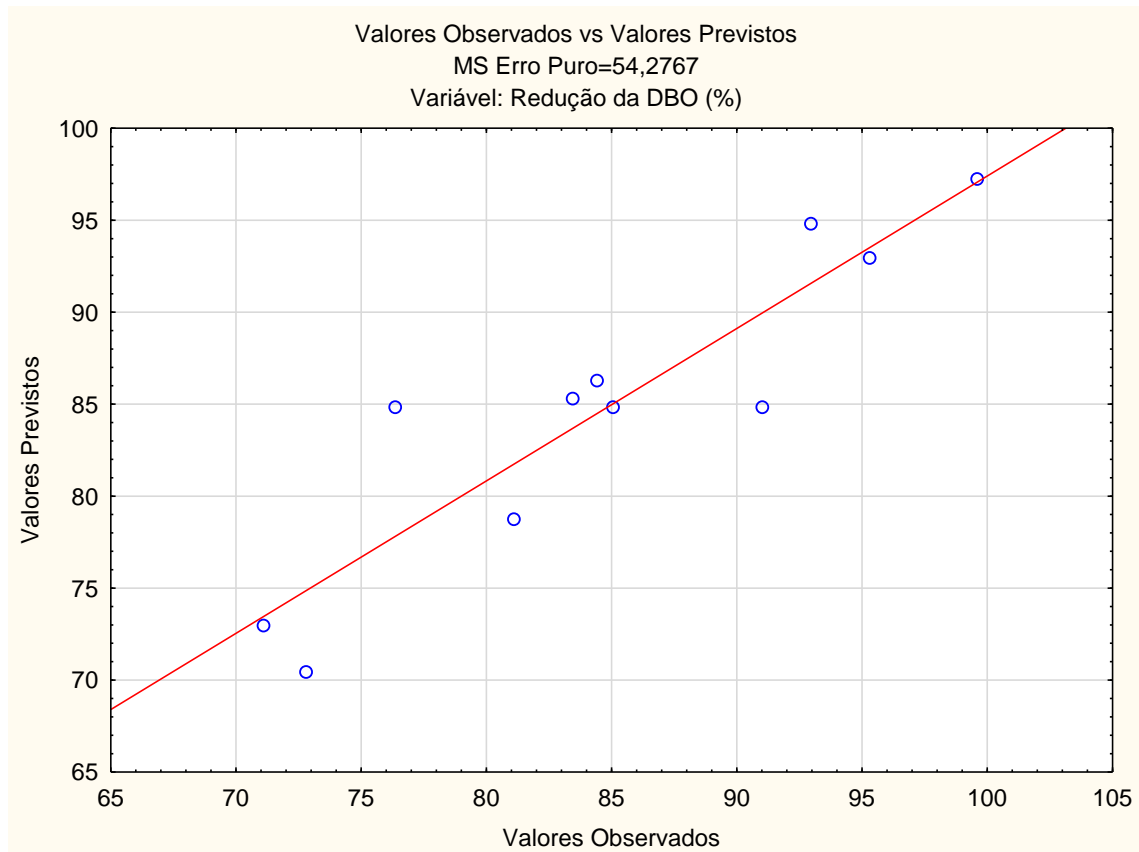


Fonte: autoria própria (2019).

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo, o R^2 , o modelo quadrático explica 82,87% da variação total das respostas, indicando ajuste satisfatório e que o modelo é preditivo (> 75%). A Figura 12 demonstra concordância adequada entre os dados observados e os valores obtidos a partir do modelo, confirmando que o modelo é confiável para descrever o

desempenho do processo de EC estudado em termos de remoção da DBO. A linha vermelha representa a equação do modelo matemático e os pontos azuis são os resultados obtidos nos experimentos.

Figura 12 - Valores previstos vs valores observados: DBO



Fonte: autoria própria (2019).

A superfície de resposta, geralmente, é obtida correlacionando os dois fatores mais significativos no processo e para o terceiro fator utiliza-se o ponto central. Como não houve fatores significativos estatisticamente, a superfície de resposta para a remoção da DBO não foi confeccionada.

4.4 Análise das Variações de pH

O pH do efluente bruto, logo após a coleta, foi de 6,4. Contudo, nos dias da realização dos ensaios de EC, observou-se que o pH do efluente sofreu uma redução apresentando valores em torno de 4,0. A condutividade elétrica não foi alterada permanecendo com um valor de 271 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Entretanto, com o ajuste do pH para os níveis definidos no planejamento fatorial adotado observou-se uma elevação no valor da condutividade elétrica. Esse aumento foi percebido à medida que o hidróxido de sódio (NaOH) ia sendo adicionado até que se obtivesse o pH desejado. A Tabela 6 reúne os valores de pH e as suas respectivas condutividades elétricas médias encontradas, após a adição da base utilizada para o ajuste do pH. Verifica-se que quanto maior a quantidade do hidróxido de sódio adicionada maior foi a condutividade elétrica resultante.

Tabela 6 – Condutividades elétricas obtidas após o ajuste do pH

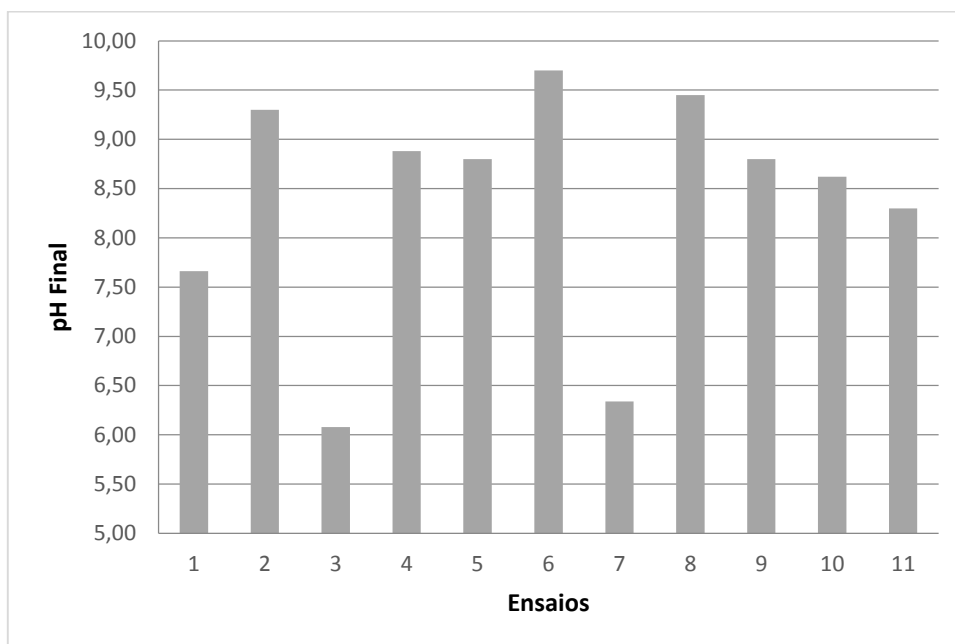
	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Bruto (pH = 6,4)	271
Bruto (pH = $\pm 4,0$)	271
pH = 5,5	500
pH = 7,0	850
pH = 8,5	950

Fonte: autoria própria (2019).

O pH foi analisado a fim de verificar o seu comportamento após o tratamento por EC, considerando os limites estabelecidos para padrão de lançamento estabelecido pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA.

Observou-se pelo Gráfico 3 e Tabela 7 que em todos os experimentos realizados houve uma elevação no valor do pH ao final do processo de EC, variando de 6,08 a 9,7. Este resultado corrobora com o observado por Crespilho e Rezende (2004), onde o pH aumentou após o tratamento do efluente de indústria de alimentos em todos os testes realizados. O pH aumenta após o tratamento do efluente em decorrência da produção de íons OH^- durante o processo.

Gráfico 3 - Variação do pH para cada ensaio de EC



Fonte: autoria própria (2019).

Tabela 7 - Valores de pH após o processo de EC

Ensaios	ph	Espaçamento (mm)	Tempo (min)	pH final
1	5,5	5	30	7,66
2	8,5	5	30	9,30
3	5,5	15	30	6,08
4	8,5	15	30	8,88
5	5,5	5	60	8,80
6	8,5	5	60	9,70
7	5,5	15	60	6,34
8	8,5	15	60	9,45
9	7,0	10	45	8,80
10	7,0	10	45	8,62
11	7,0	10	45	8,30

Fonte: autoria própria (2019).

Este resultado entra em discordância com o obtido por Mouedhein *et al.* (2008) e Meneses *et al.* (2012) que ao estudarem o processo de eletrofloculação com eletrodos de alumínio, concluíram que quando o pH inicial do efluente é alcalino, o pH final diminui, já quando o pH inicial é ácido, o pH final eleva-se. Em contrapartida, Gatsios *et al.* (2015) ao estudarem a remoção de metais pesados de águas residuais de indústrias, num reator por batelada, com eletrodos de alumínio e ferro, verificaram que quando se variou o pH inicial no

intervalo 2 a 6, obtiveram após os experimentos, efluentes com pH igual a 7,4 e 6,50, respectivamente.

Verificou-se que, com exceção dos ensaios 2, 6 e 8, o pH após o processo de EC, encontraram-se na faixa estabelecida para padrão de lançamento de efluente em corpos receptores definido pela Resolução N°430/2011 do CONAMA, ou seja, um pH entre 5 e 9, assim como, na faixa estabelecida para águas de classe II que deve ser um pH entre 6 e 9. Nesses ensaios o pH apresentou-se acima do limite estabelecido. Tendo em vista a tendência do aumento desse parâmetro após o processo, recomenda-se neste estudo que não sejam utilizados valores de pH acima ou próximo do limite máximo estabelecido pela Resolução, para que não haja a necessidade de correção desse parâmetro por meio da adição de produtos químicos.

4.5 Custo de Operação

Uma análise do custo operacional foi realizada a fim de verificar a viabilidade econômica de sistemas de tratamento utilizando a técnica de eletrocoagulação. O custo total de operação foi calculado pela Equação 8, dada pelo somatório dos custos operacional elétrico e do material do eletrodo, obtidos pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

De acordo com as equações, o custo total operacional é dependente de algumas variáveis como a corrente elétrica, a tensão aplicada, o tempo do processo, a massa molar do alumínio, o volume do efluente tratado, dentre outras variáveis já descritas. Algumas dessas variáveis, utilizadas no cálculo para todos os ensaios realizados, possuem valor fixo, que estão expostas na Tabela 8. A tarifa da energia elétrica em R\$/KWh foi obtida no “site” da ENERGISA (Distribuidora de energia da Paraíba) que corresponde a tarifa B3 para classe industrial na modalidade tarifária convencional. O número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo para o alumínio é igual a três e a sua massa molar relativa é $M = 27$ g/mol. O preço local do material do eletrodo foi de R\$ 25,37 por quilo de alumínio.

Tabela 8 - Dados utilizados no cálculo do custo operacional do processo de EC

Dados Fixos	
Tensão (V)	12
Volume (L)	0,9
Tarifa (R\$/KWh)	0,57177
M (g/mol)	27
n	3
F (C/mol)	96500
PME (R\$/Kg)	25,37

Fonte: autoria própria (2019).

O maior custo total de operação correspondeu ao ensaio 6, no qual se registrou, simultaneamente, o maior valor de corrente (0,24 A) e a maior duração de EC (60 minutos). Esse custo correspondeu a um valor de 4,10 R\$/m³. Em contrapartida, o ensaio que apresentou o menor custo de operação foi o ensaio 3 (pH=5,5; espaçamento=15 mm e tempo de 30 minutos), com um valor de 0,06R\$/m³, no qual também se obteve condições satisfatórias na remoção de cor verdadeira (89,44%) e de DBO (72,80%) estando dentro dos limites aceitos pelas Resoluções nº430/2011 e nº 357/2005 do CONAMA. O baixo custo do ensaio 3 está relacionado às baixas correntes elétricas observadas quando se utilizou o maior espaçamento entre os eletrodos (Tabela 9).

Tabela 9 - Custo operacional do processo de EC

Ensaio	Corrente (A)	Custo Operacional Elétrico (R\$/m ³)	Custo com material do eletrodo (R\$/m ³)	Custo Total de Operação (R\$/m ³)
1	0,200	0,76	0,95	1,71
2	0,240	0,91	1,14	2,05
3	0,007	0,03	0,03	0,06
4	0,120	0,46	0,57	1,03
5	0,200	1,52	1,89	3,42
6	0,240	1,83	2,27	4,10
7	0,007	0,05	0,07	0,12
8	0,120	0,91	1,14	2,05
9	0,240	1,37	1,70	3,08
10	0,220	1,26	1,56	2,82
11	0,210	1,20	1,49	2,69

Fonte: autoria própria (2019).

Levando em consideração o ensaio 5 no qual se obteve as melhores remoções, tanto de cor verdadeira (99,45%) como de DBO (99,60), observou-se que o custo operacional foi de 3,42 R\$/m³. Porém, o ensaio 1, que apresenta as mesmas condições do ensaio 5 (ph, espaçamento e corrente aplicada), com exceção do tempo que foi de 30 minutos, pode representar um maior custo benefício, pois o seu custo operacional foi de 1,71 R\$/m³ e obteve-se remoção de cor verdadeira (97,25%) e DBO (92,96%), com valores bem aproximados dos obtidos no ensaio 5.

Entretanto, é necessário a realização de estudo de autodepuração do corpo hídrico receptor para que se conheça a sua capacidade de recuperação e restabelecimento do equilíbrio no meio aquático após o lançamento de uma carga orgânica poluidora. Dessa forma, é possível indicar qual dos ensaios realizados é o mais economicamente viável levando em consideração a capacidade de assimilação do rio.

Para as condições ótimas do processo de EC realizado por Módenes *et al.* (2017) para o tratamento de efluente de abatedouro de aves, com pH inicial 8,0, tempo de eletrólise de 50 minutos e intensidade de corrente de 2 A, o custo total de operação foi de 3,36R\$/m³.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que a aplicação da EC, utilizando eletrodos de alumínio no tratamento de efluente de indústria de refrigerante, mostrou-se eficiente na remoção de cor verdadeira e da DBO. Chegando a 99,45% para remoção da cor verdadeira e 99,60 % na remoção da DBO. As maiores remoções tanto da cor verdadeira como da DBO foram atingidas nas condições de pH=5,5, espaçamento de 5 mm e 60 minutos de duração do processo, atingindo os padrões legais exigidos para descarte em corpos hídricos de água doce de Classe II, que é de 75 mg Pt/L para cor verdadeira e uma remoção mínima de 60% de DBO. Em compensação, as maiores eficiências ocorreram para um maior tempo de processo que resulta em maior custo operacional.

A análise estatística aplicada às variáveis que caracterizam a eficiência do processo, permitiu observar que o fator que mais influenciou a remoção da cor verdadeira foi o espaçamento e o pH, assim como, a interação entre eles, com efeito negativo, isto é, diminuindo o valor da variável dentro da faixa estudada atingiu-se as maiores eficiências. Em contrapartida, não houve fatores significativos, estatisticamente, para a remoção da DBO indicando que não foi possível estabelecer qual fator foi mais determinante para o resultado.

Os melhores resultados obtidos no menor valor de pH é aceitável e justificado por Crespilho e Rezende (2004) pois com o aumento do pH as diferentes formas de hidróxido de alumínio formadas durante o processo eletrolítico tendem a ficar solúveis, não contribuindo para as reações de coagulação. Entretanto, o composto insolúvel hidróxido de alumínio, que atuará como agente coagulante e que tem grande capacidade de adsorção no meio líquido favorece a captura de íons e moléculas dos contaminantes e partículas existentes.

Em todos os experimentos realizados houve uma elevação no valor do pH ao final do processo de EC. Esse aumento aconteceu em decorrência da produção de íons OH^- durante o processo. Os ensaios 2, 6 e 8 apresentaram pH acima do limite máximo estabelecido pela legislação. Com isso, recomenda-se que não sejam utilizados valores de pH acima ou próximo a esse limite, para que não haja a necessidade de correção desse parâmetro por meio da adição de produtos químicos.

Os maiores valores da condutividade elétrica obtidos após o ajuste do pH foram observadas no maior pH do planejamento fatorial. Contudo, isso não foi fator determinante na obtenção da melhor eficiência obtida no ensaio com o pH=5.5, de menor condutividade elétrica. Portanto, uma vantagem percebida foi que não houve a necessidade de uma alta condutividade elétrica do efluente, que em alguns processos exige a adição de NaCl. Esse composto pode ser

considerado um contaminante que se está inserindo no meio, que irá acarretar o aumento na concentração de cloretos, o que pode se tornar um fator prejudicial à saúde pela quantidade de sal presente na água.

A análise do custo operacional indicou que o processo de EC apresentou um baixo custo operacional, podendo ser considerado como uma técnica alternativa e promissora a ser aplicada no tratamento de efluentes de indústria de refrigerantes.

Para trabalhos futuros sugere-se fazer uma caracterização da espuma gerada e estudar maneiras de reaproveitá-la.

REFERÊNCIAS

ABIR - Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas. Bebidas Não Alcoólicas, Evolução 2004-2008. Disponível em: <<https://abir.org.br/o-setor/dados/>> Acesso em 10 mar. 2019.

AFEBRAS-Associação dos fabricantes de refrigerantes do Brasil (2016). Bebidas não alcoólicas. Disponível em: <http://afrebras.org.br/setor/o-setor>. Acesso em: 22 mar.2019.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

ATKINS, P. W. (1990). **Physical chemistry**, 4^a edição – Editora Oxford, p 995.

BRASIL. Decreto Nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial da União.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2011) Resolução 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). Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 16 maio de 2011.

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando a estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

CERVIERI JÚNIOR, O.; TEIXEIRA JUNIOR, J. R.; GALINARI, R.; RAWET, E. L.; SILVEIRA, C. T. J. O setor de bebidas no Brasil. **BNDES Setorial**, n. 40, p. 93-130, 2014.

CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment**. Separation and purification technology, [s.l.], v. 38, n. 1, p.11-41, jul. 2004. Elsevier BV.

CRESPILHO, F. N., REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**, 1^a ed., Editora Rima, São Carlos (2004).

CRUZ, G. F. B. **Fabricação de Refrigerantes**. Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro – REDETEC, 2012.

DANESHVAR, N., KHATAEE, A. R., GHADIM, A. R. A., RASOULIFARD, M. H., Decolorization of c.i. acid yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), **Journal of Hazardous Materials**, 148, No. 3, 566 (2007).

DANESHVAR, N., SORKHABI, H. A., KASIRI, M. B., Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, **Journal of Hazardous materials**, B112, 55 (2004).

DI BERNARDO, L. (1993). **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, Rio de Janeiro, RJ, Editado pela ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), p.443.

DONATO, J.V. (2013). **Empreendedorismo e estratégia** – Estudo de criação de duas empresas no setor de refrigerantes no Ceará. Fortaleza: Banco do Nordeste.

DONINI, J. C. , KAN, J. , SZYNKARCZUK, J. , HASSAN, T. A. **Operational cost of electrocoagulation**. Can. J. Chem. Eng., 72, p. 1007-1012, 1994.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; SILVA, F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEIROS, D.E.G. (2009a) Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 59-65.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. Soft Drinks 2016: **Carbonates in Brazil**. London: Euromonitor International, 2016.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 82p. Dissertação de Mestrado Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.

SILVA FILHO, A. **Tratamento terciário de efluentes de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso** – Um estudo de caso. 2009. 50 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

HAKIZIMANA, J. N. *et al.* **Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches**. Desalination.v. 404, 2017, p. 1-21.

HARPER, W. J e BLAISDELL, J.L. **State of the art dairy food plant wastes and waste treatment**. In NATN SYMP. FOOD PROC. CANNERS ASSOC., 2, 1971, Denver. Procedure, Denver: 1971, p.509-545.

HOLT, P. K. **Eletrocoagulation: Unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process**. Sydney 2003. Tese Doctor of Philosophy in Chemical Engineering Department of Chemical Engineering University of Sydney.

HOLT, P. K., BARTON, G. W., WARK, M. E MITCHELL, C. A. **A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation** - Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 211 (2 – 3), p. 233-248. 2002.

IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares – POF 2002-2003. Disponível em <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2002/default_.shtm>. Acesso em 25.03.2019.

ILHAN, F.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M.T. (2008) **Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum electrodes**. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 381-389.

KHAJEH, M. Multivariate optimization of microwave-assisted digestion of copper and zinc from powder milk. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, S.I., v. 23, n. 9, p. 1704- 1710, 2012.

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.

LIMA, A. C. S; AFONSO, J.C. A Química do Refrigerante. **Revista Química Nova na Escola**, [S.l.], Vol 31, n. 3, ago. 2009. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_3/10-PEQ-0608.pdf>. Acesso em: 15 03. 2019.

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

MÓDENES, A.N; QUIÑONES, F.E; YASSUE, P.H; PORTO, T.M; THEODORO, P.S. (2017). Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.22 n.3, 571-578.

MODIRSHALA, N., BEHNAJADY, M. A., KOOSHAIAN, S. **Investigation of the effect of different electrode of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation**. Dyes Pigm., 74, 2, p. 249-257, 2007.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* Electrocoagulation (EC) science and applications. **Journal Hazardous Materials**, v. 48, p. 29-41, 2001.

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

NASCIMENTO, R.C. **Tratamento de água para consumo humano utilizando processo de eletrocoagulação**. 2018. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

PAWLOWSKI, U. E BORIO, T. **Oxidação biológica de despejos da indústria de refrigerantes**. In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, ABES Rio de Janeiro, Trabalhos Técnicos, 1975.

PLURAL – Energias que se conectam. Anuário 2018 – Bebidas Não Alcoólicas. Disponível em: <<https://anuario2018.somosplural.com.br/bebidas-nao-alcoolicas/>> Acesso em 10 mar. 2019

RICHARDSON, R. J. **Pesquisa social: métodos e técnicas**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1999.

RITTER, Magali Teresinha. **Influência do pH no processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes têxteis tratados biologicamente**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/176191>>. Acesso em: 01 abr. 2019.

ROCHA, M.A.G. **Estudos da atividade metanogênica de lodos e da biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de indústrias de bebidas**. 2003. 130 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

RODRIGUES, M. C; BRITO, R. S; SINOTI, A. L.L; SOUZA, M. A. A. **Tratamento Eletrolítico de Efluentes de reatores anaeróbios**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

ROSA, G. C. **Avaliação do Tratamento de Efluente Industrial utilizando processo oxidativo UV/H₂O₂**. 2014. 59f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**, 2. ed., v.2, Mc Graw-Hill, Rio de Janeiro, 1994, 892p.

SANTOS, E; BRESSAN, K. **Anteprojeto Indústria de Refrigerantes de Sabores Exóticos**. 2011. 61f. Projetos da Indústria de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011)

SANTOS, M. S; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes**. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, 2005.

SERENO FILHO, J. A. *et al.* Tratamento de efluentes da indústria de bebidas em reator anaeróbio de circulação interna (ic). **Revista Internacional de Ciências**, Rio de Janeiro, v.3 n.1, 2013.

SINOTI, A. L. L. (2004). **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Publicação PTARH.DM - 12 / 04, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 143 p.

VALENTE JUNIOR, A.S; ALVES, F.C.D; SANTOS, L.S. Bebidas Não Alcoólicas: Segmento de Refrigerantes. **Caderno Setorial ETENE**, [S. l.], 1 out. 2016. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/publicacoes/caderno-setorial>. Acesso em: 27 mar. 2019.

VIANA, F. L. E. Indústria de Bebidas não alcoólicas. **Caderno Setorial ETENE**, [S. l.], 1 jul. 2018. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/documents/80223/3686680/36_bebidas_ao_alcoolicas_2018.pdf/5f134514-2ea7-66a4-1cca-8288af18d983. Acesso em: 21 mar. 2019.

WEBER, M. I. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006

WHEATLEY, A. 1988. **Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology**. Published for SCI by Elsevier Applied Science, London, UK.

WIENDL, W. G. (1985). "Processos eletrolíticos para depuração de esgotos - uma revisão secular." **Revista DAE**, 45 (140), p. 50-54.

WIENDL, W. G. (1998). **O processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários, Rio de Janeiro**, RJ, ABES, 368 p.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J-P. (2009) Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 29-36.