

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

TESE DE DOUTORADO

TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS EM REATOR CONTÍNUO POR
INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOCULAÇÃO E COAGULAÇÃO
QUÍMICA

THALYS DE FREITAS FERNANDES

CAMPINA GRANDE

Dezembro – 2021

Thalys de Freitas Fernandes

TESE DE DOUTORADO

**TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS EM REATOR CONTÍNUO POR
INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOCULAÇÃO E COAGULAÇÃO
QUÍMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal
de Campina Grande, em cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador:

Prof. Dr. José Nilton Silva

Co-orientador:

Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos

Campina Grande – PB

Dezembro - 2021

F363t Fernandes, Thalys de Freitas.

Tratamento de efluentes oleosos em reator contínuo por integração dos processos de eletrofloculação e coagulação química. / Thalys de Freitas Fernandes. - Campina Grande, 2021.

116 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. José Nilton Silva; Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos".

Referências.



1. Processos integrados. 2. Efluente oleoso. 3. Sistema contínuo. 4. Meio ambiente. 5. Reator contínuo. I. Silva, José Nilton. II. Ramos, Wagner Brandão. III. Título.

CDU 66.08(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE DE DOUTORADO

Thalys de Freitas Fernandes

Título: “Tratamento de efluentes oleosos em reator contínuo por integração dos processos de eletrofloculação e coagulação química”.

COMISSÃO EXAMINADORA	CONCEITO
 _____ Prof. Dr. José Nilton Silva (Orientador - UAEQ/CCT/UFCG)	_____ Aprovado
 _____ Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (Orientador - UAEQ/CCT/UFCG)	_____ Aprovado
 _____ Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo (Examinador Interno - UAEQ/CCT/UFCG)	_____ Aprovado
 _____ Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros (Examinador Externo - UAEB/CDSA/UFCG)	_____ Aprovado
 _____ Prof. Dra. Janaina Moreira de Meneses (Examinadora Externa - DEM/CTG/UFPE)	_____ Aprovado
 _____ Prof. Dr. Vimário Simões Silva (Examinador Externo - UAEQ/CCT/UFCG)	_____ Aprovado

Campina Grande, 22 de Dezembro de 2021

Dedico esse trabalho à minha família:

Luiz e Maria (Pais), Davi (Filho) e a Mirian (Esposa).
Vocês são a minha motivação maior, o sentido de tudo isso.
Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais, Maria José de Freitas Fernandes e Luiz Fernandes Coutinho, pela vida, pelo amor, pelo carinho, pelo incentivo e percepção de enxergarem que seria através do conhecimento que seus filhos conquistariam o melhor nas suas vidas.

Ao meu filho Davi, que me deu ainda mais motivação para a conclusão desse trabalho. O papai já ama muito!

A minha esposa Mirian Fernandes Gonçalves, pelo amor, companheirismo, paciência e apoio que foram fundamentais para cumprimento desse trabalho.

Ao meu irmão Luis Fernandes Coutinho Júnior, pelo apoio, pelo incentivo, pela amizade de irmão.

Ao Professor Dr. José Nilton Silva, pela orientação, pela socialização do conhecimento, motivação e pela amizade construída ao longo da minha vida acadêmica.

Ao Professor Dr. Gilmar Trindade de Araújo pelo conhecimento, pela orientação, motivação, amizade e solidariedade compartilhados durante toda a minha vida acadêmica.

Ao professor Wagner Brandão, à professora Janaína Meneses, ao professor Aldre Jorge, ao professor Vimário Simões e aos demais professores do Departamento de Engenharia Química da UFCG, pelo apoio, amizade e contribuições ao trabalho.

Aos meus colegas dos laboratórios e da UFCG, por todos os momentos de convivência, dificuldades e alegrias compartilhados.

A toda equipe técnica administrativa da PPGEQ, que deram todo o suporte necessário ao andamento das atividades do projeto.

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

Renato Russo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVO GERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO I	5
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
1.1 O impacto ambiental das águas residuárias oleosas	5
1.2 A estabilidade das partículas coloidais	6
1.2.1 A Coagulação Química.....	8
1.3 A Eletrofloculação	10
1.3.1 A eletrofloculação com eletrodos de alumínio	12
1.3.2 Quantificação do Al(OH) ₃ no meio reacional	14
1.3.3 Vantagens e limitações da eletrofloculação.....	20
1.3.4 A eletroflotação	21
1.4 Reatores contínuos de eletrofloculação	24
1.5 A decantação em processos de tratamento de água e efluentes	27
1.6 A filtração em processos de tratamento de água e efluentes	29
1.7 Análise econômica dos processos de EF e/ou CQ	31
CAPÍTULO II	33
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33

1.1 Tratamento de águas residuárias oleosas por EF e CQ.....	33
CAPÍTULO III.....	42
1 INTRODUÇÃO.....	43
2 METODOLOGIA	44
2.1 Determinação das massas de Al^{3+}	44
2.2 Obtenção da água residuária oleosa sintética.....	46
2.3 O reator de eletrofloculação e/ou coagulação química	47
2.4 O sistema de filtração.....	48
2.5 Parâmetros do sistema.....	48
2.6 Procedimento experimental	49
2.7 Técnicas analíticas	49
3 RESULTADOS	51
3.1 Caracterização da água residuária oleosa	51
3.2 Análise qualitativa do tratamento por EF e/ou CQ.....	51
3.3 O efeito reacional e da filtração no tratamento da água oleosa	53
3.3.1 O pH final	53
3.3.2 A condutividade.....	54
3.3.3 A remoção de turbidez.....	55
3.3.4 A remoção de óleos e graxas	58
3.3.5 A remoção de DQO	59
3.3.6 A remoção de sólidos totais.....	60
3.3.7 A geração de lodo	62
3.4 A filtração como única etapa de tratamento	64
3.5 Delimitação do intervalo de melhor operação do processo	65
4 CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO IV	70
1 INTRODUÇÃO.....	71

2	METODOLOGIA	72
2.1	Projeto do reator de fluxo contínuo	72
2.2	O sistema contínuo de EF e CQ	74
2.3	Determinação das concentrações do coagulante químico	75
2.4	Reagentes e soluções	76
2.5	Planejamento experimental	76
2.6	Procedimento experimental	78
3	RESULTADOS	79
3.1	Aspectos qualitativos do processo de tratamento de efluente	79
3.2	Análise da resposta do sistema	81
3.2.1	Efeito do pH inicial e da %EF no pH final	81
3.2.2	Efeito do pH inicial e da %EF na Condutividade	82
3.2.3	Efeito do pH inicial e da %EF nos parâmetros de remoção	83
3.3	Análise da geração de lodo	88
3.4	Avaliação do custo de operação do sistema	89
3.5	Determinação do ponto de operação do sistema contínuo	90
3.6	Análise global dos parâmetros de remoção	93
4	CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	APÊNDICES	103
	Apêndice I: Curvas de Calibração	103
	Apêndice II: Médias dos resultados coletados no reator batelada	105
	Apêndice III: Tratamento estatístico das médias para o reator batelada	108
	Apêndice – IV: Dados do efluente tratado no reator de fluxo contínuo	110
	Apêndice V: Tratamento estatístico dos resultados obtidos no reator de fluxo contínuo	112

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I – Fundamentação teórica

Figura I - 1: Diagrama do processo de estabilização das partículas coloidais.	7
Figura I- 2: Diagrama do processo de desestabilização das partículas coloidais.	8
Figura I-3: Diagrama de uma célula eletroquímica de eletrofloculação.	11
Figura I- 4:Hidrólise do Alumínio em função do pH.	14
Figura I - 5: Representação do plano externo de Helmholtz e da camada de difusão de Nerst.	17
Figura I- 6: Processo de flotação de bolhas de gás com partículas de óleo dissolvidas no meio.	22
Figura I-7: Processo de flotação na EF: a) partícula e bolha de gás H ₂ e/ou O ₂ isolados; b) bolha de gás e poluente aderidos e emergindo para a superfície; c) partículas do poluente difundindo- se no meio líquido após a ruptura da bolha.	23
Figura I- 8: Decantador horizontal utilizada em tratamento de água floculada.	29
Figura I- 9: Esquematização de um filtro rápido.	30

Capítulo II – Revisão bibliográfica

Figura II - 1: a) reator para estudo da EF e b) reator para estudo isolado do ânodo na EF.	34
Figura II - 2: Diagrama esquemático do sistema de EF. 1-Tanque de pré-tratamento, 2 - tubo de entrada, 3 - placa divisória, 4 - zona reacional, 5 - tanque para lodo, 6 - zona de sedimentação, 7- placas inclinadas, 8 - tubo de saída, 9 - válvula, 10 - medido.....	35

Capítulo III - Tratamento de uma água residuária oleosa sintética por eletrofloculação e/ou coagulação química: um estudo comparativo

Figura III-1: Tanque de preparação da água residuária sob agitação mecânica.	46
Figura III- 2: Sistema de eletrofloculação e/ou coagulação química e os eletrodos de alumínio.	47
Figura III-3: Sistema de filtração a vácuo utilizado na etapa de filtração.	48
Figura III-4: Comportamento qualitativo do tratamento usando 100% de EF.	52
Figura III-5: Comportamento qualitativo do tratamento usando 50% de EF e 50% de CQ.	52
Figura III-6: Comportamento qualitativo do tratamento usando 100% de CQ.	53
Figura III-7: Gráfico do pH final do efluente em função do tratamento por EF e/ou CQ.	54
Figura III-8: Gráfico da condutividade do efluente em função do tratamento por EF e/ou CQ.	55

Figura III-9: Gráfico da remoção de turbidez em função do tratamento por EF e/ou CQ.	56
Figura III-10: Aspecto da água residuária antes e após o tratamento com 50 % EF e 25% CQ.	57
Figura III-11: Gráfico da remoção de O&G em função do tratamento por EF e/ou CQ.....	58
Figura III-12: Gráfico da remoção de DQO em função do tratamento por EF e/ou CQ.....	60
Figura III-13: Gráfico da remoção de ST em função do tratamento por EF e/ou CQ.	61
Figura III-14: Gráfico da quantidade de lodo gerado na EF e/ou CQ.	62
Figura III-15: Lodo úmido e lodo seco obtidos dos processos de EF e/ou CQ.	63
Figura III-16: Parâmetros do efluente oleoso submetido apenas à filtração.	64
Figura III-17: Parâmetros delimitadores do intervalo de melhor eficiência do processo.....	66
Capítulo IV - Sistema contínuo e integrado de eletrofloculação e coagulação química para o tratamento de uma água residuária oleosa	
Figura IV-1: Desenho do reator eletroquímico com suas respectivas dimensões à esquerda e reator contendo a célula eletroquímica interligada à fonte CC à direita. 1 – entrada do efluente, 2 – câmara da célula eletroquímica, 3 – calha para remoção de lodo, 4 – segunda câmara do reator, 5 – saída de efluente tratado, 6 – fonte CC.	72
Figura IV-2: Destaque para o acesso entre as câmara do reator de EF e o campo de forças hidrodinâmicas que atuam em uma partícula coagulada (contaminante + bolha).....	73
Figura IV-3: Diagrama esquemático do sistema de tratamento por EF e/ou CQ. T-01: tanque da água residuária oleosa; T-02: tanque com coagulante químico; BP-01 e BP-02: bombas peristálticas; V-01 e V-02: válvulas para controle da vazão; T-03: tanque para coleta de lodo; F-CC: fonte de corrente contínua; V-03: válvula para controle de nível; T-04: tanque para o efluente tratado.	74
Figura IV- 4: Sistema contínuo de tratamento de água oleosa sintética – (a) apenas EF e (b) EF e CQ associadas.	79
Figura IV-5: Lodo gerado no sistema contínuo de tratamento da água oleosa sintética.	80
Figura IV- 6: Efluente sendo coletado do reator após o tratamento (a) e comparativo entre a água oleosa inicial e a água tratada.	81
Figura IV-7: Evolução do pH em função do tempo de tratamento.	82
Figura IV-8: Evolução da condutividade em função do tempo de tratamento.	82
Figura IV- 9: Evolução das taxas de remoção em função do tempo de tratamento.	87
Figura IV-10: Massa total de lodo obtida nos processos de EF ou EF e CQ.	88
Figura IV- 11: Custo operacional com o sistema associado de tratamento de efluentes.....	90

Figura IV- 12: Superfícies de respostas para os parâmetros de remoção de óleo.	91
Figura IV-13: Comparação dos parâmetros físico-químicos da remoção de óleo.	94
Apêndice I - Curvas de calibração	
Figura I-1.1 Curva de Calibração para O&G - óleo (LISA) dissolvido em n-Hexano a 258 nm.	103
Figura I-1.2: Curva de Calibração para DQO a 600 nm.....	104
Apêndice V-Tratamento estatístico dos resultados obtidos no reator de fluxo contínuo	
Figura V-5. 1: Diagrama de Pareto para a remoção de Sólidos Totais.	112
Figura V-5.2: Diagrama de Pareto para a remoção de Turbidez.	113
Figura V-5.3: Diagrama de Pareto para a remoção de Óleos e Graxas.	114
Figura V-5.4: Diagrama de Pareto para a remoção de DQO.....	115
Figura V-5.5: Análise de otimização do sistema contínuo.....	116
Figura V-5.6: Regressão linear da concentração de DQO no tempo.....	116

LISTA DE TABELAS

Capítulo III - Tratamento de uma água residuária oleosa sintética por eletrofloculação e/ou coagulação química: um estudo comparativo

Tabela III-1: Variáveis de entrada para o sistema de EF.....	44
Tabela III-2: Dados obtidos para os experimentos com eletrofloculação e coagulação química.	45
Tabela III-3: Valores de óleo e NaCl usados na preparação da água oleosa sintética.	46
Tabela III-4: Parâmetros físico-químicos para a água residuária oleosa sintética.	51

Capítulo IV - Sistema contínuo e integrado de eletrofloculação e coagulação química para o tratamento de uma água residuária oleosa

Tabela IV-1: Dados da preparação das soluções para os experimentos com CQ.....	76
Tabela IV- 2: Fatores e níveis experimentais.	77
Tabela IV-3: Pontos de operação do sistema contínuo de tratamento de efluente oleoso.....	90
Tabela IV- 4: Valores obtidos para o processo em batelada.	93

Apêndice I - Curvas de calibração

Tabela I-1.1: Dados para construção da curva de calibração para óleos e graxas.....	103
Tabela I-1.2: Dados da curva de calibração para DQO usando Biftalato de Potássio.	104

Apêndice III - Tratamento estatístico das médias para o reator batelada

Tabela III-3.1: Dados do pH final para o efluente tratado.....	108
Tabela III-3.2: Análise da ANOVA para o pH final.	108
Tabela III-3.3: Dados da remoção de turbidez para o efluente tratado.	108
Tabela III-3.4: Análise da ANOVA para a remoção de turbidez.	108
Tabela III-3.5: Dados da remoção de O&G para o efluente tratado.....	108
Tabela III-3.6: Análise da ANOVA para a remoção de O&G.	109
Tabela III-3.7: Dados da remoção de lodo para o efluente tratado.	109
Tabela III-3.8: Análise da ANOVA para a remoção de lodo.	109

Apêndice IV - Dados do efluente tratado no reator de fluxo contínuo

Tabela IV- 4.1: Dados do pH final para o efluente tratado.	110
Tabela IV- 4.2: Médias da evolução da condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo.	110
Tabela IV- 4.3: Médias das concentrações de sólidos totais (g/L) em função do tempo.	110
Tabela IV- 4.4: Médias das concentrações de turbidez (NTU) em função do tempo.	111
Tabela IV - 4.5: Médias das concentrações de O&G (mg/L) em função do tempo.	111

Tabela IV- 4.6: Médias das concentrações de DQO (mg/L) em função do tempo. 111

Apêndice V - Tratamento estatístico dos resultados obtidos no reator de fluxo contínuo

Tabela V-5.1: Dados da ANOVA para a remoção de Sólidos Totais. 112

Tabela V-5.2: Dados da ANOVA para a remoção de Turbidez. 113

Tabela V - 5.3: Dados da ANOVA para a remoção de Óleos e Graxas. 114

Tabela V-5.4: Dados da ANOVA para a remoção de DQO. 115

LISTA DE QUADROS

Apêndice - Médias dos resultados coletados no reator batelada

Quadro II -1: Dados dos experimentos realizados com 100%EF.....	105
Quadro II - 2: Dados dos experimentos realizados com 75%EF.....	105
Quadro II - 3: Dados dos experimentos realizados com 50%EF.....	106
Quadro II - 4: Dados dos experimentos realizados com 25%EF.....	106
Quadro II - 5: Dados dos experimentos realizados com 0,0%EF.....	107
Quadro II - 6: Dados para a água residuária oleosa somente filtrada.....	107

LISTA DE SÍMBOLOS

C_i	Concentração no instante qualquer	mg.L^{-1}
C_0	Concentração no instante zero	mg.L^{-1}
DDP	Diferença de potencial	Volts
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
$F_{\text{calculado}}$	Média quadrada dos grupos	
F_{tabelado}	Média quadrada dos resíduos (entre os grupos)	
I	Densidade de corrente elétrica	Ampère
M	Massa molecular	g.mol^{-1}
M	Massa	g
n_{Al}	Número de mols de metal, íons ou elétrons	Mols
P	Nível descritivo do teste	
R^2	Coefficiente de determinação ou variância explicada	
$R^2_{\text{máx}}$	Coefficiente de determinação máximo	
R	Coefficiente de correlação	
τ	Tempo espacial	Min
U	Tensão elétrica aplicada	Volts
v_0	Vazão volumétrica	L.min^{-1}
V	Volume	$\text{cm}^3.\text{L}^{-1}$
V_{Tratado}	Volume de efluente tratado	m^3
V_{Filtrado}	Volume de efluente filtrado	m^3

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AEF	Ânodo de Eletrofloculação
APHA	American Public Health Association
ANOVA	Análise de Variância
BP	Bomba Peristáltica
CC	Corrente Contínua
DCE	Dupla Camada Elétrica
CO	Custo Operacional
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cond	Condutividade elétrica
CQ	Coagulação Química
CSTR	Continuous-Stirred Tank Reactor
DC	Corrente Contínua
DCE	Dupla Camada Elétrica
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSA	Anode Operated at Current Densities
EC	Eletrocoagulação
E.EF	Efluente da Eletrofloculação
EF	Eletrofloculação
E.Filtrado	Efluente Filtrado
LIEP	Laboratório de Integração de Engenharia e Processos
LQB	Laboratório de Química e Biomassa
O&G	Óleos e Graxas
PEH	Plano Externo de Helmholtz
PFS	<i>Polymer-Flooding Sewage</i>
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
pHi	Potencial Hidrogeniônico Inicial
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
ST	Sólidos Totais
TOC	Carbono Total

TR	Taxa de Remoção
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico

RESUMO

O objetivo neste trabalho foi estudar o uso das técnicas de eletrofloculação (EF), coagulação química (CQ) e da associação entre ambos os processos, visando o desenvolvimento e a operação de um sistema contínuo para o tratamento de águas residuárias oleosas. Para isto, dividiu-se este estudo em duas etapas. Na primeira etapa, foi realizado um estudo comparativo do tratamento de uma água oleosa sintética, variando os percentuais de eletrofloculação e/ou coagulação química em um reator batelada com capacidade para 2L, constituído por um sistema de agitação e por um sistema eletroquímico ajustável. Verificou-se que é possível tratar eficientemente o efluente oleoso usando somente EF ou (EF e CQ) associadas, obtendo remoções em torno de 97% para O&G, turbidez e DQO. As condições de processo seriam a aplicação de uma corrente elétrica entre 1,45A e 0,72A na EF e uma dosagem de 0g a 3,88g de sulfato de alumínio na CQ. Com base nesses resultados foi desenvolvido segunda etapa do trabalho, que consistiu no estudo e desenvolvimento de um sistema contínuo aplicado no tratamento da água oleosa sintética usando EF isolada e (EF e CQ) associadas. O reator foi projetado com duas câmaras, onde foi inserido a célula eletroquímica ligada a uma fonte CC. À montante do reator foi instalado um tanque com efluente e outro com coagulante químico aquoso, que alimentavam o reator nas vazões de 0,03 e 0,02 Lmin⁻¹, respectivamente. O desempenho do reator foi analisado pela execução de uma matriz de experimentos, variando pH inicial e a percentagem mássica de coagulantes aplicadas na EF isolada e na (EF e CQ) associadas. Com os resultados foi constatado estatisticamente que o reator consegue remover cerca de 96% de contaminantes oleosos operando em um pH inicial 8 e com 100% de eletrofloculação, por um custo médio de R\$ 4,64 por m³ de efluente tratado. Além disso, foi verificado que a divisão do reator em duas câmaras contribuiu de forma eficaz na remoção de lodo e na minimização da contaminação secundária do efluente tratado. Constatou-se também que o tratamento do efluente oleoso pode ser eficiente usando apenas EF, ou (EF e CQ) associadas, variando de 100% de EF até (50% de EF e 50% de CQ).

Palavras chave: efluente oleoso, processos integrados, sistema contínuo, meio ambiente.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the use of electro-flocculation (EF), chemical coagulation (QC) and the association between both processes, aiming at the development and operation of a continuous system for the treatment of oily wastewater. For this, this study was divided into two stages. In the first stage, a comparative study of the treatment of synthetic oily water was carried out, varying the percentages of electro-flocculation and/or chemical coagulation in a batch reactor with a capacity of 2 L, consisting of a stirring system and an adjustable electrochemical system. It was found that it is possible to efficiently treat the oily effluent using only EF or (EF and QC) associated, obtaining removals around 97% for O&G, turbidity, and COD. The process conditions would be the application of an electric current between 1.45A and 0.72A in the EF and a dosage of 0g to 3.88g of aluminium sulfate in the QC. Based on these results, the second stage of the work was developed, which consisted of the study and development of a continuous system applied in the treatment of synthetic oily water using isolated EF and (EF and QC) associated. The reactor was designed with two chambers, where the electrochemical cell connected to a DC source was inserted. Upstream of the reactor, a tank with effluent and another with aqueous chemical coagulant was installed, which fed the reactor at flow rates of 0.03 and 0.02 Lmin⁻¹, respectively. The performance of the reactor was analyzed by carrying out a matrix of experiments, varying the initial pH and the percentage by mass of coagulants applied to the isolated EF and associated (EF and QC). With the results, it was statistically verified that the reactor can remove about 96% of oily contaminants operating at an initial pH of 8 and with 100% of electro-flocculation, for an average cost of R\$ 4.64 per m³ of treated effluent. Furthermore, it was verified that the division of the reactor into two chambers effectively contributed to the removal of sludge and the minimization of secondary contamination of the treated effluent. It was also found that the treatment of oily effluent could be efficient using only EF, or (EF and QC) associated, ranging from 100% EF to (50% EF and 50% QC).

Keywords: oily effluent, integrated processes, continuous system, environment.

INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de tecnologias limpas que minimizem ou eliminem a poluição ambiental tem se tornado um dos principais interesses nos fóruns de discussão em todo o mundo. Políticas de desenvolvimento e gerenciamento de novos processos ambientalmente benignos têm estimulado ações positivas, como por exemplo, o protocolo de Montreal e de Kyoto. Os países tem cada vez mais adotado normas e leis mais rígidas, impondo severas restrições desde a concepção e implementação de plantas de tratamento de efluentes, monitoramento e controle de processos, até o descarte de resíduos ou águas contaminadas no meio ambiente.

As mudanças nos padrões de consumo, somado aos baixos níveis pluviométricos da última década, acarretaram numa forte preocupação com relação à demanda por recursos naturais, principalmente com relação à água. Com isso, torna-se ainda mais imprescindível a necessidade de tratar os efluentes industriais, ou qualquer água residuária, antes de serem lançados nos corpos hídricos, com o intuito de mitigar os impactos causados ao meio ambiente e contribuir para mitigar a pressão crescente por água com qualidade para os mais diversos consumos.

O desenvolvimento tecnológico e industrial veio atrelado ao uso indiscriminado de óleo, principalmente óleo mineral, em vários processos, maquinários e sistemas, os quais, por não serem tecnologicamente perfeitos acabam lançando quantidades desse contaminante no meio ambiente. Este poluente, uma vez exposto ao meio ambiente, causa grandes consequências, pois contaminam as águas superficiais e subterrâneas, colocando em perigo os recursos aquáticos e agrícolas, a paisagem natural, os seres vivos que habitam esses lugares e a própria saúde humana.

O grande poder de toxicidade e a elevação da produção dos efluentes oleosos, decorrentes principalmente dos processos químicos e petroquímicos, tem exigido uma maior rigidez no controle dos teores de contaminantes oleosos a serem lançados, pela legislação ambiental. No Brasil, por exemplo, a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, determina que para os teores de óleos e graxas, as concentrações máximas permitidas sejam de 20 mgL^{-1} para óleos minerais e 50 mgL^{-1} para óleos vegetais e gorduras animais.

Os métodos que ainda são mais utilizados na indústria para a separação óleo-água são: sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e hidrociclones, que são

utilizados isoladamente ou de forma associada (LEITE, 2009). Entretanto, esses métodos ainda esbaram na complexidade da separação da emulsão óleo-água, principalmente a fração dissolvida, pois essa mistura forma uma “coalescência” que é bastante difícil de ser revertida. Além disso, a própria natureza da partícula oleosa, provoca uma impregnação nos materiais, a exemplos dos meios filtrantes, reduzindo a eficiência da remoção desse contaminante.

Vários pesquisadores e instituições de ensino público/privada têm estudado e apresentado sistemas e métodos para o tratamento de águas residuárias oleosas, visando a remoção de uma maior quantidade de óleo, além de outros contaminantes como a matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão, sabões, sulfetos, etc. Dentre esses métodos encontram-se: os métodos eletroquímicos, a separação por membrana, a flotação, a coagulação química, o tratamento biológico e a adsorção, como exemplos.

Entre os métodos apresentados, o processo eletroquímico conhecido como eletrofloculação (EF) vem se mostrando bastante eficiente e promissor quando aplicado à remoção de óleos emulsionados, além de remover outros contaminantes tais como metais pesados, corantes, poluentes orgânicos, sejam em indústrias domésticas ou em indústrias contendo efluentes de águas residuárias. É uma técnica que emprega o uso da corrente elétrica em reatores eletroquímicos, onde são gerados coagulantes, por oxidação eletrolítica de um material apropriado, os eletrodos.

Outro método que já é bastante utilizado no tratamento de efluentes, principalmente no tratamento do esgoto doméstico, mas que também tem sido estudado no tratamento de efluentes oleosos é a coagulação química (CQ). É uma técnica que utiliza a adição de sais metálicos, ou polieletrólitos à água residuária, visando desestabilizar as partículas coloidais, contribuindo para uma posterior floculação e remoção dos contaminantes do meio.

Ambos os métodos visam a remoção de partículas contaminantes de águas residuais através da desestabilização, neutralizando as forças repulsivas que mantêm as partículas suspensas na água. A diferença entre a EF e a CQ é que na primeira, os coagulantes são gerados *in situ* pela oxidação eletrolítica de um material de ânodo apropriado, enquanto na segunda o coagulante é adicionado diretamente no meio, *ex situ*. Entretanto, a EF tem se mostrado mais eficiente na remoção de contaminantes oleosos uma vez que a corrente elétrica contribui para a electrocoalescência das gotículas de óleo.

Apesar do considerável número de publicações sobre o tratamento de efluentes por eletrofloculação, pouco se tem explorado sobre a integração dela com outras tecnologias existentes. Poucos autores também analisaram a cinética, o design de célula, análise de custo,

aplicações em escala industrial, que são fatores chave que representam grandes desafios para o sucesso da eletrofloculação.

Assim, diante dos desafios a serem solucionados, sabendo que o tratamento de águas residuárias por coagulação química já é um método amplamente utilizado, e que a eletrofloculação é uma alternativa de tratamento que vem ganhando força pela sua versatilidade e eficácia, teve-se como finalidade nesse trabalho, estudar o uso da EF, da CQ e da associação entre as duas tecnologias no tratamento de águas residuárias oleosas.

Para isso, o trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira (Capítulo III), buscou-se fazer um levantamento dos principais parâmetros operacionais da EF, da CQ e da viabilidade da integração entre a EF com a CQ, estudando a aplicação das técnicas em um sistema de batelada; na segunda (Capítulo IV), desenvolveu-se um sistema contínuo e, diante dos melhores resultados encontrados anteriormente, maximizou-se o sistema para o tratamento da água residuária oleosa usando as técnicas de EF e/ou CQ.

A primeira etapa pouco foi explorada pelos pesquisadores da área, encontrando-se em sua maioria, trabalhos que abordaram o tratamento de águas residuárias específicas usando isoladamente as técnicas de EF ou CQ. Já a segunda etapa, ainda não se foi verificada na literatura científica, o que se caracteriza como o ineditismo do presente trabalho.

O estudo foi realizado no Laboratório de Integração Engenharia e Processo (LIEP), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), vinculada ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em parceria com o Laboratório de Química e Biomassa (LQB) e do Laboratório de Saneamento (LabSan), também localizados nessa instituição.

OBJETIVO GERAL

Estudar o uso das técnicas de eletrofloculação, coagulação química e da associação entre ambos os processos, visando o desenvolvimento e a operação de um sistema contínuo para o tratamento de águas residuárias oleosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar em um reator batelada o efeito da razão entre a porcentagem mássica de coagulante gerada *in situ* pela porcentagem mássica de coagulante químico gerada pela adição de sulfato de alumínio sobre uma água residuária sintética contaminada com óleo vegetal;
- Definir, com base na análise dos parâmetros de caracterização do efluente tratado, a melhor faixa de operação para um sistema de tratamento de águas residuárias oleosas;
- Avaliar a contribuição do processo de filtração após o processo de eletrofloculação e/ou coagulação química no processo em batelada;
- Desenvolver um sistema contínuo para o tratamento da água oleosa usando eletrofloculação e/ou coagulação química;
- Definir com base na região de operação verificada para o reator em batelada, os valores das variáveis de entrada para o sistema contínuo: vazão de coagulante químico, pH inicial do efluente e corrente elétrica;
- Analisar o efeito físico das variáveis de entrada (vazão de coagulante, pH inicial do efluente e corrente elétrica) sobre as variáveis de saída do sistema (pH final, condutividade, sólidos totais, turbidez, DQO e óleos e graxas);
- Analisar para os sistemas batelada e contínuo, a contribuição do fenômeno da flotação dentro da eletrofloculação, na remoção de contaminantes oleosos;
- Determinar, à partir da análise estatística dos resultados encontrados, o ponto ou região de máxima performance do sistema de tratamento de efluentes oleosos;
- Comparar o custo do tratamento de efluente oleoso com base na geração de coagulante *in situ* (eletrofloculação) e pela adição direta de coagulante no meio (coagulação química).

CAPÍTULO I

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 O impacto ambiental das águas residuárias oleosas

As águas residuárias oleosas são resultantes do derramamento irregular de óleos e/ou gorduras, no esgoto doméstico, no solo, nos lagos, nos poços subterrâneos ou no mar, que podem ser decorrentes de cozinhas, restaurantes, oficinas, fábricas, refinarias de petróleo, entre outros. O contato dessa substância com a água gera uma emulsão estável e difícil de quebrar, que apresenta um grande potencial poluidor, agravando seriamente a vida aquática e consequentemente a vida terrestre (GARCIA-COSTA et al., 2021).

O volume de águas residuárias oleosas gerada diariamente é bastante elevado. Para se ter ideia da dimensão desse volume, basta tomar como base as seguintes citações: Meneses et al., (2012) observou que no processo de obtenção do biodiesel, três litros de água são necessários para purificar um litro de biodiesel; Hernández-Francisco et al., (2017) mencionou que no processo de extração do petróleo de poços junto à água, a água extraída pode representar mais 50% do volume; Ferro e Smith (2007) mostraram que as águas residuárias oleosas associadas a campos de petróleo e gás foram estimadas em cerca de 250 milhões de barris por dia; Priya e Jeyanthi (2019) observaram que são gastos em média 70 L de água para a limpeza de um automóvel em uma estação de serviços de automóveis, entre outros.

Um litro de óleo pode contaminar até 25 mil litros de água, uma vez que a maioria das substâncias contidas nele são insolúveis e quando despejados nos cursos d'água provocam a redução do oxigênio livre e o aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), causando a morte de peixes e outras espécies aquáticas (SABESP, 2020).

No processo de tratamento de esgoto convencional, quando o efluente apresenta óleo em sua composição, utiliza-se um equipamento a mais na planta de tratamento de efluentes, do que se usaria, caso o esse efluente não apresentasse esse contaminante. Trata-se do separador, que é um tanque contendo placas onduladas, fixadas no topo e com angulação de 45° (BORTOLUZZI, 2011). A mistura é então forçada a passar entre essas placas, e como os contaminantes oleosos apresentam menor densidade que a água, ficam presos naquelas enquanto a água segue seu fluxo para os demais equipamentos. A partir daí, pode-se remover o

óleo preso nas placas e continuar o tratamento da água residuária que apresenta uma menor concentração de óleo.

Apesar da aplicação do separador ser uma prática comum para a remoção de óleos e graxas da água, não mais é considerada por si só eficaz, uma vez que não atende aos requisitos propostos pela resolução nº 430 do CONAMA, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, no Brasil. Pois essa técnica remove apenas o material imiscível, deixando para trás a parte microscopicamente dissolvida no meio.

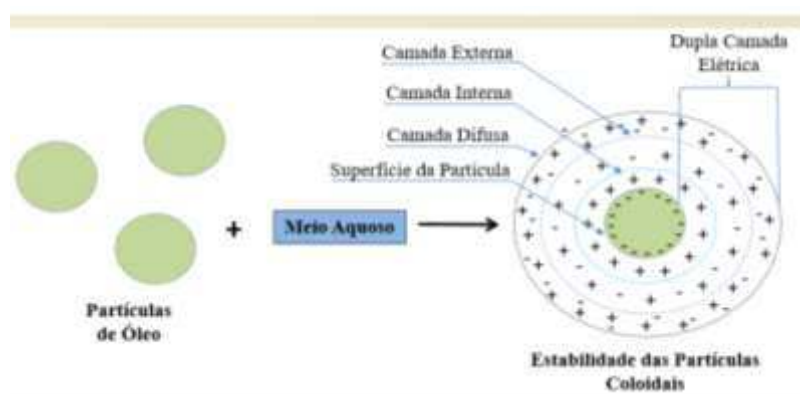
Assim, águas residuárias contaminadas com óleo encarece o processo, além de prejudicar o funcionamento das estações de tratamento, pois o acúmulo de óleos e gorduras nas tubulações, dutos, partes móveis, filtros, membranas e decantadores trazem grandes prejuízos como trocas inesperadas de equipamentos da planta e redução da eficiência de tratamento.

1.2 A estabilidade das partículas coloidais

As soluções coloidais podem ser formadas normalmente na natureza ou serem produzidas artificialmente à partir da mistura heterogênea de uma substância denominada de disperso, com diâmetro entre 1 a 1000 nm, e um dispersante, que é o meio onde o disperso estará presente (SHAMAEI et al., 2019). Um exemplo típico de uma solução coloidal é a mistura óleo e água, em que o primeiro constitui a fase dispersa e o segundo forma a fase contínua ou dispersante.

Segundo Naje et al., (2017), os coloides dispersos em uma solução permanecem estáveis o suficiente, evitando que os processos de separação física tais como sedimentação, flotação e filtração em geral não separe a fase dispersa da dispersante. As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como: dissociação de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície (TAHREEN et al., 2020). Aquelas estabilizam-se devido às cargas elétricas repulsivas que se aglomeram nas superfícies formando uma Dupla Camada Elétrica (DCE), conforme apresentado na Figura I – 1.

Figura I - 1: Diagrama do processo de estabilização das partículas coloidais.



Fonte: PARK & SEO (2011), adaptada.

A Dupla Camada Elétrica, portanto, consiste em uma região interna (Camada Interna), onde íons de carga positiva estão firmemente ligados à superfície das partículas coloidais (Superfície da Partícula) e uma camada externa, onde os íons se movem livremente devido à difusão (camada difusa de íons ou plano de deslizamento) (MOUSSA et al., 2017; SHAMAEI et al., 2018; VEPSALAINEN, 2012), ou seja, a camada difusa é fortemente influenciada pelas cargas presentes na suspensão, resultando na formação da DCE. O efeito combinado dessas camadas carregadas entre os colóides cria uma forte força repulsiva, tornando os colóides muito estáveis.

De acordo com a teoria *Derjaguin Landua Verwey Overbeek* (DLVO), a força resultante da atração de Van der Waals e a repulsão da carga superficial (cargas negativas), determina a estabilidade dos colóides (NAJE et al., 2017). A estabilidade do colóide pode ser quantificada como *Potencial Zeta*, que é a diferença de potencial entre a superfície da partícula e a solução (superfície da camada difusa) (KOSMULSKI et al., 1999). Logo, a estimativa direta do potencial da superfície coloidal enquanto em movimento na solução é a ferramenta mais precisa para se medir a estabilidade do colóide.

Enquanto essas forças de repulsão forem predominantes as partículas permanecerão dispersas (MOUSSA et al., 2017). Portanto, a estabilidade das partículas de óleo em água é decorrente delas carregarem cargas semelhantes em sua superfície, normalmente cargas negativas, fazendo-as repelirem entre si e, conseqüentemente, permanecendo dispersas.

1.2.1 A Coagulação Química

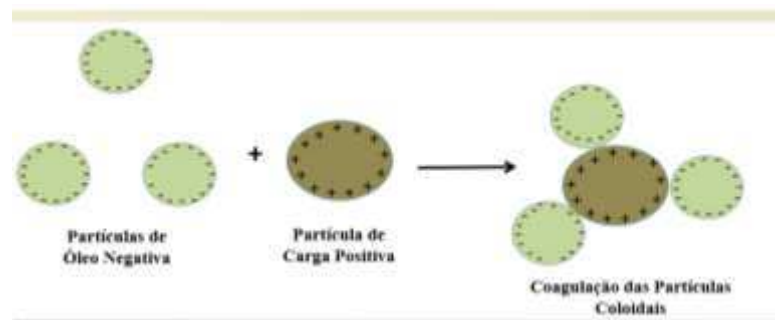
A alta estabilidade coloidal evita que o fenômeno da floculação ocorra e formem flocos, impedindo assim que estas partículas sejam separadas por precipitação ou sedimentação. A desestabilização da carga superficial do coloide é o principal alvo da coagulação, de modo que as partículas possam se aglomerar para formarem flocos, os quais podem ser facilmente separados da água ou efluente.

Para quebrar a barreira repulsiva das partículas de óleo, são utilizados compostos de carga positiva, os quais agem sobre a partícula coloidal por quatro mecanismos: compressão da dupla camada, adsorção ou neutralização de carga, adsorção ou ponte interpartículas e por precipitação (MOUSSA et al., 2017; VEPSALAINEN, 2012; TAYLOR et al., 2011).

A coagulação visa primeiro comprimir a DCE do poluente, já que sua espessura representa a força de repulsão das partículas coloidais. A alta concentração de contra íons ao redor da DCE neutraliza as forças repulsivas provocando a redução da espessura da DCE. Conseqüentemente, o *Potencial Zeta* reduz com o aumento da desestabilização do coloide e atinge perto de 0,0 mV no ponto ótimo de desestabilização (MOUSSA et al., 2017).

Assim, as cargas negativas das partículas coloidais serão equilibradas pelas cargas das partículas carregadas positivamente, de forma que as forças repulsivas sejam superadas e as forças atrativas de Van der Waals passem a prevalecer. Conseqüentemente, as partículas coloidais se desestabilizam e coagulam quando se aproximam, conforme se observa no diagrama da Figura I- 2.

Figura I- 2: Diagrama do processo de desestabilização das partículas coloidais.



Além disso, os coagulantes metálicos, quando polimerizados com grupos reativos podem formar ligações interpartículas entre os coloides por meio de ligações de hidrogênio e

interações dipolo-dipolo. A ponte entre as partículas dos colóides aumenta de tamanho, causando a desestabilização coloidal (TAHREEN et al., 2020).

Entretanto, deve-se notar que a rápida mistura e adição de polímero além do ideal pode causar a dissociação das pontes interpartículas e restaurar a estabilidade do coloide. Por outro lado, em altas doses de sais de metal, a reação com água leva à formação de lodo insolúvel como precipitado, aprisionando os poluentes, a exemplo do aprisionamento de partículas de óleos na emulsão óleo-água, que dificulta a remoção das partículas oleosas (MOUSSA et al., 2017; TAHREEN et al., 2020).

As cargas superficiais em poluentes de águas residuárias são comumente desestabilizadas pela adição de coagulantes químicos, cujo processo é conhecido como coagulação química (CQ). Esta é caracterizada pela adição de reagentes químicos *ex-situ* para desestabilizar poluentes e pela formação de flocos de maior tamanho (SONG et al., 2004). Os diferentes métodos de geração de coagulante resultam em diferentes ambientes químicos, que afetam os mecanismos de coagulação/floculação e a morfologia do floco de hidróxido formado nesse processo.

Os coagulantes que têm sido mais amplamente utilizados são sulfatos e cloretos de alumínio (Al) e/ou ferro (Fe) para a remoção eficiente de poluentes, principalmente devido à sua disponibilidade, baixo custo e altas taxas de eletro-dissolução (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Somado ao potencial elevado que os metais Al e Fe tem de gerar íons polivalentes com alta capacidade de coagulação, os tornam amplamente aceitos para esse processo.

A geração de íons polivalentes Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir da dissociação do coagulante na solução é seguida pela formação de hidróxidos metálicos. Enquanto os hidróxidos metálicos se formam, os íons hidroxila (OH^-) carregados, formam complexos com os poluentes presentes na solução.

Portanto, as cargas repulsivas na superfície do poluente são desestabilizadas, fazendo com que a dupla camada elétrica se comprima e se desestabilize, permitindo que os poluentes se aglomerem e formem flocos. Esses flocos começam a se separar da solução seja por flotação, subindo à superfície da solução ou por sedimentação, por influência da gravidade, dependendo do tipo e tamanho dos flocos produzidos.

Ao usar coagulação química é possível obter bons resultados no tratamento de águas residuárias. Por exemplo, Cañizares et al., (2008) alcançaram remoções acima de 90% para DQO; Chen et al., (2020) atingiram remoções acima de 59,52% de óleo; enquanto Sher et al., (2013) alcançaram 98% de remoção de DQO. Por outro lado, a principal desvantagem do

processo de CQ é a contaminação secundária resultante de adições químicas (TAHREEN et al., 2020). Etapas de separação adicionais também são obrigatórias para remover os produtos químicos residuais da água final tratada por CQ, tornando os processos a jusante mais complexos.

1.3 A Eletrofloculação

A primeira menção do uso da eletroquímica para o tratamento de efluentes líquidos teve início nas últimas décadas do século XIX, quando Eugene Hermite (1822-1901) patenteou um processo de tratamento de efluentes. Este consistia na mistura de água do mar com o esgoto bruto e, na eletrólise da mistura para produzir cloro no ânodo, que por sua vez atuava como agente oxidante e bactericida. Entretanto, as instalações do processo Hermite construídas na Inglaterra e na França em 1890, foram posteriormente desativadas por serem consideradas economicamente inviáveis. Segundo Leite (2009), à partir daquela década os processos eletrolíticos foram sendo gradativamente substituídos pelos processos biológicos, devido às restrições de energia inerentes à época e ao crescente desenvolvimento dos processos de tratamento biológico de efluentes.

Entretanto, à partir dos anos 2000, esses processos voltaram a ser vistos novamente como uma alternativa ao tratamento de efluentes, e hoje, vem despertado bastante interesse devido à sua simplicidade de operação e aplicação aos mais diversos tipos de tratamento de efluentes, a exemplo: efluentes têxteis (PHALAKORNKULE et al., 2010), águas contaminadas com produtos farmacêuticos (FARHADI et al., 2012), águas contaminadas com metais pesados (PELIGRO et al., 2013), tratamento de águas residuárias de matadouros de animais (BAYAR et al., 2011), águas residuárias oleosas (CHEN et al., 2020; LEITE, 2009, MENESES et al., 2012), entre outros.

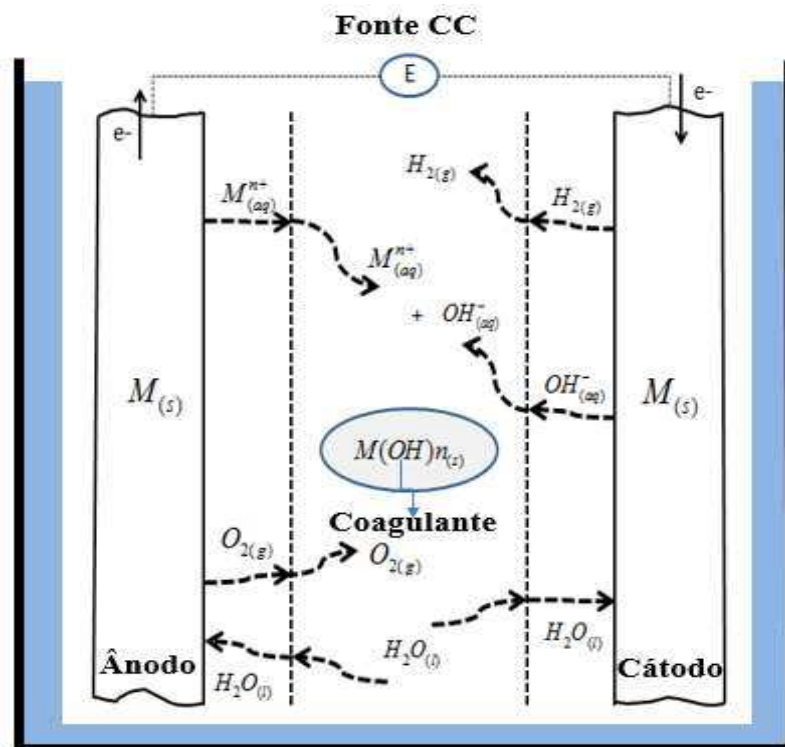
Para todos os diferentes tipos de águas residuárias citados acima, o processo eletrolítico mais utilizado para os respectivos tratamentos, chama-se eletrofloculação (EF). Esta pode ser utilizada tanto para o tratamento de águas residuárias quanto para o tratamento de água potável, e é decorrente da associação dos fenômenos da coagulação, flotação e eletroquímica (TEGLADZA et al., 2021). Segundo Moussa et al., (2017) cada uma das três tecnologias foi estudada extensivamente de maneira separada, no entanto, há literatura limitada disponível sobre a integração dessas três tecnologias que são a base da EF.

A eletrocoagulação é um dos fenômenos da eletrofloculação que ocorre quando são formados agentes coagulantes por intermédio das reações eletroquímicas. De acordo com Leite (2009) e Zaided et al., (2020), trata-se da coagulação seguida da sedimentação. Por outro lado, caso a coagulação seja simultânea ao processo de flotação, tem-se o processo de eletrofloculação. Existe também o processo de eletroflotação isolado, que ocorre quando se induz a formação eletroquímica de bolhas de ar no meio líquido usando eletrodos não-sacrificiais.

A coagulação por sedimentação ocorre quando os agentes coagulantes conseguem separar as impurezas sólidas dissolvidas no efluente líquido (EL-NAAS et al., 2014). O material sólido e coagulado, sedimenta-se e a fase líquida pode ser retirada através de uma saída lateral do reator eletroquímico. Já na coagulação seguida da flotação, a fase sólida resultante da coagulação é arrastada para o topo do reator, em vez de sedimentar-se, sendo posteriormente removida. Nesse caso, o efluente tratado, pode ser retirado do reator por uma saída lateral localizada abaixo da saída de lodo.

Na Figura I-3 foi esquematizado o interior de uma célula eletroquímica de eletrofloculação.

Figura I-3: Diagrama de uma célula eletroquímica de eletrofloculação.



Fonte: FERNANDES et al., (2016), adaptada.

Portanto, uma unidade básica de EF normalmente consiste em uma célula eletrolítica constituída por um ou mais ânodo(s) e por um ou mais cátodo(s) de metal $M_{(s)}$, conectados externamente a uma fonte de energia de corrente contínua (CC) e imersos no meio a ser tratado.

Ainda com base na Figura I-3, observa-se que o processo envolve a geração *in-situ* de coagulantes por dissolução de ânodos de metal sacrificial com formação simultânea de hidróxidos de metal $M(OH)_{(s)}$ para o tratamento de águas residuais. Geralmente alumínio (Al) e/ou ferro (Fe) são os dois eletrodos de sacrifício mais comumente usados (devido ao seu baixo preço, disponibilidade e formação de óxidos/hidróxidos/oxihidróxidos de metal, principalmente amorfos que têm excelentes propriedades para adsorção de espécies solúveis) (MOLLAH et al., 2010; CHEN et al., 2020). Estes óxidos/hidróxidos/oxihidróxidos são os flocos de (oxi) hidróxido formados pelo processo de EF.

Trata-se de uma alternativa ao uso de sais metálicos ou polímeros e polieletrólitos, que em sua maioria, são caros, geram materiais coagulantes em excesso, além de levarem a poluição secundária (LU et al., 2015). A tecnologia da eletrofloculação remove metais, partículas semissólidas, partículas coloidais e poluentes inorgânicos solúveis do meio aquoso, pela introdução de óxidos/hidróxidos/oxihidróxidos positivamente carregados no meio reacional. Segundo Liu et al., (2018), estas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas dos sólidos em suspensão para facilitar a aglomeração ou coagulação, resultando na separação e, conseqüentemente, em uma posterior remoção destes contaminantes.

1.3.1 A eletrofloculação com eletrodos de alumínio

Os eletrodos de alumínio (Al) têm sido amplamente relatados na literatura como um dos materiais mais econômicos e eficientes para a produção de flocos e remoção de poluentes (SHAMAEI et al., 2018; NARIYAN et al., 2017). Segundo Teglada et al., (2021), apesar de se utilizar também eletrodos de ferro (Fe), àqueles são preferíveis pela diferença dos flocos formados por este metal sacrificial.

Em um reator eletroquímico com eletrodos de alumínio, quando se aplica uma diferença de potencial elétrico na fonte de corrente contínua, gera-se uma corrente elétrica no meio, que por sua vez, percorre todo o circuito de placas e o meio líquido. Como consequência, ocorre à eletrólise do ânodo da célula, proporcionando a liberação dos cátions Al^{3+} . Os ânodos são oxidados de acordo com a seguinte reação:



Ao mesmo tempo em que ocorre a oxidação do alumínio, há hidrólise das moléculas de água nos dois eletrodos com consequente liberação de bolhas de oxigênio $O_{2(g)}$ no ânodo e de hidrogênio $H_{2(g)}$ no cátodo, assim como a liberação de íons hidroxilas $OH_{(aq)}^-$, resultantes dessa quebra (MENESES et al., 2012). O processo de hidrólise da água é representado pelas seguintes reações:



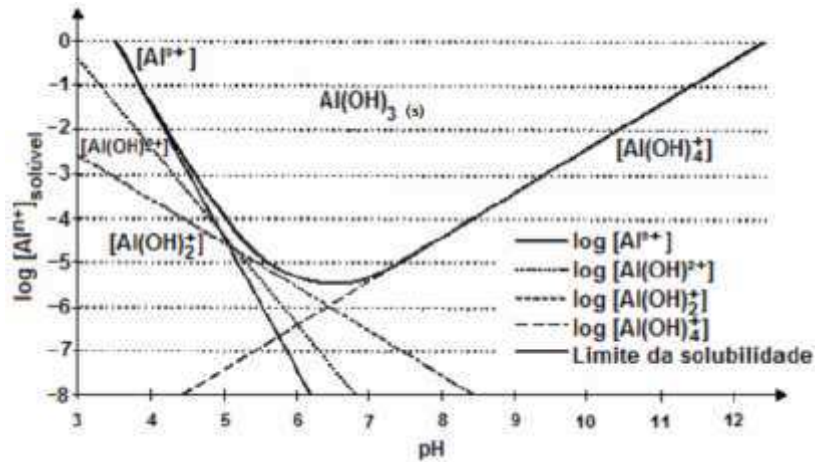
Os íons $OH_{(aq)}^-$ gerados da hidrólise da água, reagem com os cátions de Al^{3+} formando o hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, um coagulante químico gerado *in-situ*, que é o maior responsável por remover as impurezas do efluente. As reações de solvatação do alumínio ocorrem de acordo com as Eq. (4) e (5) (HU et al., 2017; MOUSSA et al., 2017).



O processo de formação do $Al(OH)_3$ passa por várias reações de especiação eq.(5), para gerar espécies intermediárias como $[M(OH)^{2+}, M_2(OH)_2^{4+}, M(OH)_2^+, M(OH)_4^-, M_6(OH)_{15}^{3+}]$ (HOLT et al., 2002; LIU et al., 2018; HASHIM et al., 2017). Essas espécies são gelatinosas por natureza e são os precursores da formação dos flocos insolúveis e estáveis do hidróxido de alumínio.

Na Figura I- 4 é apresentado o diagrama da hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH.

Figura I- 4: Hidrólise do Alumínio em função do pH.



Fonte: CRESPILO & REZENDE (2004).

A Figura I- 4 indica que os flocos de Al(OH)_3 apresentam solubilidade muito baixa para um pH entre 6 e 7, indicando que o tratamento de águas residuais pode ser executado de forma mais eficiente para um pH próximo à região de neutralidade. Além disso, os flocos de Al geram complexos hidrolíticos polinucleares que garantem uma melhor adsorção de espécies solúveis e coloidais de águas residuais (MOLLAH et al., 2010; CHEN et al., 2020).

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

1.3.2 Quantificação do Al(OH)_3 no meio reacional

A mensuração da quantidade de Al^{3+} que se desprende do ânodo da célula eletroquímica e que se difunde no meio reacional para a formação do Al(OH)_3 , pode ser representada utilizando duas vertentes: as Leis de Faraday ou a análise da interface eletrodo-solução.

Através das Leis de Faraday, partindo-se da reação (1) da oxidação do alumínio e utilizando o princípio da equivalência molar, pode-se estabelecer a relação entre o número de mols dos íons alumínio e de mols de elétrons correspondentes, ou seja,

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

A quantidade de eletricidade (q_e), que passa pela célula de eletrólise é medida em Coulomb (C) e expressa pelo produto da corrente elétrica (I) pelo tempo (t) em que àquela flui, podendo ser escrita como

$$q_e = It \quad (2)$$

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

$$q_e = n_e F \quad (3)$$

Da equivalência entre as duas relações, obtêm-se:

$$n_e F = It \quad (4)$$

Explicitando a Eq.(4) em termos do número de mols de Al^{3+} , após substituição da Eq.(1) na Eq.(4), encontra-se que:

$$n_{Al^{3+}} = \frac{It}{3F} \quad (5)$$

Assim, sabendo-se que o número de mols é dado pela relação entre a massa (m) do Al^{3+} sobre a sua massa molecular (M) correspondente, em termos de massa, a Eq. (5) pode ser representada como (MOLLAH et al., 2004).

$$m_{Al^{3+}} = \frac{ItM}{3F} \quad (6)$$

Sendo ($n_{Al^{3+}}$) o número de mols de íons alumínio, (n_{Al}) o número de mols de metal alumínio, ($m_{Al^{3+}}$) a massa de metal alumínio em gramas e F a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$).

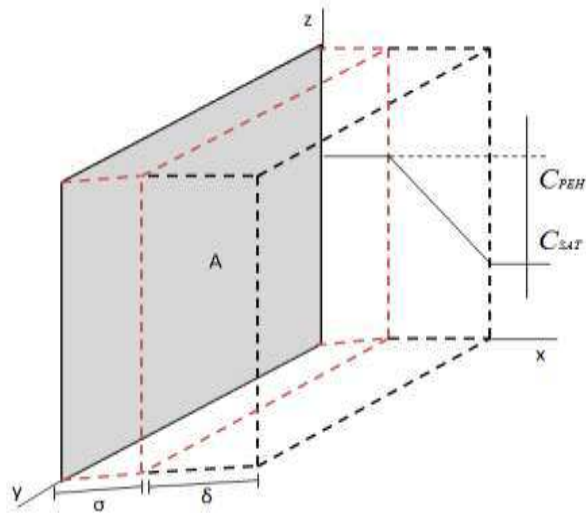
Portanto, a Eq.(6) é importante para a previsão teórica da massa de alumínio anódina que é liberada no meio líquido para formação do agente coagulante $Al(OH)_3$ (GATSIOS et al, 2015; MOUSSA et al., 2017).

Pela teoria da interface eletrodo-solução, pode-se calcular a concentração indireta da concentração de $Al(OH)_3$, medindo-se o pH do meio reacional líquido (FERNANDES et al., 2017). Trata-se da análise conjunta das regiões compreendidas entre a superfície anódina em contato direto com o meio líquido, percorrendo até o interior desta solução.

A interface eletrodo – solução é formada por duas lâminas de cargas opostas em sinais, denominada de dupla camada elétrica, sendo bastante compacta, ou seja, as moléculas do solvente em contato direto com o ânodo não possuem mobilidade, estando especificamente adsorvidas no eletrodo, no que se denomina Plano Externo de Helmholtz (PEH). Além dessa camada, existe uma região na qual as moléculas da espécie eletroativa de interesse estão presentes, porém, devido ao seu raio de hidratação, não conseguem atingir a superfície do eletrodo. Este plano se estende a partir da fronteira do plano externo até a fronteira da região denominada seio da solução. Essa região é denominada por Camada Difusa de Nerst (CDN). Nessa camada, que é mais larga que o plano externo, as moléculas do analito solvatadas possuem certa mobilidade e sofrem atração do eletrodo por interações de longa distância (ATKINS, 1999).

Na Figura I - 5 é mostrada a visão genérica de um eletrodo de área (A), seguido das duas camadas superficiais. Internamente, encontra-se o PEH de espessura σ e, mais externo, a CDN de espessura δ , sendo ($\delta > \sigma$). A espessura da camada de Nerst, nos casos representativos é de 0,1 mm, e depende fortemente das condições do escoamento hidrodinâmico provocado por agitação da solução ou pelas correntes de convecção (ATKINS, 1999; BENEFIELD et al., 1982). Já a espessura do plano externo de Helmholtz pode ser determinada pelo cálculo do diâmetro médio das moléculas dos íons solvatados que ficam diretamente localizadas sobre a interface do eletrodo.

Figura I - 5: Representação do plano externo de Helmholtz e da camada de difusão de Nerst.



Fonte: FERNANDES et al., (2016).

Os estudos levantados por Helmholtz e Nerst a concentração da espécie que é despreendida do eletrodo, ou seja, o Al^{3+} , é praticamente constante ao longo do PEH e caracterizado pela elevada concentração desse cátion. Já a concentração dessa espécie na CDN apresenta um gradiente de concentração que varia linearmente até alcançar um valor praticamente constante no seio da solução (Figura I - 5). Portanto, assumindo que o fluxo de cátions alumínio do eletrodo para a solução dá-se basicamente por difusão, pode-se propor uma alternativa para se medir a concentração desse cátion ao longo da distância de difusão, ou seja, no PEH e na CDN.

Considerando o eletrodo de alumínio de área superficial A e espessura σ , então o volume do PEH pode ser expresso como:

$$V_{PEH} = A \cdot \sigma \quad (7)$$

Logo, a concentração do cátion Al^{3+} , no PEH é dada por:

$$C_{PEH} = \frac{n_{Al^{3+}}}{V_{PEH}} \quad (8)$$

Substituindo a Eq.7 na Eq.8, resulta na seguinte expressão

$$C_{PEH} = \frac{It}{3FV_{PEH}} = \frac{It}{3FA\sigma} \quad (9)$$

Sendo, I em $(C.s^{-1})$, t em (s) , F em $(C.mol^{-1})$ e V_{PEH} em (m^3) .

Portanto, conhecendo-se a espessura do PEH, a área do eletrodo, a corrente gerada no meio reacional e o tempo de operação do reator, é possível calcular a concentração dos cátions Al^{3+} , ao longo do plano externo de Helmholtz.

Já a concentração na camada de difusão de Nerst, descreve um comportamento linear (ATKINS, 1999). Portanto, para estimar esta variável ao longo da espessura δ é necessário expressar o gradiente das concentrações entre o limite do PEH até o limiar do seio da solução, ou seja,

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{(C_{SAT} - C_{PEH})}{\delta} \quad (10)$$

Sendo, C_{SAT} a concentração de saturação do $Al(OH)_3$ que é gerado no seio da solução. Logo, os íons Al^{3+} ao passarem da fronteira da CDN interagem, reagindo com os OH^- gerados da quebra das moléculas de água, formando o hidróxido de alumínio.

Assim, a concentração de cátions alumínio na CDN pode ser calculada à partir da medida indireta da quantidade de $Al(OH)_3$ formado na solução. Para isso, utiliza-se a constante de solubilidade. Segundo Atkins & Jones (2006), a constante de solubilidade corresponde ao equilíbrio entre um sólido e seus íons em solução, cujo valor para o hidróxido de alumínio, a $25^\circ C$ e $1atm$ é 1×10^{-33} e pode ser calculado através da expressão.

$$K_{ps} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \quad (11)$$

Assim, para calcular a concentração dos íons Al^{3+} , na CDN, pode-se utilizar da seguinte equivalência

$$C_{SAT} = [Al^{3+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^3} \quad (12)$$

Como a quantidade de hidroxilas não é uma variável que pode ser medida diretamente no meio reacional, pode-se utilizar o produto de ionização da água para obter-se outra representação equivalente, ou seja:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (13)$$

Aplicando o negativo do logaritmo em ambos os lados da Eq.39, obtêm-se:

$$-\log[OH^-] = -\log \frac{K_w}{[H^+]} = -\log K_w - (-\log[H^+]) \quad (14)$$

Sabendo-se que para as condições especificadas o produto iônico da água equivale a $1,0 \times 10^{-14}$ (ATKINS & JONES, 2006), e que pH é expresso por:

$$pH = -\log[H^+] \quad (15)$$

Então, substituindo a Eq.15 na Eq. 14 e rearranjando os termos, encontra-se:

$$-\log[OH^-] = 14 - pH \quad (16)$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \quad (17)$$

Portanto, a concentração de saturação do Al^{3+} pode ser calculada utilizando-se a expressão obtida da substituição da Eq.17 na Eq.12, encontrando

$$C_{SAT} = [Al^{3+}] = \frac{K_{ps}}{[10^{-(14-pH)}]^3} \quad (18)$$

Assim, pode-se afirmar que se medindo o pH no meio reacional e de posse do produto de solubilidade do $Al(OH)_3$ a uma determinada temperatura, é possível calcular a concentração dos cátions Al^{3+} e, com isso, a concentração desses íons ao longo da CDN. Para um reator eletroquímico, é coerente afirmar que se adaptando pHmetro(s) em posições estratégicas do reator, pode-se determinar o pH do meio e, assim, estimar a concentração aproximada dos íons

Al^{3+} presentes na solução e, indiretamente, a do próprio $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dependendo das concentrações de coagulante existentes no meio, pode-se ajustar outras variáveis do processo, tais como: a vazão volumétrica ou o potencial elétrico da fonte, com o objetivo de compensar a diminuição ou o aumento da concentração de íons alumínio causadas pela diminuição ou aumento do pH (FERNANDES et al., 2017).

1.3.3 Vantagens e limitações da eletrofloculação

O processo de eletrofloculação tem apresentado algumas vantagens frente aos demais processos tradicionais de tratamento de efluentes, porém, algumas limitações inerentes ao processo talvez ainda seja o principal entrave para que estes saiam do laboratório e sejam definitivamente implantados no meio industrial. Segundo TEGHADZA et al., (2021); MOUSSA et al., (2017) KHANDEGAR e SAROHA (2013), as principais vantagens desse processo são:

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

Algumas limitações, que aos poucos vem sendo sanadas, ao se utilizar a eletrofloculação são, segundo TEGHADZA et al., (2021); MOUSSA et al., (2017) KHANDEGAR e SAROHA (2013):

- Os ânodos criam uma pequena crosta de óxido muito resistente (se passivam) e os cátodos (se polarizam) ao longo do tempo de tratamento, exigindo a troca dos eletrodos no processo.
- O custo elevado de energia elétrica por se tratar de um processo eletroquímico.

Entretanto, alguns trabalhos da literatura têm mostrado que estes empecilhos da tecnologia tendem aos poucos serem minimizados, a exemplo dos trabalhos com eletrofloculação usando corrente alternada à corrente contínua, obtendo prolongamento da vida

útil dos eletrodos sacrificiais (EYVAZ et al., 2009). Outros trabalhos já propuseram a inserção energias renováveis para alimentação desses sistemas, a exemplo da energia fotovoltaica (DROUCHE et al., 2009).

Portanto, o sucesso desta tecnologia dependerá da sua capacidade de satisfazer critérios comerciais, como minimizar a operacionalidade, a manutenção de custos e a obtenção de lucro no investimento feito no menor tempo possível. A tecnologia também enfrenta forte concorrência das já existentes tecnologias de tratamento de água bem consolidadas no mercado, tais como adsorção, biotecnologia e tecnologias de membrana (MOUSSA et al., 2017). A Integração da tecnologia de EF com as tecnologias existentes melhoraria suas chances de sucesso.

1.3.4 A eletroflotação

A eletroflotação é um processo decorrente da flotação de partículas contaminantes não dissolvidas ou coaguladas, do interior do líquido para a superfície do mesmo, à partir da produção eletrolítica de pequenas bolhas de ar produzidas nos eletrodos de uma célula eletroquímica.

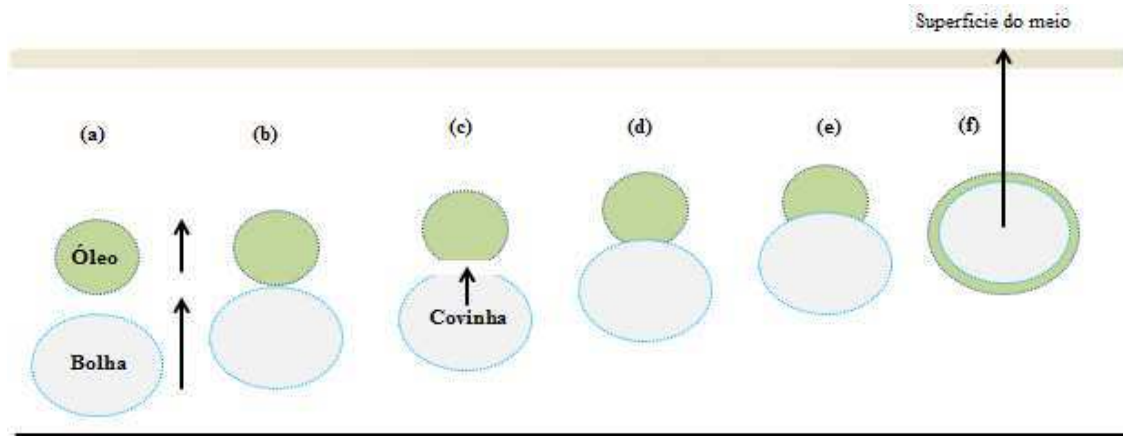
A flotação, nesse caso, decorre-se da geração de bolhas de ar usando dois tipos de ânodos característicos: ânodos não-sacrificiais, que não são consumidos no processo eletroquímico (a exemplo de eletrodos de óxido de metais nobres (DSA®), ligas de aço inox, entre outros (LEITE, 2009) e, os eletrodos sacrificiais, que são consumidos no decorrer do processo eletroquímico (a exemplo dos eletrodos dos metais Al e Fe, característicos do processo de eletrofloculação). Portanto, a eletrofloculação pode simplificada como a soma dos processos simultâneos de eletrocoagulação e eletroflotação.

A aplicação de uma corrente elétrica no meio aquoso, na eletrofloculação, causa a hidrólise da água em seus constituintes moleculares. Consequentemente são formadas bolhas de gás hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo, como já apresentado nas reações 2 e 3, respectivamente. Estas bolhas desempenham o papel de contato e aderência, dispersando as partículas coloidais para formarem grupos com maiores diâmetros, por neutralização das cargas, ligação das partículas e varredura para a superfície do líquido (LIANG et al., 2014; AN et al., 2017).

A aglomeração bolha-partícula só ocorre se houver um contato efetivo entre ambas, de forma que elas continuem acopladas à medida que emergem até a superfície do reator. Na

Figura I- 6 é representado o fenômeno da coesão entre bolhas de ar com as partículas oleosas, com destaque para os instantes que antecede e sucede a adesão bolha-partícula.

Figura I- 6: Processo de flotação de bolhas de gás com partículas de óleo dissolvidas no meio.



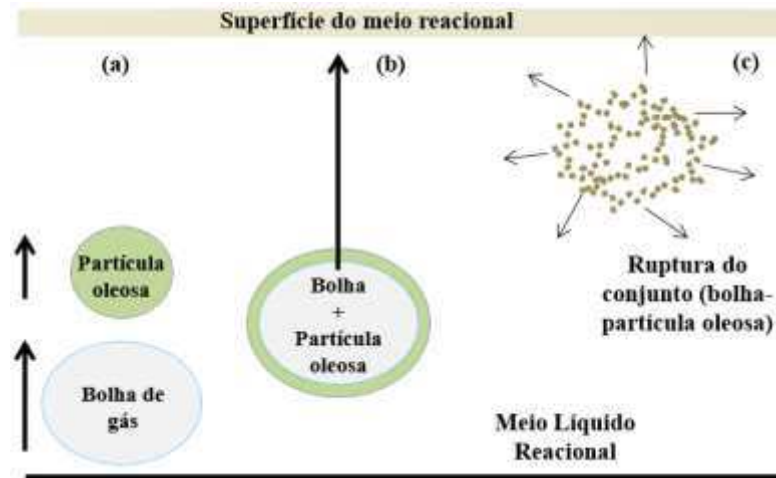
Fonte: LEITE (2009), adaptado por FERNANDES (2016).

Segundo os autores, as etapas enumeradas na Figura I- 6, correspondem respectivamente:

- a) aproximação entre a bolha e partícula de óleo;
- b) estreitamento do filme entre partícula e bolha;
- c) formação da “covinha”, devido à redução da tensão interfacial;
- d) estreitamento da “covinha” como se fosse drenada;
- e) rompimento do filme da gotícula de óleo que, dependendo das condições do meio reacional, o óleo se espalhará envolta da bolha de gás;
- f) conjunto gotícula – bolha que irá emergir até a superfície do meio. Se as condições não permitirem a aglutinação da bolha com a gotícula de óleo, o processo de flotação não ocorrerá e ambas tomarão direções diferentes no meio.

Segundo II’In and Sedashova (1999), esse contato é controlado por interações hidrodinâmicas entre as bolhas e as partículas que, por sua vez, exige intrínsecos cuidados com o campo elétrico gerado no meio, com a taxa de agitação e com a vazão de alimentação do reator, pois, caso contrário, as bolhas se rompem e contaminam novamente o efluente, conforme esquematizado na Figura I-7.

Figura I-7: Processo de flotação na EF: a) partícula e bolha de gás H₂ e/ou O₂ isolados; b) bolha de gás e poluente aderidos e emergindo para a superfície; c) partículas do poluente difundindo-se no meio líquido após a ruptura da bolha.



Fonte: LEITE (2009), adaptado.

Entretanto, o que tem sido observado é que mesmo com a rigorosa atenção dada ao controle desses parâmetros, as bolhas de gás tendem a se romper naturalmente devido à diferença de pressão que são submetidas ao atingirem a superfície líquida do reator, levando a uma contaminação secundária do efluente.

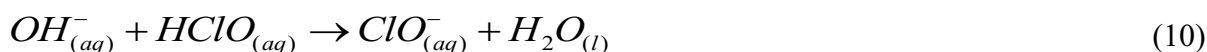
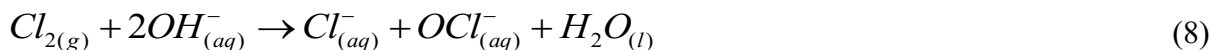
A maioria dos efluentes que são tratados por processos eletroquímicos apresentam quantidades razoáveis de sais, sejam eles adicionados para favorecer a condutividade do meio, ou mesmo, como característica inicial do próprio efluente. O cloreto de sódio (NaCl) é um dos mais presentes, muitas vezes adicionados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

Ao se aplicar uma corrente elétrica no efluente contendo NaCl, as moléculas são dissociadas, resultando na migração dos íons cloro (Cl⁻) na direção do ânodo da célula eletroquímica. Este fornece elétrons, formando o gás cloro, conforme as reações 6 e 7, respectivamente.





O gás cloro gerado nas reações 6 e 7, podem reagir com íons (OH^-) resultantes da reação 3, dando origem às reações 8, 9 e 10.



Segundo St-Pierre e Wragg (1993) o $Cl_{2(g)}$ liberado no meio aquoso, ainda pode reagir com o NaOH, conforme a reação 11.



Portanto, o gás cloro além de contribuir para o fenômeno da flotação também reage, conforme a Eq.(9), formando o ácido hipocloroso (HClO), que um agente de desinfecção e, também, contribui para a redução dos maus cheiros característicos da maioria dos efluentes.

1.4 Reatores contínuos de eletrofloculação

A aplicação do processo de eletrofloculação em reatores de fluxo contínuo pouco era discutida (EIBAND et al., 2014). Entretanto, desde a última década, alguns pesquisadores gradualmente voltaram às atenções para estes processos, visando à aplicação em unidades que geram grandes volumes de efluente (MOUSSA et al., 2017). Segundo Flores et al., (2013) e Zodi et al., (2013) para essa circunstância, a aplicação da EF em reatores contínuos mostrou ser mais economicamente viável do que em reatores batelada.

Apesar da tecnologia de EF já ter sido estudada e implementada há um longo período, não se encontram na literatura muitas abordagens sistemáticas de projetos de reatores contínuos de EF. Isso pode ser consequência da falta de compreensão quantitativa das várias interações

que ocorrem nesses processos. As literaturas estão mais especificamente preocupadas em apresentar resultados para a remoção de poluentes específicos. As descobertas sobre mecanismos e parâmetros operacionais que sejam ideais para estes poluentes podem não ser universais para todos os tipos de efluentes (LU et al., 2015).

Os reatores de fluxo contínuo mais conhecidos são os de retromistura ou Reator de Mistura Completa (CSTR – *Continuous-Stirred Tank Reactor* ou CFSTR – *Constant Flow Stirred Tank Reactor*) e o reator tubular ou reator de fluxo pistonado (PFR – *Plug Flow Reactor*). Para o primeiro, um ou mais reagentes alimentam o tanque, enquanto que uma ou mais saídas são utilizadas para a retirada dos produtos obtidos ao longo do tempo de reação. Nesses reatores existe um sistema de agitação que garante a homogeneização completa do meio. Um trocador de calor também pode ser acoplado aos reatores com o propósito de se atingir uma melhor conversão, controlando-se a temperatura reacional, seja para as reações endotérmicas ou exotérmicas.

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

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

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

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

Uma variável muito importante em cálculos de reatores é o tempo espacial ou tempo de residência (τ). Este expressa o tempo necessário para se processar um volume de reator ou um volume de alimentação (FOGLER, 2004). Matematicamente pode ser escrita pela relação entre o volume (V) do reator pela vazão volumétrica de alimentação (v_0), ou seja,

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (19)$$

Sendo, τ dado em (h, min ou s), v_0 expressa em (m^3h^{-1} ; $\text{m}^3\text{min}^{-1}$) e V em (m^3).

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

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

- Escoamento preferencial: algumas frações de fluido escoam em tempos menores que outras;
- Curto circuito: partículas do fluido não percorrem todo o volume útil do reator, culminando em um tempo de residência real menor que o teórico. Isso pode ocorrer em

virtude da diferença de densidade que formam regiões onde as partículas não se misturam completamente;

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

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

1.5 A decantação em processos de tratamento de água e efluentes

A decantação deve ser entendida como o movimento de partículas no seio de uma fase líquida, provocado pela ação da gravidade. Entende-se geralmente que as partículas são mais densas do que o fluido. Ela pode ocorrer de forma livre ou retardada. Mas, de um modo geral, os fatores que controlam a velocidade de decantação do sólido através do meio resistente são as densidades do sólido e do líquido, o diâmetro e a forma das partículas e a viscosidade do meio. No entanto, o diâmetro e as densidades são os fatores mais importantes. Grandes vantagens práticas resultam do aumento do tamanho das partículas antes da decantação, no caso, para os processos estudados, a eletrofloculação e/ou coagulação química (GOMIDE, 1983).

O aumento do tamanho das partículas sólidas é essencial no caso de sistemas coloidais, a exemplo da mistura de óleo-água, pois, naquele estado, a decantação é impossível, uma vez que o movimento browniano e a repulsão elétrica entre as partículas anulam a ação da gravidade (BAZRAFSHAN et al., 2012). Para realizar essa aglomeração, utiliza-se o emprego de floculantes, que são de quatro tipos, dentre os quais, os mais utilizados são:

- 1) Os coagulantes, que provocam a formação de precipitados gelatinosos capazes de arrastar consigo, durante a decantação, as partículas finas existentes em suspensão. Os

hidróxidos de alumínio e ferro são empregados correntemente na clarificação de águas, assim como o silicato de sódio (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

- 2) Os polieletrólitos, que são polímeros de cadeias longas com um grande número de pontos ativos nos quais as partículas sólidas se fixam. As cadeias funcionam como ligações entre as partículas e, uma vez que uma partícula pode se fixar a mais de duas cadeias, estas acabam se reunindo e formando flocos. A escolha do melhor floculante para um dado caso específico deve ser feita experimentalmente (AN et al., 2017).

Para se realizar um projeto de um clarificador ou decantador, geralmente faz-se um ensaio de decantação com uma amostra da suspensão diluída a ser clarificada, que fornece os dados necessários para se traçar uma curva de decantação (HUANG et al., 2013). O projeto é feito com base nessa curva.

Se uma amostra previamente homogeneizada da suspensão for colocada num tubo de vidro graduado de seção constante e deixada em repouso, verifica-se que decorrido um certo tempo, as partículas mais grossas depositam-se no fundo do tubo. As mais finas continuam em suspensão. As partículas intermediárias distribuem-se em diversas alturas de acordo com a sua granulometria. Em outras palavras, há uma verdadeira classificação espontânea das partículas ao longo do tubo. Cada partícula vai decantando com velocidade proporcional ao seu tamanho e a clarificação vai progredindo, mas não há uma linha nítida de separação entre a suspensão e o líquido clarificado. A única separação nítida que se nota é entre o sedimento sólido depositado no fundo e o resto da suspensão. Este comportamento é típico de soluções diluídas.

O projeto do decantador consiste no cálculo da área de decantação (S), o que se faz dividindo a vazão volumétrica da suspensão alimentada (Q_A) pela velocidade de decantação (u), obtida experimentalmente, ou seja,

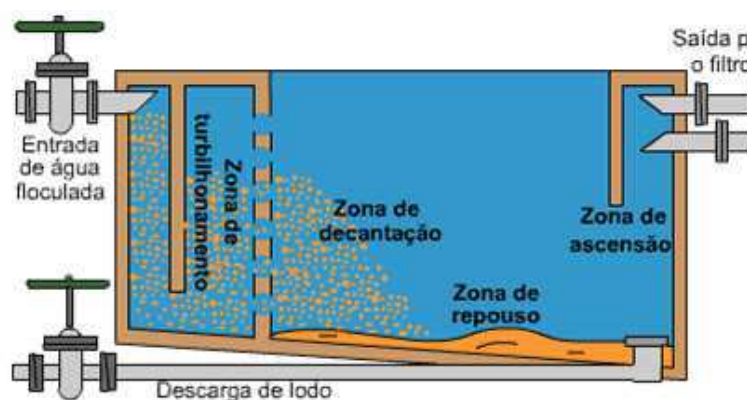
$$S = \frac{Q_A}{u} \quad (20)$$

A velocidade de decantação é obtida diretamente da curva de decantação. Durante o ensaio, mede-se a altura (Z) dos sólidos depositados no fundo do cilindro graduado em diversos instantes durante a decantação e traça-se uma curva de (Z versus t). Para se medir u , pode-se usar os seguintes métodos de cálculos de decantadores (GOMIDE, 1983): Coe e Clevenger, Kynch, Talmadge Ficht e Roberts.

Um coeficiente de segurança de 100% ou mais deve ser utilizado para atender a uma série de fatores imprevisíveis, como os escoamentos preferenciais, as diferenças locais de temperatura que causam turbulência e, conseqüentemente, reciclagem dos sólidos, os distúrbios causados por variações bruscas das condições de operação (alimentação ou retirada de lama ou o escorregamento de grandes massas de lama) e algumas vezes até mesmo reações químicas e pequenas explosões decorrentes da decomposição de compostos (GOMIDE, 1983).

Na Figura I- 8 foi apresentado um decantador horizontal, enfatizando o caminho percorrido pelas partículas ao longo do fluido.

Figura I- 8: Decantador horizontal utilizada em tratamento de água floculada.



Fonte: URL: <<http://paginapessoal.utfpr.edu.br/disciplinas/saneamento>>.

Com base na Figura I- 8, observa-se que há quatro regiões em que se divide um decantador horizontal: Zona de Turbilhonamento, observa-se nesta zona uma certa agitação onde a localização das partículas é variável; Zona de Decantação, nesta zona não há agitação e as partículas avançam e descem lentamente; Zona de Repouso, é onde se acumula o lodo e, esta zona, não sofre influência da corrente de água do decantador em condições normais de operação e a Zona de Ascensão, onde os flocos não alcançam a zona de repouso e seguem o movimento da água.

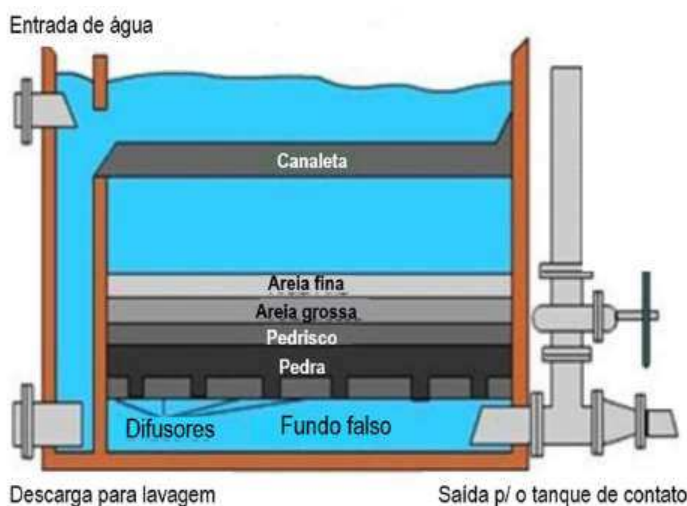
1.6 A filtração em processos de tratamento de água e efluentes

A filtração é amplamente utilizada em sistemas de tratamento de água e efluentes. Pode ser resumida como uma membrana com determinado tamanho de poro, que pode permitir a passagem de moléculas de água e retêm uma ampla gama de partículas e compostos não-

dissolvidos (AN et al., 2017). Trata-se da remoção dos flocos (formados pelas partículas coloidais, além de microrganismos) que não foram retidos nos decantadores ou reatores.

A maioria desses filtros é formada por uma camada de blocos cerâmicos, pedregulhos, areia e carvão antracito (variedade compacta e rígida do elemento carbono). Ou seja, todos os materiais são porosos granulares, permitindo que as impurezas sejam retidas. Na Figura I- 9 é apresentado a esquematização de filtro rápido ou filtro comum utilizado no tratamento de água.

Figura I- 9: Esquematização de um filtro rápido.



Fonte: Adaptado de slideplayer.com.br (2019).

A filtração pode também constituir o tratamento terciário de desinfecção, removendo fósforo e parte da matéria orgânica residual não removida em tratamentos biológicos. O efluente é lançado sobre o leito formando sobre ele uma película de bactérias. O esgoto passa pelo leito em direção ao dreno de fundo e a película de bactérias faz a estabilização do efluente.

Já a filtração por membrana é um processo bem mais robusto comparando-se com a filtração rápida, que tornou-se gradualmente uma tecnologia poderosa para separação óleo-água. As aplicações de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa já foram relatadas em trabalhos visando esta finalidade (AHMAD et al., 2011). Os processos de filtração usando essas membranas são conceitualmente semelhantes em mecanismo. A principal diferença é o tamanho dos poros da membrana (PADAKI et al., 2015). Uma membrana adequada é geralmente caracterizada por alta permeabilidade, boa hidroflicidade, alta resistência química e preparadas para suportar correntes de alimentação.

As membranas para separação óleo-água são feitas de vários tipos de polímeros, como polissulfona (PSF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), poliamidas (PA) e difluoreto de polivinilideno (PVDF) (SADEGHI et al., 2013; AN et al., 2017). Há também um interesse crescente em explorar materiais de membrana alternativos com melhor desempenho. As membranas compostas, incluindo polímeros misturados e técnicas de modificação de superfície, são desenvolvidas para separação de óleo e água.

1.7 Análise econômica dos processos de EF e/ou CQ

A investigação econômica dos processos de tratamento de efluentes por eletrofloculação e/ou coagulação química pode ser analisada com base nos parâmetros de maior impacto no custo operacional (DEMIRBAS e KOBYA, 2017; KOBYA et al., 2016): quantidade de energia, consumo de eletrodo, custo com produtos químicos consumidos e custo de aterro para as lamas dos processos de EF e CQ.

Os consumos de energia ($C_{energia}$) e de eletrodos ($C_{eletrodo}$) na EF podem ser calculados pelas seguintes equações, respectivamente (DEMIRBAS e KOBYA, 2017):

$$C_{energia} = \frac{U \times I \times t_{EF}}{V} \quad (21)$$

Sendo U a voltagem da célula em (volts), I a corrente aplicada em (A), t_{EF} o tempo de operação em (h) e V é o volume em (m^3) de efluente tratado.

$$C_{eletrodo} = \frac{I \times t_{EF} \times M}{3 \times F \times V} \quad (22)$$

Sendo $C_{eletrodo}$ o consumo de eletrodo em ($kg \cdot m^{-3}$), M a massa molecular do alumínio que é (26,98 $g \cdot mol^{-1}$) e F a constante de Faraday (96,487 $C \cdot mol^{-1}$).

O custo com coagulação química pode ser calculado pela (Eq.23), conforme (ZAIED et al., 2020):

$$C_{coagulante} = \frac{m_{coagulante}}{V_{efluente}} \quad (23)$$

Sendo C_{eletrodo} dado em $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$, $m_{\text{coagulante}}$ em (kg) e V_{efluente} em m^3 .

Assim, o Custo Operacional (CO) para tratar a água residuária oleosa sintética pode ser representada pela seguinte expressão matemática (GHOSH et al., 2011):

$$CO = a.C_{\text{energia}} + b.C_{\text{eletrodo}} + c.C_{\text{coagulante}} + d.m_{\text{lodo}} \quad (24)$$

Sendo a tarifa para serviços públicos de eletricidade dada pela (ENERGISA, 2021), concessionária de energia elétrica do estado da Paraíba ($a = 0,48605 \text{ R\$/KWh}$); o custo com eletrodos de alumínio Liga – 8000 para 0,1 cm de espessura ($b = 15,761 \text{ R\$/kg}^{-1}$); custo com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ P.A ($c = 0,47 \text{ R\$/kg}^{-1}$); o custo médio para disposição do lodo em aterros sanitários ($d = 0,2212 \text{ R\$/kg}^{-1}$) segundo (ZAIED et al., 2020) e m_{lodo} a massa de lodo seco por m^3 de efluente tratado.

CAPÍTULO II

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Tratamento de águas residuárias oleosas por EF e CQ

Existem vários trabalhos, na literatura presente e não tão atual, que mostram as técnicas da eletrofloculação e/ou coagulação química para o tratamento de efluentes industriais. Nessa seção serão apresentados alguns deles, especificamente, os que abordam o tratamento de efluentes oleosos, os quais, pelo grau de importância e por terem gerado alguns questionamentos quanto ao desfecho, serviram de base para a estruturação desse trabalho.

Um dos trabalhos mais atuais sobre o tratamento de água residuária oleosa usando EF foi realizado por (MERMA et al., 2020). Os autores produziram uma emulsão sintética com óleo (Shell Talpa 30), com concentrações variando entre $0,5 \text{ gL}^{-1}$ e 10 gL^{-1} , que foi tratada utilizando um reator de acrílico com dimensões (150 mm x 190 mm x 170 mm) e capacidade para 5000 mL. A célula eletroquímica era formada por quatro eletrodos, sendo dois ânodos de alumínio e dois cátodos de aço inoxidável cuja distância entre os mesmos variou de 5 mm a 20 mm.

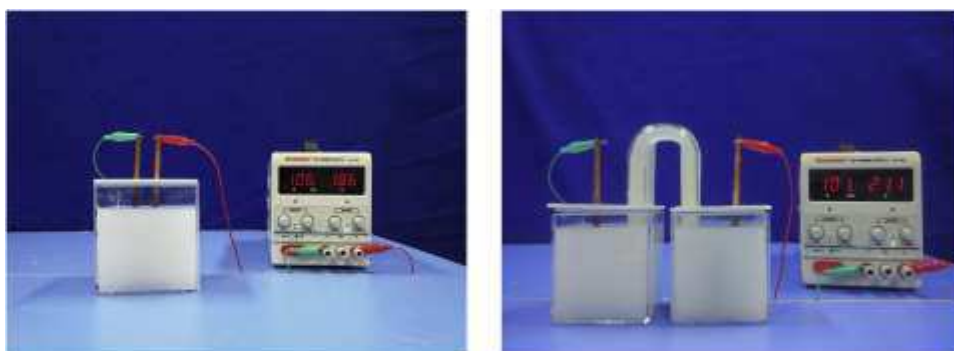
Os parâmetros investigados foram: o pH da emulsão sintética, a densidade de corrente elétrica, a concentração de óleo, o espaçamento entre os eletrodos e a concentração de eletrólito, sobre a eficiência na remoção de DQO. Segundo os autores, os dois primeiros parâmetros foram os mais impactantes para a remoção de DQO, atingindo até 100% de remoção em algumas condições.

Para determinar as condições ótimas em que a eletrocoagulação deveria operar, dois modelos diferentes foram desenvolvidos: um polinomial, usando Algoritmo Genético para otimizar seus coeficientes, e um de Rede Neural Artificial, que usou as variáveis de entrada para prever a quantidade de óleo removido, sendo o segundo o mais adequado para prever a remoção de DQO e otimizar as condições operacionais. Pelas superfícies geradas mostrou-se que quando o processo é realizado com um pH inferior a 9 não há necessidade de se aplicar uma densidade de corrente superior a 4 mAcm^{-2} para remover todo o óleo.

Outro trabalho recente que buscou comparar os efeitos dos processos de eletrofloculação, coagulação química e do ânodo na eletrofloculação (AEF) foi proposto por (CHEN et al., 2020). Para isso, os autores produziram uma emulsão sintética a base de: água, dodecil benzeno sulfonato de sódio (emulsificante), óleo diesel e poliacrilamida aniônica, cuja mistura foi denominada *Polymer-Flooding Sewage* (PFS).

Os experimentos foram realizados em dois reatores de EF construídos de vidro quartzo, conforme apresentados nas (Figura II - 1, a) e (Figura II - 1, b). O reator maior (Figura 10 a) com as dimensões (100mm x 90mm x 110mm) foi usado para investigar o efeito geral do tratamento somente por EF, enquanto que o menor (Figura 10.b) com dimensões (80mm x 70mm x 90mm) foi utilizado para comparar os desempenhos da EF, CQ e AEF.

Figura II - 1: a) reator para estudo da EF e b) reator para estudo isolado do ânodo na EF.



a. reator para EF.

b. reator para AEF.

Fonte: CHEN et al., (2020).

A célula eletroquímica era formada por um cátodo de grafite e um ânodo de alumínio com dimensões (50mm x 50 mm x 3mm), os quais foram conectados a uma fonte de corrente contínua (CC). O reator da (Figura II - 1, b) era dividido em duas câmaras, contendo respectivamente o ânodo de alumínio e o cátodo de grafite, as quais se conectavam através de uma ponte salina e cujo objetivo foi estudar o efeito da coagulação e da flotação separadamente.

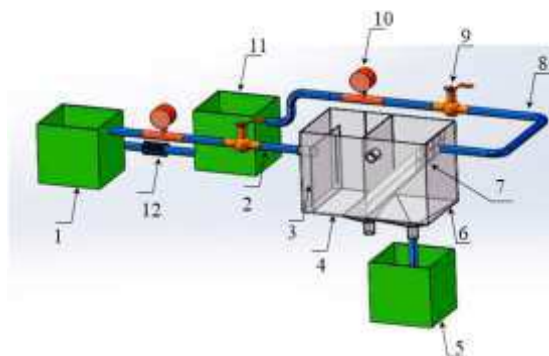
Como variáveis manipuláveis foram estudados os efeitos da densidade de corrente elétrica e do tempo de tratamento sobre a eficiência da remoção de óleo, o pH final e os espectros de absorção ao longo do tempo. Os melhores resultados para a remoção de óleo foram obtidos para uma densidade de corrente de 4 mAcm^{-2} em um tempo de 120 min de experimento.

As remoções de óleo foram de aproximadamente 95,2%, 80%; 59,52% e 13,5% para EF, AEF, CC e flotação, respectivamente. O pH da emulsão sintética foi fixado no valor 7 para

todos os ensaios. Após os experimentos, decresceu e estabilizou-se em 4 após os tratamentos por AEF e CC, enquanto que para o processo de EF o pH final do efluente elevou-se para aproximadamente 10. Já a análise por espectrofotometria de absorção do esgoto tratados por EF, AEF e CC mostrou que ocorreram reduções significativas dos espectros aos 20 min, 40 min e 100 min, indicando que os três métodos apresentaram bom efeito para a remoção do óleo e do polímero.

Chen et al., (2019) propuseram outro trabalho para a o tratamento da água oleosa denominada de *Polymer-Flooding Sewage* (PFS), usando a técnica da eletrofloculação associada a uma unidade de sedimentação. Para isso, os autores desenvolveram um sistema contínuo e integrado, conforme apresentado na Figura II - 2.

Figura II - 2: Diagrama esquemático do sistema de EF. 1-Tanque de pré-tratamento, 2 - tubo de entrada, 3 - placa divisória, 4 - zona reacional, 5 - tanque para lodo, 6 - zona de sedimentação, 7- placas inclinadas, 8 - tubo de saída, 9 - válvula, 10 - medido.



Fonte: CHEN et al., (2019).

O sistema continha um reator de acrílico com volume de 10,8 L, cuja seção reacional continha uma célula eletroquímica composta por seis eletrodos de alumínio, com as dimensões de (130 × 105 × 2 mm) e cujo espaçamento entre eles era de 1,8 cm. Interligado ao reator continha a zona de sedimentação, onde placas com inclinação de 45° foram instaladas visando melhorar a eficiência de remoção dos poluentes.

As variáveis manipuladas nesse sistema foram: a densidade de corrente elétrica, a vazão de alimentação e o ângulo de inclinação dos eletrodos. Essas variáveis foram investigadas estatisticamente sobre o efeito na remoção de óleo e no consumo energético.

Os resultados mostraram que o sistema integrado foi muito eficiente no tratamento da água residuária oleosa, removendo até 97% do óleo, ao atingir o estágio estacionário. Tais

resultados foram alcançados quando se operou o sistema a uma vazão de entrada de 5,5 L.h⁻¹, uma densidade de corrente de 18,9 mAcm⁻² e um ângulo de inclinação dos eletrodos de 80°. Isso resultou em um consumo energético de 3,5 kWhm⁻³. Além disso, a análise da ANOVA mostrou que tanto a densidade de corrente quanto a vazão de entrada do reator têm um grande impacto sobre as variáveis respostas, em comparação com o ângulo de inclinação dos eletrodos cujo impacto foi menor.

Priya & Jeyanthi (2019) investigaram a remoção de DQO e óleos e graxas do efluente da água de lavagem de automóveis pela técnica de eletrofloculação. Esse estudo foi realizado em um reator batelada, em escala laboratorial, cujo estudo baseou-se na análise do desempenho do processo de EF em que se variou: a posição de eletrodos de sacrifício (Al, Fe, St e Cu) em (10 cm, 5 cm e 2,5 cm) respectivamente, a densidade de corrente (5 Am⁻² a 30 Am⁻²), o tempo de reação (10 min a 60 min) e o pH da água residuária (4 a 10). Além disso, foram realizados a combinação da EF com: aeração, adição de citosfera modificada com quitosana e adição de polieletrólitos de Alúmen e PAC.

O estudo da combinação das variáveis de entrada mostrou que o maior percentual de remoção de DQO, óleos e graxas e turbidez foram de 95,1%, 92,5% e 99%, respectivamente, para um ânodo de Cu e um cátodo de Al, um pH inicial igual a 6, uma distância de 5 cm entre os eletrodos, para uma densidade de corrente de 25 Am⁻² e um tempo de reacional de 40 min. O consumo do ânodo e a energia elétrica calculada para as condições otimizadas foram de 0,0296 gL⁻¹ e 0,2859 kWhm⁻³.

A aeração associada à EF, para um efluente com pH natural igual a 6,5 e eletrodos de Cu/Al removeu 95,7% e 92,8%, de DQO e óleos e graxas, respectivamente. Foi mostrado que a aeração em EF aumenta a eficiência de remoção de contaminantes do efluente de água de lavagem de automóveis. A associação da EF com a adição de 2 gL⁻¹ de citosfera modificada levou 30 min para remover 95% de DQO, num pH natural e sem aeração. Em contrapartida, a EF isolada removeu 91% de DQO da água de lavagem de automóveis. Da mesma forma, a adição de alúmen e PAC com processo de EF removeu 65% e 80% de DQO, respectivamente, em 10 min de experimento, para uma densidade de corrente de 100 Am⁻², mostrando que a adição de CQ na EF reduziu o tempo reacional, comparado com a EF isolada.

Shamaei et al., (2018) realizaram um estudo do processo híbrido de EF-CQ para o tratamento da água residuária oleosa que retorna do reservatório de betume ou óleo pesado da refinaria de petróleo, derivada de um processo conhecido por *steam assisted gravity drainage*

(SAGD). O estudo foi conduzido num reator batelada de vidro com capacidade para 2 L de efluente.

A célula eletroquímica foi formada por dois cátodos e dois ânodos, montados em paralelo e com espaçamento fixo de 16 mm entre os eletrodos. As dimensões destes foram de (80 x 50 x 2 mm) e (80 x 50 x 3 mm) respectivamente, com área total efetiva de 18,73 cm². Foram montadas três configurações de eletrodos, entre elas: paralelo monopolar, arranjo monopolar serial e bipolar, as quais foram testadas nos experimentos.

Como variáveis de projeto foram investigados o material anódico, o pH inicial da solução, temperatura (°C), concentração de coagulante (mgL⁻¹), configuração de eletrodo, corrente aplicada (A), taxa de mistura (rpm) e tempo de tratamento (min). A análise de variância (ANOVA) foi realizada para investigar o efeito desses parâmetros sobre a variável, remoção de carbono total (TOC). Para a realização dos experimentos, uma matriz com dezoito experimentos foi gerada, combinando-se os parâmetros investigados, dos quais pode-se destacar: o coagulante cloreto de alumínio (AlCl₃), cujas concentrações foram (0, 100 e 200 mgL⁻¹) e as densidades de corrente elétrica que foram (0,006; 0,018 e 0,030 Acm⁻²).

A análise estatística mostrou que todos os parâmetros, exceto o arranjo de eletrodo teve um efeito significativo na eficiência de remoção por EF-CQ, e que entre estes parâmetros, a concentração de coagulante e o tempo de tratamento foram os que tiveram maior contribuição na remoção de TOC, com 40% e 26%, respectivamente.

A condição ideal para a maior eficiência de remoção de TOC (39,8%) foi obtida aplicando-se 0,34A ao eletrodo de Al em uma configuração bipolar, quando o pH, a temperatura, a concentração de coagulante, a taxa de mistura e o tempo de reação foram ajustados para 8, 60°C, 200 mgL⁻¹, 700 rpm e 90 min, respectivamente.

Cañizares et al., (2008) estudaram a desestabilização de emulsões óleo-água a partir da adição de coagulantes químicos e usando o processo de eletrofloculação. Para isso, prepararam uma emulsão sintética, misturando óleo lubrificante e óleo solúvel na proporção de 50:50 (g/g), com água.

Os experimentos foram realizados em um único reator, que operou a fluxo contínuo e com recirculação. Os coagulantes químicos utilizados foram cloreto de alumínio AlCl₃ e sulfato de alumínio Al₂(SO₄)₃, já o processo de EF foi realizado com uma célula composta por dois eletrodos quadrados, com 10 cm de lado e composição de metal alumínio.

Os autores observaram que para a mesma concentração de alumínio lançada no meio reacional, o processo coagulação química apresentou remoções de DQO em torno de 90%,

enquanto que o processo de EF removeu aproximadamente 80% da DQO. Entre os coagulantes utilizados, o AlCl_3 apresentou melhor rendimento na remoção de DQO do que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Além disso, os autores deduziram a partir dos experimentos, que a eficiência dos processos não depende da tecnologia de dosagem, mas da concentração total de alumínio e do pH do meio.

Ammar et al., (2019) desenvolveram um sistema combinado de eletrofloculação-flotação para o tratamento de água oleosa de uma refinaria de petróleo. O sistema consistiu em um reator batelada, cilíndrico, com capacidade de trabalho para 2 L de efluente, cuja célula eletroquímica era composta por duas placas de alumínio, com 8 cm de largura e 20 cm de comprimento, as quais foram interligadas a uma fonte CC. Uma tubulação para a entrada de ar, alimentada por um compressor e localizada na parte inferior do reator, foi utilizada para se realizar a flotação.

Como variáveis de manipuláveis, os autores estudaram a densidade de corrente (1,8 a 18,5 mAcm^{-2}), o tempo de tratamento (5 a 80 min), a vazão de ar (0,2 a 2 Lmin^{-1}) e o pH inicial (4 a 12). Para avaliar o desempenho do sistema, dentre as variáveis medidas, as mais importantes foram remoção de DQO, de óleos e graxas, sólidos totais, turbidez e o consumo energético.

A partir da realização dos ensaios, os autores puderam observar que a remoção de DQO aumentou de 89% para 93,4%, quando a vazão de ar variou de (0 a 2 Lmin^{-1}), entretanto, foi alertado que é necessário precaver-se quando se eleva a vazão de ar demasiadamente, pois tal processo pode quebrar os flocos gerados na coagulação tornando-a ineficiente.

O melhor resultado foi alcançado para uma densidade de corrente de 11,3 mAcm^{-2} , um pH inicial de 6,8, para uma vazão de ar de 0,8 LPM e um tempo de 30 min, resultando nas remoções de 93,1%, 99,4%, 90% e 92%, de DQO, óleos e graxas, sólidos totais e turbidez respectivamente. Isso culminou em um consumo energético de 1 kWh/g DQO removido para 30 min de experimento.

El-Naas et al., (2014) avaliou o desempenho de uma célula EF integrada com um biorreator e uma coluna de adsorção empacotada, para tratar águas residuárias altamente contaminadas, oriundas da refinaria de petróleo. As unidades foram avaliadas individualmente e como combinações, com diferentes arranjos e diferentes condições operacionais, para tratar águas residuárias de refinaria com níveis variados de contaminantes.

A unidade de EF foi considerada eficaz como uma etapa de pré-tratamento para reduzir as grandes concentrações de DQO e sólidos totais, e para minimizar a carga poluidora que chega no biorreator e na coluna de adsorção. Nas melhores condições de operação do arranjo, o

processo foi capaz de reduzir a concentração de DQO, fenol e cresóis em 97%, 100% e 100%, respectivamente. Segundo os autores, o processo foi considerado altamente competitivo em comparação com outros sistemas combinados, que são utilizados para o tratamento de águas residuárias industriais ou de refinaria, que exigem amplas condições de operação.

El-Naas et al., (2014) ainda ampliaram seus estudos e transformaram as unidades de escala de bancada em uma planta em escala piloto com uma capacidade para operar com $1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Isso mostra a que a EF é uma técnica que pode ser melhor estudada para ser utilizada com outras técnicas tradicionais de tratamento de efluentes, visando melhor eficiência de processo, menos etapas de tratamento, menos mão de obra e, conseqüentemente, menos custos.

Chavalparit & Ongwandee (2009) foram os autores que impulsionaram, nas duas últimas décadas, um maior interesse e por conseguinte, o desenvolvimento de um maior número de trabalhos sobre eletrofloculação. Os autores otimizaram, via superfícies de respostas, o processo de tratamento da água residuária do biodiesel por eletrofloculação.

Os experimentos foram conduzidos em um reator eletroquímico de 1,2 L, em batelada, cuja célula eletroquímica foi montada com um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite, dispostos paralelamente e separados por uma distância de 1,5 cm. A área reacional total foi de $10,5 \times 5 \text{ cm}^2$. Os experimentos foram conduzidos com base em um planejamento experimental Box-Behnker, cujas variáveis de entrada foram: o pH inicial, a voltagem e o tempo reacional. Já as variáveis respostas foram: o pH final, a DQO, a óleos e graxas e os sólidos solúveis.

Os gráficos de superfície de resposta indicaram remoção máxima de 55,01% para DQO; 97,77% para O&G e 97,45% para sólidos solúveis. Essas remoções foram obtidas para um pH inicial de 6,06, uma tensão aplicada de 18,2 V e um tempo de reação de 23,54min, culminando em um consumo energético de $5,57 \text{ kWhm}^{-3}$, caracterizando o ponto ótimo do sistema.

Meneses et al., (2012) também realizaram o tratamento da água residuária do biodiesel usando a eletrofloculação. Esta água foi obtida da lavagem e purificação do biodiesel, sintetizado via rota metílica e com catalisador homogêneo resultando, portanto, em uma água com elevada alcalinidade.

Os experimentos foram realizados em um reator batelada de 0,5 L contendo uma célula eletroquímica com eletrodos de alumínio, cujas dimensões foram (10 x 5 x 1 mm), a qual foi conectada a uma fonte CC. Nesse sistema, os autores estudaram a influência do tempo de tratamento, o pH inicial e o espaçamento entre os eletrodos, sobre as variáveis respostas, que foram o pH final, a remoção de sólidos totais e a remoção de óleos e graxas. O pH inicial variou

entre (2,5 e 7,92), o espaçamento entre os eletrodos de (4 a 8 mm), o tempo de tratamento de (20 e 60 min) e voltagem aplicada variando entre (3,5 a 4,8 volts).

Os melhores resultados mostraram uma remoção de 85,3% de sólidos totais para um pH inicial de 7,92, uma voltagem de 3,6 V, um espaçamento de 4 mm e um tempo de 20 min de tratamento. Já a remoção de óleos e graxas foi de 99,23%, para um pH inicial de (5,25), uma voltagem de 3,5 Volts, um espaçamento de 6 mm e um tempo de tratamento de 40 min. Isso culminou nos consumos de energia de 0,65 kWhm⁻³ e 2,33 kWhm⁻³, respectivamente. Além disso, os autores observaram que para esses dois experimentos o pH elevou-se para 8,5 e 10,2 respectivamente.

Leite (2009) desenvolveu um estudo em um reator eletroquímico “air lift”, em escala semipiloto, para o tratamento de emulsões óleo-água geradas na indústria do petróleo, usando o processo de eletroflotação. Para isso, os seguintes temas foram investigados: geração, caracterização e comportamento de bolhas de H₂ e Cl₂; transferência de massa e modelagem do reator; e desempenho do reator e do processo de eletroflotação no tratamento de emulsões óleo-água sintética e real.

Um reator com um volume de 78 L foi desenvolvido e inserido num sistema contínuo contendo: um tanque de alimentação com capacidade para 50 L de efluente, uma bomba centrífuga para alimentação do reator, rotâmetro para medição da vazão e válvulas para controle da vazão de alimentação e da saída do reator. A célula eletroquímica foi formada por cátodos constituídos de aço inox 316 e ânodos estáveis de placa expandida (DSA). Esta foi ligada a uma fonte estabilizada de tensão para o fornecimento de energia ao reator.

As variáveis estudadas no processo foram a densidade de corrente elétrica, concentração de cloreto de sódio, a vazão volumétrica de alimentação e a altura de alimentação. Já como variável resposta, avaliou-se a remoção de óleos e graxas.

A remoção de óleos e graxas para a emulsão sintética foi afetada principalmente pela densidade de corrente elétrica e pela concentração de NaCl do meio, cuja remoção variou de 55,8% a 90,91%, resultando num consumo energético que variou de 0,5185 a 1,5678 kWhm⁻³. Já para a emulsão real, a taxa de remoção variou entre 76,92 a 86,96%, resultando num consumo energético entre 0,4194 a 2,4138 kWhm⁻³. A análise estatística realizada por Leite (2009), mostrou que a cinética de remoção de óleos e graxas foi melhor ajustada por um modelo de segunda ordem.

Fernandes (2016) desenvolveu um reator eletroquímico subdividido em duas câmaras e o integrou a um sistema de fluxo contínuo, visando o tratamento de uma água residuária

sintética similar a obtida da purificação do biodiesel. O reator continha um volume total de 1,034 L, onde foi inserida uma célula eletroquímica composta por quatro eletrodos de alumínio com dimensões (10 x 6,4 x 0,1 cm), a qual foi interligada a uma fonte de corrente contínua (CC).

Como variáveis de projeto, foram investigados o efeito do tempo de residência do reator (17,66; 22,08 e 29,43 min), o pH inicial do efluente (8; 9,5 e 11) e a voltagem (3,6; 4, e 6 volts), sobre os parâmetros de resposta: pH final, DQO, óleos e graxas, e turbidez. Estes foram estudados com base em um planejamento estatístico usando a metodologia ANOVA.

Os resultados foram obtidos para um tempo máximo de 40 min de experimento, sendo que a cada intervalo de 5 min uma alíquota era analisada para se avaliar o efeito do tratamento. Isso permitiu representar o comportamento cinético das variáveis respostas e verificar que as melhores remoções de óleos e graxas, turbidez e DQO foram 89,3%, 94,21% e 51,2%, respectivamente.

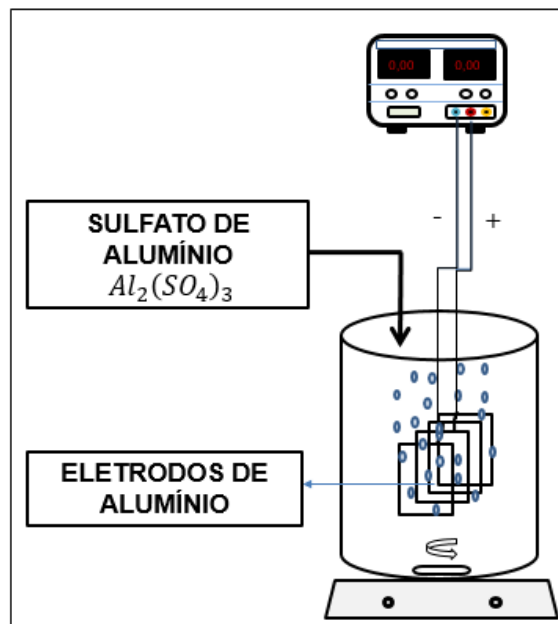
A análise das superfícies de resposta mostrou que a melhor performance do sistema foi obtida quando utilizou-se um pH inicial igual a 8, um tempo de residência de 29,43 min e uma voltagem de 6 volts, resultando nas remoções supra citadas para o efluente tratado, além de um pH final próximo de 7 e um consumo energético de aproximadamente $4,8 \text{ kWm}^{-3}$.

O reator eletroquímico proposto por Fernandes (2016) tinha como principal característica inovadora uma abertura, que dividia o volume do reator em dois compartimentos. O primeiro onde estava situada a célula eletroquímica e o segundo onde estava localizada a tubulação para a retirada de efluente tratado. A divisão visava minimizar o efeito da contaminação secundária do efluente, devido ao rompimento das bolhas de ar.

O sistema apresentou satisfatórias remoções de turbidez e óleos e graxas, mas uma baixa remoção de DQO. Esta última, decorrente às características do efluente do biodiesel, que possui grande quantidade de matéria orgânica dissolvida. Diante do estudo realizado e dos resultados encontrados, percebeu-se a necessidade de um estudo complementar sobre este sistema, buscando melhor analisar alguns outros quesitos, por exemplo: I-verificação da eficiência da remoção de contaminantes para outro tipo de água residuária oleosa, II-análise mais detalhada do comportamento cinético das variáveis respostas, III-análise da contribuição dada ao tratamento ao se seccionar o reator em duas câmaras, IV-verificação da performance reator ao integrá-lo a outra(s) técnica(s) de tratamento de efluente(s), entre outros. Portanto, este trabalho foi utilizado como referência para o desenvolvimento da pesquisa.

CAPÍTULO III

TRATAMENTO DE UMA ÁGUA RESIDUÁRIA OLEOSA SINTÉTICA POR ELETROFLOCULAÇÃO E/OU COAGULAÇÃO QUÍMICA: UM ESTUDO COMPARATIVO



“Mire na lua. Mesmo que você erre, cairá entre as estrelas.”

1 INTRODUÇÃO

O objetivo desse capítulo foi analisar em sistema batelada, o desempenho dos processos de eletrofloculação, coagulação química e a associação entre a coagulação química com eletrofloculação no tratamento de uma água residuária oleosa sintética.

A tecnologia da CQ há muito tempo é considerada uma realidade no tratamento de efluentes em escala industrial. Já EF ainda busca este espaço, apesar de existirem muitos trabalhos desenvolvidos em escala laboratorial e alguns, em escala piloto (KHOUFI et al., 2006; HUANG et al., 2013; EL-ASHTOUKHY e FOUAD, 2014). Assim, buscou-se estudar as duas tecnologias individualmente e de forma associada, analisando a eficiência destas no tratamento de um efluente oleoso sintético.

O estudo foi baseado na relação mássica de coagulantes gerados nos processos de EF e CQ. Para isso, calculou-se a massa do $\text{Al}(\text{OH})_3$ equivalente, que pode ser produzida tanto *in situ* (eletrofloculação) quanto por *ex situ* (coagulação química), usando nesta última, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O cálculo das massas de coagulantes foi efetuado à partir do ponto ótimo de operação do sistema de eletrofloculação projetado por (FERNANDES, 2016), para o tratamento de uma água oleosa resultante da purificação do biodiesel.

A análise das duas tecnologias estudadas individualmente e, de forma associada, permitirá observar as principais diferenças, particularidades e a capacidade de integração entre ambas as técnicas. A partir daí, será traçado um comparativo quanto à eficiência de tratamento, assim como a previsão do custo operacional quando aplicadas ao tratamento da água residuária oleosa.

Portanto, este trabalho, somado aos estudos recentes sobre o prolongamento da vida útil dos eletrodos sacrificiais, da utilização de energias renováveis para a alimentação de sistemas eletroquímicos, da integração desta tecnologia aos processos de separação já existentes, poderão gerar um impacto positivo quanto ao uso da eletrofloculação em processos industriais de tratamento de efluentes.

A escolha de uma água residuária oleosa, para este estudo, foi pautada na grande dificuldade em se tratar este tipo de efluente, no grau de poluição que causa ao ser lançado diretamente no corpo hídrico e pelo grande volume de efluentes oleosos que é produzido pela população atual.

2 METODOLOGIA

2.1 Determinação das massas de Al^{3+}

O cálculo das massas de Al^{3+} geradas tanto por eletrofloculação como por coagulação química, partiu da análise preliminar do ponto ótimo do sistema eletrofloculação proposto por FERNANDES (2016), cujos valores foram apresentados na Tabela III-1.

Tabela III-1: Variáveis de entrada para o sistema de EF.

Variável	Valor	Unidade
I_m	1,45	A
t	2400	s
m_t	0,3244	g
m	0,3143	g
v_0	0,0300	L.min ⁻¹

Fonte: Fernandes (2016).

Sendo (I_m) a corrente média; (t) o tempo de eletrólise; (m_t) a massa teórica de Al; (m) a massa real de Al; e (v_0) a vazão volumétrica na entrada do reator.

A massa de alumínio teórica foi calculada com base na (Eq.6, Capítulo I), para a Lei de Faraday. Sabendo que os eletrodos são compostos por placas de alumínio (Liga-8000), cuja composição é de 96,899 %, calculou-se a massa real (m) do metal para uma corrente média de processo igual a 1,45A e um tempo de 40 min (2400s).

Esse valor foi usado como padrão (100%) para o cálculo da massa de $Al(OH)_3$ (Tabela III-2), uma vez que o hidróxido de alumínio é praticamente insolúvel para um pH entre 6 e 8 (Ammar et al., 2019) e cuja solubilidade a 25°C é $1,0 \times 10^{-33}$ (ATKINS & JONES, 2006). Portanto, conforme a reação (1), nessa faixa de pH, praticamente todo o Al^{3+} converte-se em coagulante amorfo.



A partir da massa inicial de hidróxido de alumínio (0,90863g), estimou-se as demais massas do composto, reduzindo-a em 25% para cada valor encontrado, para o intervalo (100%

- 0 %). Com isso, calculou-se as respectivas massas de Al(s) e, conseqüentemente, os valores das correntes de eletrólise, conforme apresentados na Tabela III-2.

Para estimar a quantidade de sulfato de alumínio - $Al_2(SO_4)_3$ a ser adicionada no processo, calculou-se o número de mols de $Al(OH)_3$ para uma corrente de 1,45 A, que foi 0,01165 mol. Daí, adotou-se uma mesma razão molar (n° mol de $Al(OH)_3$ produzido por EF: n° de mol de $Al_2(SO_4)_3$ a ser adicionado no sistema), encontrando-se 7,76g para o sulfato de alumínio hidratado - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Com isso, observa-se pelas reações (2) e (3), que a quantidade de coagulante formado na coagulação química é praticamente o dobro da formada na eletrofloculação. Essa relação foi proposital, na tentativa de equilibrar os dois processos, uma vez que a EF é teoricamente favorecida pela flotação.



Na Tabela III-2 são apresentados os dados utilizados para os experimentos com eletrofloculação e/ou coagulação química, com destaque para as os dados da corrente (I) aplicadas na EF e da massa de Sulfato de Alumínio Hidratado calculada para a coagulação química.

Tabela III-2: Dados obtidos para os experimentos com eletrofloculação e coagulação química.

Experimento	Eletrofloculação			Coagulação Química		
	%	(g)	I (A)	%	(g)	(g)
Nº	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$	Corrente	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al(OH)_3$
1	100	0,9086	1,45	0	0	0
2	75	0,6814	1,09	25	1,94	0,4543
3	50	0,4542	0,72	50	3,88	0,9086
4	25	0,2270	0,36	75	5,82	1,3 63
5	0	0	0	100	7,76	1,8172

Portanto, de acordo com a organização dos dados foram projetados cinco experimentos, sendo cada um destes realizado em triplicata.

2.2 Obtenção da água residuária oleosa sintética

A preparação da água residuária oleosa foi realizada em um tanque de polietileno com capacidade para 50 L de efluente, cuja composição foi ajustada com base nas concentrações encontradas por Chavalparit and Ongwande (2009) para a água residuária da purificação do biodiesel. Para este trabalho, utilizou-se óleo vegetal de soja (*Liza*), Cloreto de Sódio (NaCl) puro e água de abastecimento local, que apresentava os seguintes parâmetros físico-químicos: condutividade 217 uScm^{-1} , pH igual a 6,6 e turbidez de 1,0 NTU. Na Tabela III-3 foram detalhadas as quantidades das substâncias utilizados na preparação da água residuária oleosa sintética.

Tabela III-3: Valores de óleo e NaCl usados na preparação da água oleosa sintética.

Parâmetros	Valores
Volume (L)	40
Concentração de óleo (g/L)	7,38
Massa de óleo (g)	295,2
Concentração de NaCl (g/L)	0,75
Massa de NaCl (g)	30

Após adicionar o óleo de soja e NaCl à água, a mistura foi submetida à agitação de 1100 rpm, através de um agitador programável (marca *QUIMIS*) por um período de 2h, tempo necessário para se verificar um aspecto uniforme da mistura. Em seguida, a agitação foi reduzida para 100 rpm, permanecendo assim por todo o experimento. Na Figura III-1 é apresentado o sistema da produção da água oleosa sintética.

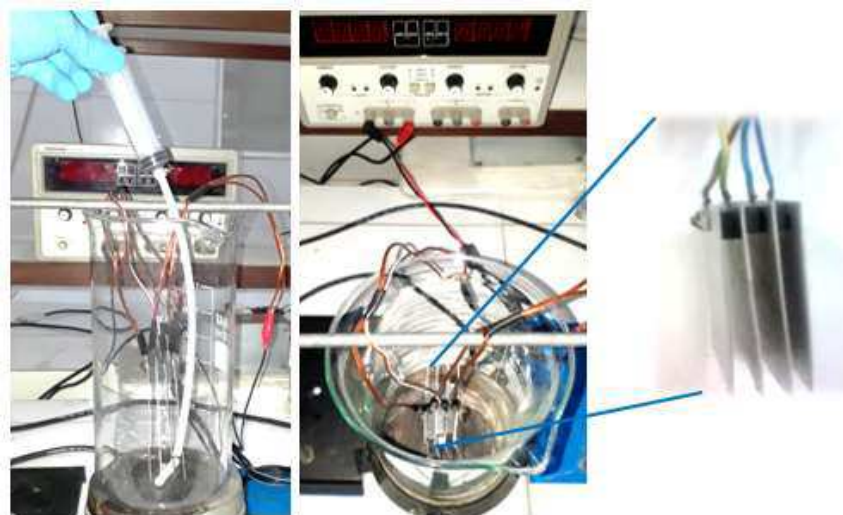
Figura III-1: Tanque de preparação da água residuária sob agitação mecânica.



2.3 O reator de eletrofloculação e/ou coagulação química

O sistema reacional consistiu em um tanque circular com capacidade para 2L de efluente, acoplado sobre um sistema de agitação magnética, conforme apresentado na Figura III- 2.

Figura III- 2: Sistema de eletrofloculação e/ou coagulação química e os eletrodos de alumínio.



A célula eletrolítica situada a 2,0 cm do fundo do reator foi composta por quatro eletrodos de alumínio, sendo que cada eletrodo apresentava espessura de 0,1 cm e área reacional de 128 cm². Foram distribuídos alternadamente, respeitando uma distância fixa de 0,5 cm entre ânodos e cátodos, conforme estudado por MENESES et al., (2012) e FERNANDES et al., (2015). Já a área efetiva reacional para toda a célula foi de 351 cm², descontadas as duas áreas externas dos eletrodos periféricos e a área ocupada pelos separadores isolantes. Os eletrodos foram interligados em série a uma fonte de corrente contínua (CC) da marca *Gwinstik*, modelo *Simply Reliable*. Para a realização dos experimentos usando apenas coagulação química, retirou-se a célula eletroquímica do reator, mantendo-o sobre o sistema de agitação. À esquerda da Figura III- 2 é mostrada uma seringa conectada a uma mangueira que foi utilizada para se retirar o efluente tratado, após a EF e/ou CQ, evitando assim a quebra dos flocos e a contaminação secundária do efluente.

2.4 O sistema de filtração

A etapa de filtração foi realizada após o processo de eletrofloculação e/ou coagulação química. O sistema foi montado com uma bomba de vácuo (marca *Marconi*, modelo *MA – 058*), um kitassato de 2,0 L e um funil de porcelana contendo o papel filtro qualitativo, conforme apresentado na Figura III-3. Após esta etapa, o filtrado foi caracterizado e armazenado, enquanto o lodo foi enviado para a etapa de secagem em estufa a 105 °C e, posteriormente, quantificado junto ao lodo da etapa EF e/ou CQ.

Figura III-3: Sistema de filtração a vácuo utilizado na etapa de filtração.



2.5 Parâmetros do sistema

Como variável manipulada, foi investigada a porcentagem mássica (%) de $\text{Al}(\text{OH})_3$ inserida no sistema, que foi controlada pela corrente elétrica (I) na EF e pela massa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ adicionada na CQ, conforme os valores discriminados na Tabela III-1.

Como variáveis respostas foram analisadas o pH final, as concentrações de óleos e graxas (O&G), a DQO, sólidos totais (ST), turbidez, as massas de lodo geradas na filtração e na (EF e/ou CQ) e, o custo de operação (CO) do sistema. Sendo as variáveis O&G, DQO, turbidez e ST analisadas como eficiência de remoção (%), calculados à partir da Eq.(1), citada por (FEI LIUA et al., 2019).

$$(\%) = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração medida no tempo $t_0 = 0$ min e C_F a concentração da variável analisada no tempo t_F diferente de zero.

2.6 Procedimento experimental

Os experimentos foram ajustados para um tempo médio de EF e/ou CQ de 40 min. Um volume de 1,2 L de água residuária oleosa com pH inicial 8,0 foi inserido no reator para cada ensaio.

Para os experimentos com 100% EF, a célula eletroquímica foi completamente imersa no efluente, ligou-se a agitação a 50 rpm e, em seguida, a fonte CC para uma corrente fixa de 1,45 A e para um potencial elétrico (U) variável. Para os experimentos com 100% CQ, pesou-se inicialmente 7,76g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ e a inseriu no reator com agitação inicial de 100 rpm, visando a desestabilização das partículas coloidais por um período de 3 min, quando então a agitação foi reduzida para 50 rpm nos 37 min finais, visando a floculação. Já nos experimentos simultâneos com EF e CQ, inseriu-se a massa de coagulante ao mesmo tempo em que foi acionada a fonte CC na amperagem do experimento, mantendo-se o reator sob agitação de 100 rpm nos 3 min iniciais e reduzindo-a para 50 rpm nos 37 min finais.

Após cessar a EF e/ou CQ, uma amostra de 0,02 L foi coletada para serem realizadas as análises físico-químicas. A coleta foi realizada com bastante cuidado para evitar a quebra dos flocos de lodo superficiais, utilizando-se para isso uma seringa adaptada a uma mangueira, para a sucção do efluente previamente tratado. Na sequência, fez-se a raspagem do lodo formado na EF e/ou CQ, o qual foi coletado e encaminhado para o processo de secagem em estufa a 105°C, por um período de 24h.

O efluente pré-tratado foi filtrado em papel filtro comum, utilizando um sistema a vácuo, mostrado na Figura III-3. O filtrado foi caracterizado quanto aos parâmetros físico-químicos, já o lodo, foi encaminhado ao processo de secagem, sendo posteriormente quantificado junto ao obtido da eletrofloculação e/ou coagulação química.

2.7 Técnicas analíticas

O pH foi medido com um pHmetro de bancada da marca *pH Meter*, modelo Instrutherm pH – 1900, com compensação automática de temperatura e faixa de leitura de 0,0 a 14 e precisão

de 0,01. A condutividade elétrica foi medida por leitura direta com um condutivímetro da marca *TECNOPON*, modelo mCA – 150, com faixa de medição entre 0,01 e 2000 μScm^{-1} e resolução de 0,1 μScm^{-1} . A turbidez foi medida com um turbidímetro marca *HACH*, modelo 2100P, com escala de 0,0 a 1000 NTU e precisão de 0,01 NTU. A concentração de sólidos totais (ST) foi determinada pelo método gravimétrico, utilizando uma estufa da marca *SOLAB*, modelo SL 102, com capacidade para 150 L e programação automática, cuja temperatura de secagem das amostras foi de $(105 \pm 2^\circ\text{C})$. As concentrações de óleos e graxas (O&G) e (DQO) foram determinadas com espectrofotômetro marca *Agilent Technologies*, modelo Cary 60 UV-vis, cujas concentrações reais foram calculadas usando as curvas de calibração para O&G a 263 nm e para DQO a 600 nm, previamente obtidas, conforme apresentadas no (Apêndice I; Figura I-1.1 e Figura I-1.2). Para a DQO foi realizada previamente a digestão das amostras em um bloco digestor *MARCONI DRY BLOCK MA4004*, na temperatura de 150°C , por um período de 2h. Já os óleos e graxas foram previamente separados por extração com hexano. Todas as análises seguiram as metodologias da *American Public Health Association (APHA, 2005)* e *GOBBI et al., (2018)*.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização da água residuária oleosa

A caracterização da água oleosa sintética foi realizada logo após a preparação, obtendo-se os valores apresentados na Tabela III-4. Conforme se observa, o pH da água foi de aproximadamente (8,0), valor este utilizado para todos os experimentos. Segundo Ammar et al., (2019), um pH levemente alcalino proporciona a formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolúvel, que nessas condições, leva a uma eficiente remoção de sólidos totais e DQO. A condutividade inicial chegou a $3270 \mu\text{Scm}^{-1}$, após a adição de $0,75 \text{ gL}^{-1}$, favorecendo a condução da corrente elétrica no meio. Já as concentrações de óleos e graxas e DQO atingiram concentrações elevadas, justificando o grau de poluição das águas residuárias oleosas.

Tabela III-4: Parâmetros físico-químicos para a água residuária oleosa sintética.

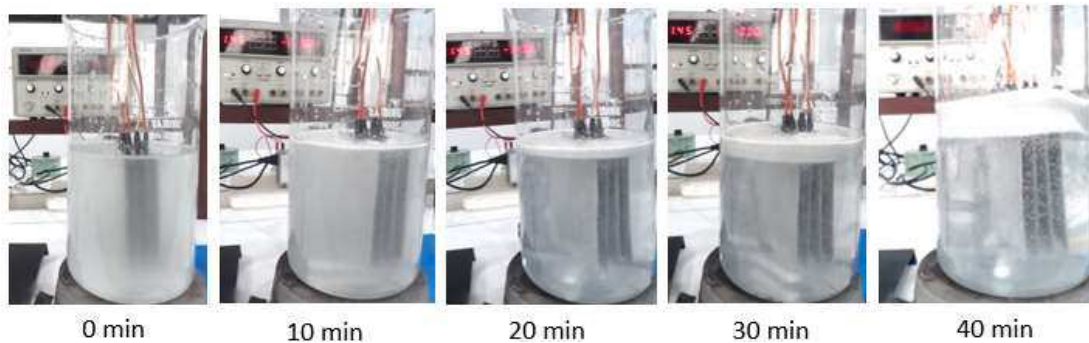
Parâmetros físico-químicos	Valores
pH	7,99
Condutividade (μScm^{-1})	3270
Turbidez (NTU)	261
O&G (mgL^{-1})	6690
DQO (mgL^{-1})	6982,5
Sólidos Totais (mgL^{-1})	4790

A concentração de sólidos totais da água de abastecimento local foi medida previamente, encontrando uma média de 836 mgL^{-1} . Este valor foi subtraído do valor total (5626 mgL^{-1}) encontrado para água residuária após a síntese, obtendo-se o valor da Tabela III-4. Este simboliza a concentração de ST adicionada à água, o qual necessita ser reduzido.

3.2 Análise qualitativa do tratamento por EF e/ou CQ

Os experimentos foram realizados de forma aleatória e em triplicata, de acordo com (MONTGOMERY et al., 2004), cujos valores de entrada foram fixados na Tabela III-2. Na Figura III-4 é mostrado o sistema experimental em funcionamento ao longo do tempo, quando se usou apenas eletrofloculação para uma corrente média de 1,45 A e potencial de aproximadamente 6,0 Volts.

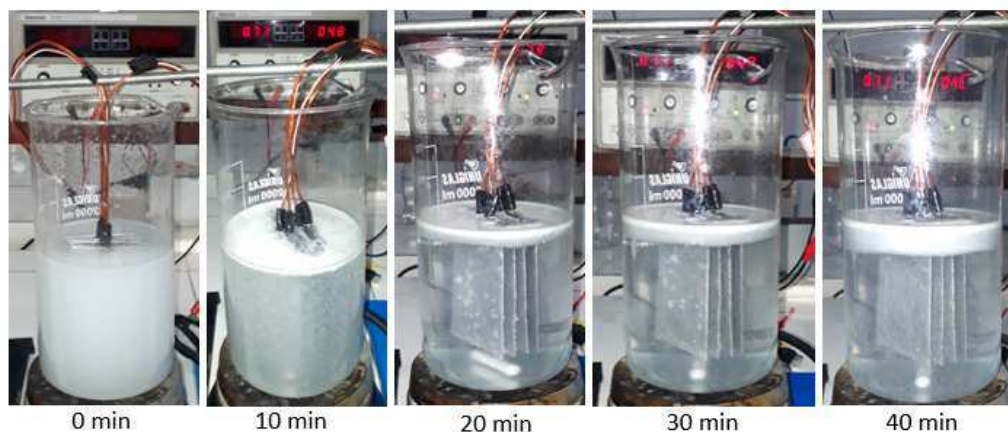
Figura III-4: Comportamento qualitativo do tratamento usando 100% de EF.



Observa-se que no instante inicial (*start up* do sistema), o efluente apresentava uma elevada turbidez, sendo essa reduzida gradativamente ao longo do tempo. Qualitativamente, observou-se que à medida que o efluente se tornava menos turvo, mais lodo se formava na superfície do reator, indicando que a eletrofloculação impulsionou a coagulação, a floculação e a flotação de maneira eficaz.

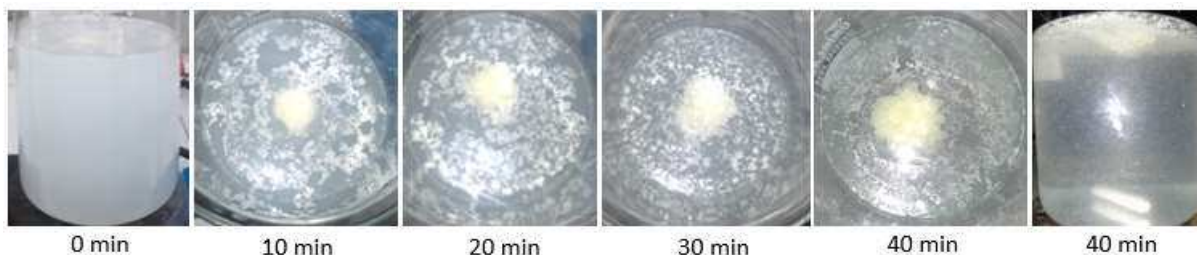
Na Figura III-5 é apresentado o tratamento da água residuária oleosa ao longo do tempo, para 50% EF e 50% CQ, usando 0,72A de corrente e uma massa de 3,88g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Figura III-5: Comportamento qualitativo do tratamento usando 50% de EF e 50% de CQ.



Na Figura III-6 é apresentada o comportamento do tratamento da água residuária oleosa usando apenas coagulação química, para uma massa de 7,76g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Figura III-6: Comportamento qualitativo do tratamento usando 100% de CQ.



Observa-se qualitativamente, que nos 10 min iniciais (3 min de coagulação e 7 min de floculação) já se formou lodo na superfície do reator. Após a etapa rápida, já se observa a formação de uma grande quantidade de flocos superficiais que se encontram fragmentados, mas que vão se floculando ao longo do tempo de tratamento. Ao atingir os 40 min de experimento, já se observa uma massa de lodo mais compacta (floculada) e um efluente bem clarificado, quando se compara com a água residuária inicial.

3.3 O efeito reacional e da filtração no tratamento da água oleosa

3.3.1 O pH final

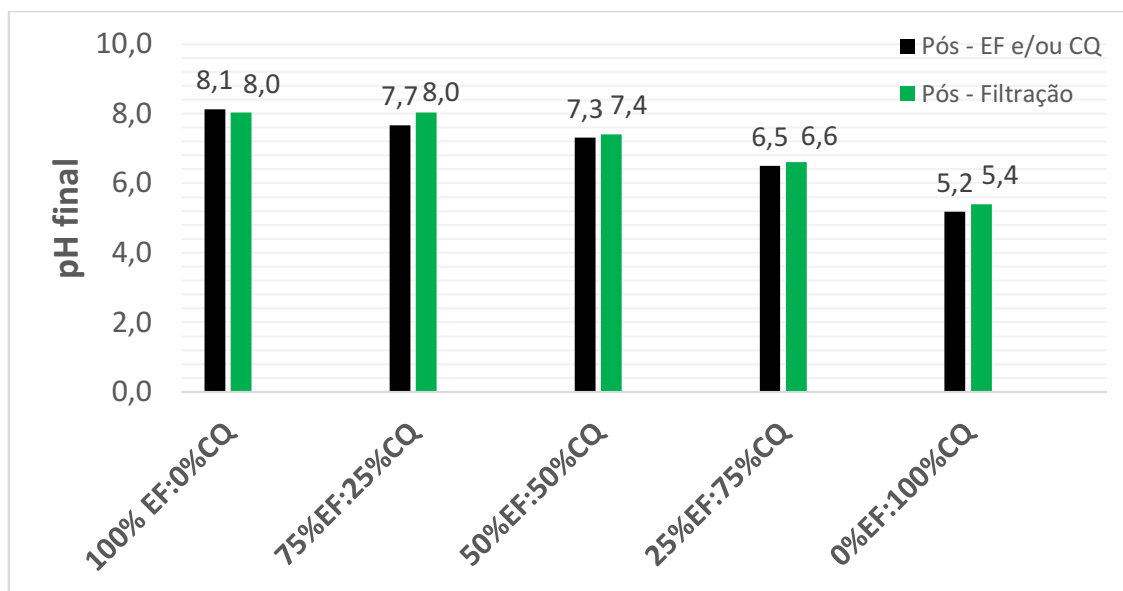
Na Figura III-7 é apresentado o pH final do efluente após os processos de EF e/ou CQ e após a filtração (Pós-Filtração). No geral, observa-se que o pH final se manteve próximo ao pH inicial (8,0), para os experimentos realizados com 100 e 75% de EF e, reduziu-se suavemente à medida que se elevou a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, atingindo um pH igual a (5,2), quando o experimento foi realizado com 100% de CQ.

Quando o experimento é realizado com 100% ou 75% de EF, os íons de Al^{3+} reagem com as hidroxilas (OH^-) do meio formando os compostos $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (SAUR et al., 1996; AMMAR et al., 2019). Entretanto, como há também hidrólise das moléculas de água, mais íons (OH^-) são liberados, contribuindo para a manutenção do pH final próximo ao pH inicial (8,0).

Por outro lado, à medida que se elevou a dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ no processo, houve a acidificação do meio, por se tratar de um sal ácido. Neste caso, além das hidroxilas terem reagido com os cátions de Al^{3+} , parte delas também foram consumidas pelos cátions hidrônio (H^+) do meio, reduzindo o pH final.

O pH do filtrado permaneceu praticamente igual ao do efluente tratado por EF e/ou CQ, mostrando que, com a filtração, não houve aumento ou redução de compostos de hidróxidos dissolvidos no meio.

Figura III-7: Gráfico do pH final do efluente em função do tratamento por EF e/ou CQ.



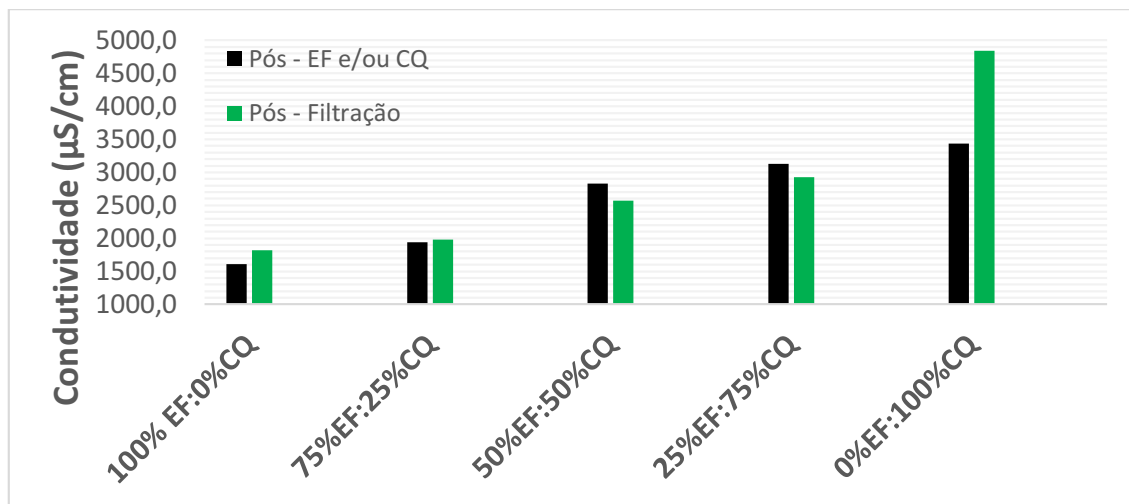
O teste da ANOVA foi realizado para os ensaios citados acima (Apêndice III; Tabela III-3.2) visando concluir se os pH's finais são ou não similares. Observou-se ao nível de significância de 5% que as médias são diferentes ($F_{\text{calculado}} = 6,981$ e $F_{\text{Tabelado}} = 5,14$). Pelo teste *t-student* verificou-se que os pares (8,13 e 7,66) ou (7,66 e 7,31) são iguais, enquanto as médias dos pH's (8,13 e 7,31) são diferentes para uma diferença mínima significativa de 0,5507. Ou seja, tratar a água oleosa com o pH (8,13) é diferente de tratá-la com o pH (7,31), pois, com o primeiro, há a maior possibilidade de formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ que é insolúvel e muito eficiente na remoção de contaminantes.

3.3.2 A condutividade

Na Figura III-8 é apresentada a condutividade final do efluente após o processo de EF e/ou CQ e após a filtração. Pelo gráfico abaixo, percebe-se que a condutividade aumenta à medida que se reduz a EF e se eleva a CQ, pois foi sendo inserido mais sal de alumínio no sistema ou seja, mais íons no meio. O efluente, tanto após a etapa reacional quanto após a

filtração apresentou condutividades aproximadas, com exceção do último experimento realizado apenas com coagulante químico, na qual a condutividade do filtrado foi $1400 \mu\text{Scm}^{-1}$ maior do que a do efluente após a CQ.

Figura III-8: Gráfico da condutividade do efluente em função do tratamento por EF e/ou CQ.



Segundo Liu et al., (2018) e Chen et al., (2020), os fenômenos experimentais das etapas de EF e CQ sugerem que os flocos produzidos durante o processo de EF são mais compactos e, portanto, não se quebram facilmente. Em contraste, os produzidos por reação separada, ou seja, com 100% de CQ têm tamanho grande, mas com uma baixa resistência ao cisalhamento.

Assim, a justificativa para a discrepância da condutividade do filtrado no ensaio com 100% de CQ foi devido à pressão negativa provocada pelo sistema de vácuo, que quebrou parte dos flocos formados, aumentando a quantidade de sulfatos e compostos de alumínio dissolvidos no efluente. Isso foi observado durante a etapa de filtração, quando se teve dificuldades em decorrência do entupimento dos poros do papel de filtro pelos pequenos flocos.

3.3.3 A remoção de turbidez

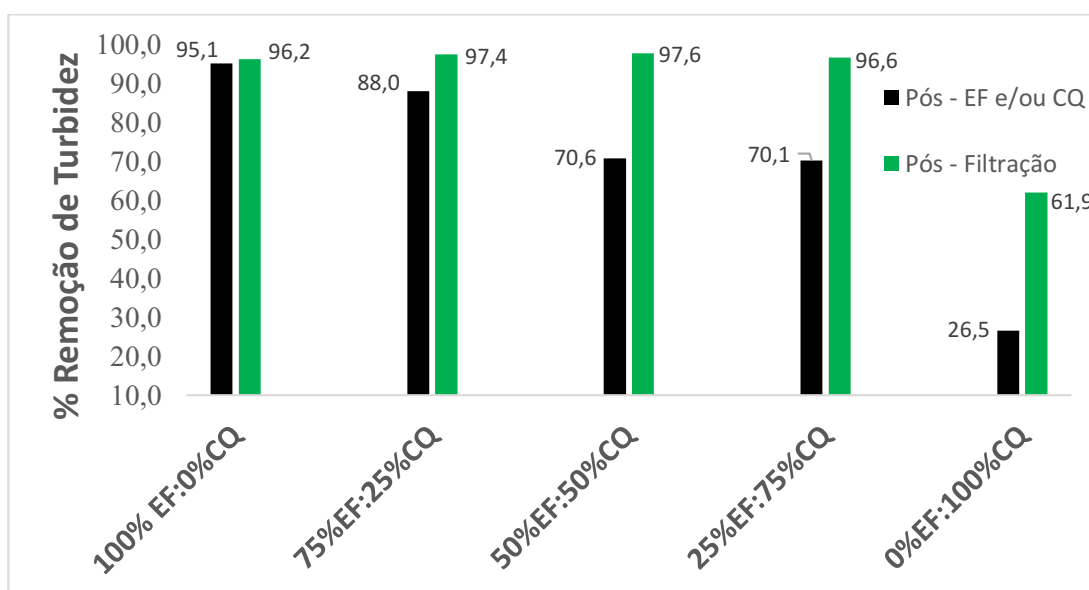
Na Figura III – 9 é apresentada a (%) da remoção da turbidez do efluente pós - (EF e/ou CQ) e após a etapa de filtração. As análises de turbidez do efluente mostraram que, após o processo reacional, a remoção diminuiu à medida que se reduziu a corrente elétrica aplicada no sistema, ou seja, com a redução da % EF. Os melhores resultados (95,1% e 88%) para a etapa reacional, foram encontrados nos experimentos com 100% e 75% EF. A remoção foi em torno

de 70% para os experimentos operados com 50% EF e 25% EF, atingindo o pior resultado (26,5% de remoção), quando se utilizou apenas CQ.

As densidades de correntes mais elevadas liberam mais íons de Al^{3+} e para um pH inicial próximo a 8,0 formam-se mais rapidamente o coagulante insolúvel $Al(OH)_{3(s)}$. Simultaneamente, o número de bolhas produzidas no cátodo gradualmente aumenta o efeito de transferência de massa no dispositivo, promovendo a rápida formação de flocos. Como a turbidez representa a concentração das partículas não dissolvidas no meio e, sabendo-se que a EF remove bem partículas não dissolvidas (LIU et al., 2019), o aumento gradual da corrente associado a um pH próximo a 8,0 durante todo o experimento, implicou nas maiores remoções daquela variável.

Quando os experimentos foram realizados com 100% CQ, observou-se uma maior turvação do meio, assim que adicionada a massa de coagulante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O(s)$, ou seja, com o aumento da concentração de sólidos dissolvidos, pode ter havido a formação de outros sais, como os de sulfato, visto que água do efluente foi oriunda do abastecimento local. Sais pouco solúveis dão aspecto ao meio elevando a turbidez. Como o pH do meio foi reduzido para 5,2 com a adição da massa de coagulante e como o processo é isento da geração de bolhas, dificultou-se ainda mais a remoção de turbidez.

Figura III-9: Gráfico da remoção de turbidez em função do tratamento por EF e/ou CQ.



A filtração promoveu uma melhora na turbidez para todos os ensaios, com remoção acima de 96% para todos os experimentos em que foram usados a EF. Apesar de se ter obtido

uma baixa remoção de turbidez, após a etapa reacional, para o experimento realizado com 100% de CQ, com a filtração, obteve-se um acréscimo de 35,4% de remoção, atingindo um total de 62%.

Uma análise de ANOVA foi realizada para mostrar se a maior média de remoção de turbidez (95,1%) obtida no pós-processo reacional para 100% EF apresentou diferença estatística das médias de remoções (96,2%, 97,4%, 97,6% e 96,6%) obtidas para os processos associados de (EF e CQ) pós-filtração, ver (Apêndice III; Tabela III-3.4). Para 5% de significância, como ($F_{\text{calculado}} = 2,55$) foi menor do que ($F_{\text{Tabelado}} = 3,48$), conclui-se que a maior remoção de turbidez foi obtida para 100% EF, mas que é possível remover a mesma (%) de turbidez usando um processo associado de (EF e CQ) seguido de uma filtração.

Chen et al., (2019) conseguiram remover em torno de 98% de turbidez de uma água oleosa usando eletrofloculação, cujo pH inicial da água residuária variou de 7 a 8. Já Ammar et al., (2019) obtiveram remoções em torno de 92% ao tratar um efluente oleoso da indústria do petróleo usando EF. Assim, os resultados encontrados mostram que dentro das condições estudadas, remove-se eficientemente turbidez usando EF ou (EF e CQ) quando seguida de uma filtração.

Na Figura III-10 é apresentada a água residuária oleosa antes e após o tratamento para 75% EF e 25% CQ, simultâneas. Observa-se que houve o clareamento da água residuária após o tratamento, com a luz atravessando o meio com facilidade, sendo possível observar nitidamente o fundo do recipiente, após o tratamento.

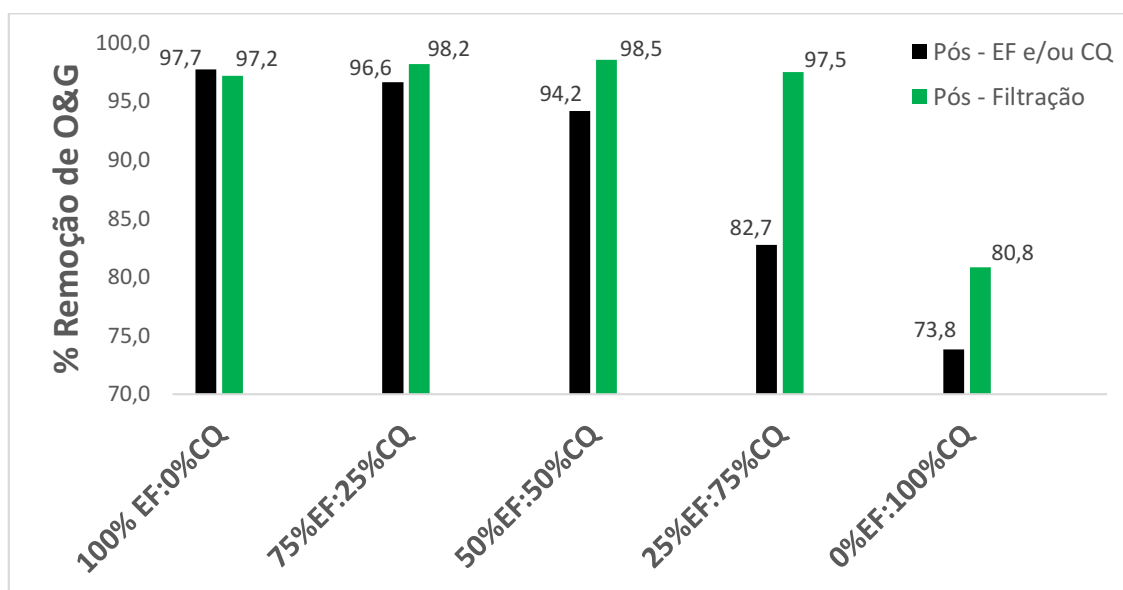
Figura III-10: Aspecto da água residuária antes e após o tratamento com 50 % EF e 25% CQ.



3.3.4 A remoção de óleos e graxas

Na Figura III-11 é apresentada a remoção de O&G para o efluente após os processos de (EF e/ou CQ) e após a etapa de filtração. As melhores remoções com o processo reacional foram obtidas usando 100%, 75% e 50% de EF, com remoções variando entre (94% a 98%), aproximadamente. Já com a inclusão da filtração, obteve-se excelentes remoções para todos os ensaios em que se usou (EF e CQ) simultâneas, com remoções variando de (97% a 99%), aproximadamente. Em contrapartida, usando 100% CQ, obteve-se apenas 80% de remoção de O&G, mesmo com o acréscimo da etapa de filtração.

Figura III-11: Gráfico da remoção de O&G em função do tratamento por EF e/ou CQ.



Chen et al., (2020) ao remover óleo de água residuárias usando EF ou CQ, conseguiram remoções de 95,57% e de apenas 60% respectivamente. Usando EF foi aplicada uma corrente de $18,9 \text{ mAcm}^{-2}$, sendo necessário um tempo de 120 min de experimento. Já Priya e Jeyanthi (2019) trataram água de lavagem de automóveis pela técnica de EF, obtendo em torno de 92,5% de remoção de O&G, para um pH inicial 6, uma distância de 5 cm entre os eletrodos, uma densidade de corrente de 25 Am^{-2} e um tempo reacional de 40 min.

Ao comparar àqueles resultados com os obtidos neste trabalho, especificamente para o realizado com 100% EF (densidade de corrente de $4,13 \text{ mAcm}^{-2}$ e 40 min de experimento), observou-se que as remoções de óleos e graxas obtidas nestas condições foram mais eficientes,

mostrando ainda a viabilidade da remoção desse parâmetro, ao se utilizar (EF e CQ) associadas até a proporção de (50% EF:50% CQ).

As maiores remoções de O&G para o sistema com 100% EF e para os sistemas integrados, quando comparados com o processo único de CQ, mostra o importante papel da flotação. Esta não pode estar associada apenas à combinação das bolhas com as gotas de óleo, mas também no crescimento de flocos, atuantes no processo de remoção de óleo por meio da adsorção (LEE & GAGNON, 2016; PRIYA & JEYANTHI, 2019).

O teste da ANOVA (Apêndice III;

Tabela III-3.6) foi realizado para os ensaios com 100%, 75% e 50% de EF, visando mostrar se as médias de remoção 97,7%, 96,6% e 94,2% são iguais ou diferentes, após o processo reacional. Ao nível de significância de 5%, constatou-se que as médias são diferentes ($F_{\text{Calculado}} = 14,348$ e $F_{\text{Tabelado}} = 5,14$). Pelo teste *t-student* verificou-se que (97,7% e 96,63%) são iguais, enquanto que (96,63% e 94,16%) e (97,72% e 94,16%) são diferentes para uma diferença mínima significativa de 1,67. Portanto, as máximas remoções de O&G são obtidas para os ensaios com 100% e 75% EF.

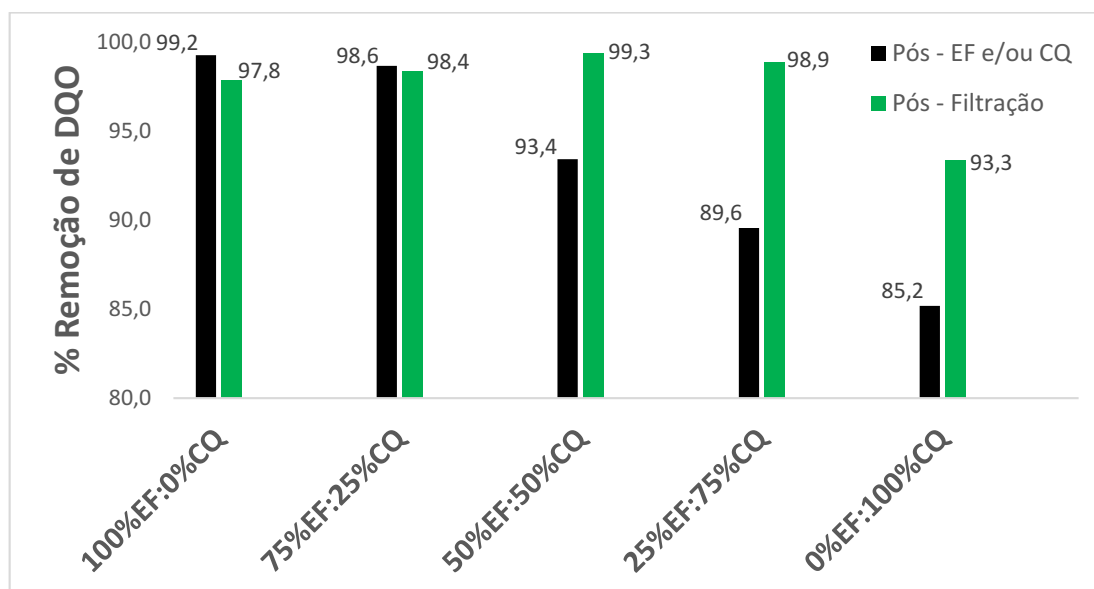
3.3.5 A remoção de DQO

Na Figura III-12 é apresentado o gráfico da (%) de remoção da DQO do efluente após os processos reacionais (EF e/ou CQ) e após a etapa de filtração. Conforme se observa, a DQO apresentou um comportamento similar ao da remoção de óleos e graxas. As maiores remoções foram para os experimentos com 100% e 75%EF, com remoções de 99,2% e 98,6% respectivamente. Já após a filtração, obteve-se uma média de remoção em torno de 98,6% para todos os experimentos com (EF e CQ) associada. Para os experimentos com 100% de CQ, obteve-se médias de remoção melhores que às demais variáveis de remoção, com 85,2% após o processo reacional e 93,3% após a filtração.

Priya & Jeyanthi (2019) obtiveram 95,1% de remoção de DQO para as condições especificadas no subitem (3.3.4; Capítulo III). Já Ammar et al., (2019) obtiveram remoções em torno de 93,1% de DQO ao tratar um efluente da indústria do petróleo usando EF seguido de flotação para as seguintes condições experimentais: 11,3 mAc^m-², pH inicial de 6,8 e vazão de ar de 0,8 LPM, para um tempo de 30 min. Tais resultados quando comparados com os desse estudo, mostraram que a aplicação de 100% EF e a associação entre a (EF e CQ) foram eficientes para a remoção de DQO.

Já Padmaja et al., (2020) fez o tratamento de um efluente da indústria farmacêutica usando EF e CQ com compostos de alumínio, obtendo remoções de 92,3% e 93,7% de DQO. Isso mostra que para outros tipos de efluentes, os tratamentos com CQ ou com EF podem ser equivalentes quando comparados, o que não se confirmou neste estudo, mostrando a dificuldade em se desestabilizar as partículas coloidais dos efluentes oleosos.

Figura III-12: Gráfico da remoção de DQO em função do tratamento por EF e/ou CQ.



3.3.6 A remoção de sólidos totais

Na Figura III-13 é apresentado o gráfico da percentagem da remoção da sólidos totais do efluente após o processo reacional e logo após a etapa de filtração, em que foi descontada a quantidade de sólidos totais já existentes na água de abastecimento usada na síntese do efluente. Observa-se que a maior remoção foi obtida para os experimentos com 100% EF, atingindo 89,5% e 90,8% para o efluente após o processo reacional e para o efluente filtrado, respectivamente. À medida que a %EF foi sendo reduzida, menos sólidos foram sendo removidos, até se obter nenhuma remoção (0%) para o experimento com 100% de CQ.

A inserção da massa $\text{NaCl}_{(s)}$ na preparação do efluente implicou no aumento da concentração de sais solúveis no meio, que somados a concentração de 836 mgL^{-1} de sólidos totais já contida na água de abastecimento, conferiram junto com a adição do óleo, uma concentração total inicial de 5626 mgL^{-1} para a água residuária oleosa sintética. Com a redução da %EF, uma massa maior de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ foi sendo adicionada em cada experimento,

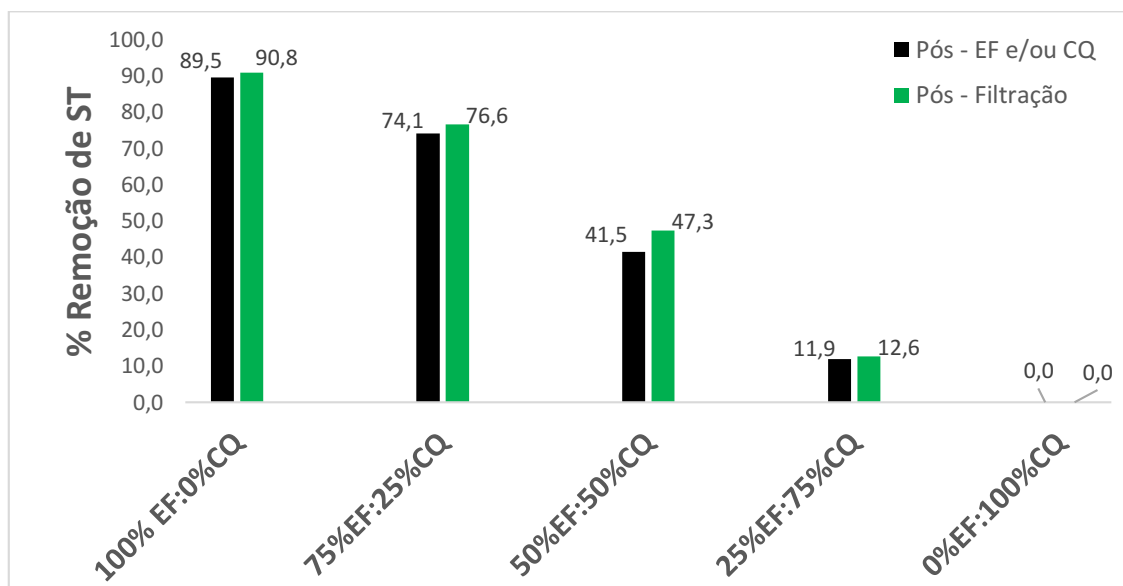
elevando-se ainda mais a quantidade de sais solúveis do meio. Isso foi refletido no parâmetro condutividade, conforme apresentado Figura III-8.

A inserção de uma massa de sulfato de alumínio maior no efluente resultou em uma acidez cada vez mais elevada, atingindo um pH igual a 5,2 para o experimento realizado com 100% CQ. À medida que se reduziu o pH do meio, menos sais solúveis deixaram o sistema, pois menor foi a quantidade de $Al(OH)_{3(s)}$ precipitada. Além disso, como os flocos formados na CQ são menos resistentes que os da EF, somado ao fato de que na coagulação química não há a geração de bolhas, tudo isto contribuiu para que menores (%) de remoção de sólidos totais fossem obtidas com a redução da %EF, e que não houvesse remoção para os experimentos com 100% CQ.

Ammar et al., (2019) obteve remoções abaixo de 90% de ST usando EF e flotação para o tratamento de água da refinaria de petróleo. Padmaja et al., (2020) obteve 91,5% de remoção de ST usando e EF com eletrodos de Al e 14,05% por CQ, usando sulfato de alumínio. Já Meneses et al., (2012) obtiveram em torno de 88% de remoção de sólidos totais para o efluente do biodiesel usando EF com eletrodos de Al.

O resultado obtido com 100% EF foi equivalente aos obtidos pelos autores que propuseram a remoção de contaminantes oleosos por EF ou CQ. Além disso, os experimentos mostraram a dificuldade em se remover ST usando EF, (EF e CQ) e, principalmente, por CQ. Entretanto, quando se compara a EF com a CQ é muito mais eficiente a remoção de ST pela primeira técnica do que pela segunda.

Figura III-13: Gráfico da remoção de ST em função do tratamento por EF e/ou CQ.

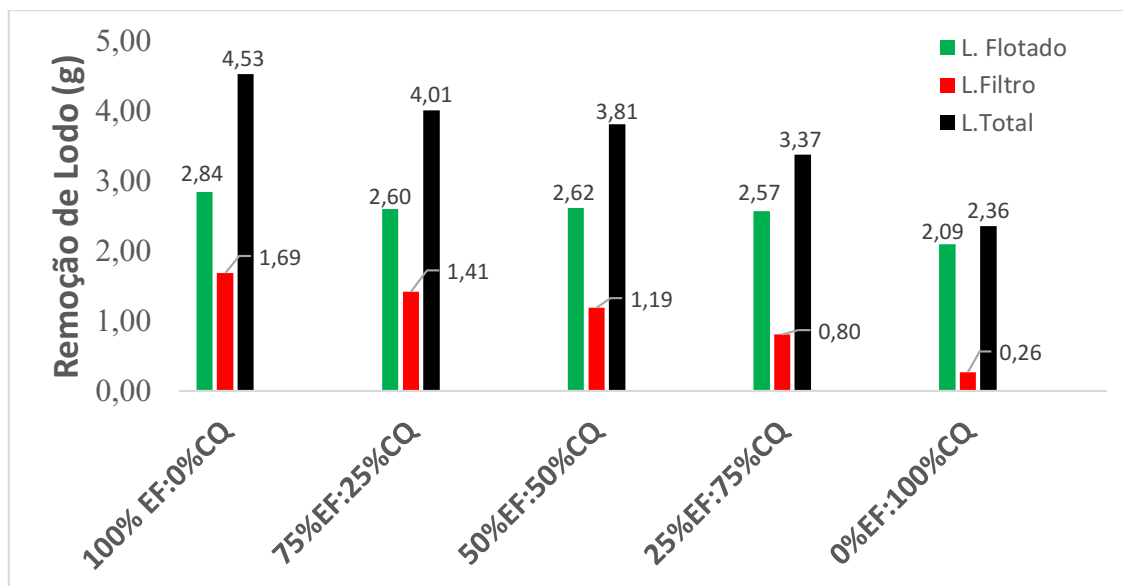


A diferença entre a quantidade de sólidos removidos do efluente após o processo de filtração e após o processo reacional foi mínima para todos os experimentos. Podendo-se afirmar que trata-se, em sua maioria, dos sais inorgânicos dissolvidos, que dificilmente são removidos da água oleosa pelos processos de EF e/ou CQ.

3.3.7 A geração de lodo

Na Figura III-14 são apresentados os gráficos do lodo isento de umidade, obtidos do efluente: após o processo reacional, após a filtração e o lodo total, sendo este último a soma das massas obtidas das duas etapas anteriores. De acordo com os gráficos, verifica-se que a geração de lodo é tanto maior quanto maior for a contribuição da EF, atingindo a maior geração (4,53g), quando os experimentos foram realizados com 100%EF. Esse comportamento foi refletido nas maiores taxas de remoção de O&G, DQO e ST.

Figura III-14: Gráfico da quantidade de lodo gerado na EF e/ou CQ.



A análise gráfica permite ainda destacar que a diferença entre as massas de lodo obtidas da filtração e as obtidas na flotação, basicamente se eleva à medida que a %EF é reduzida, chegando a diferença de 1,83g para os experimentos com 100% de CQ.

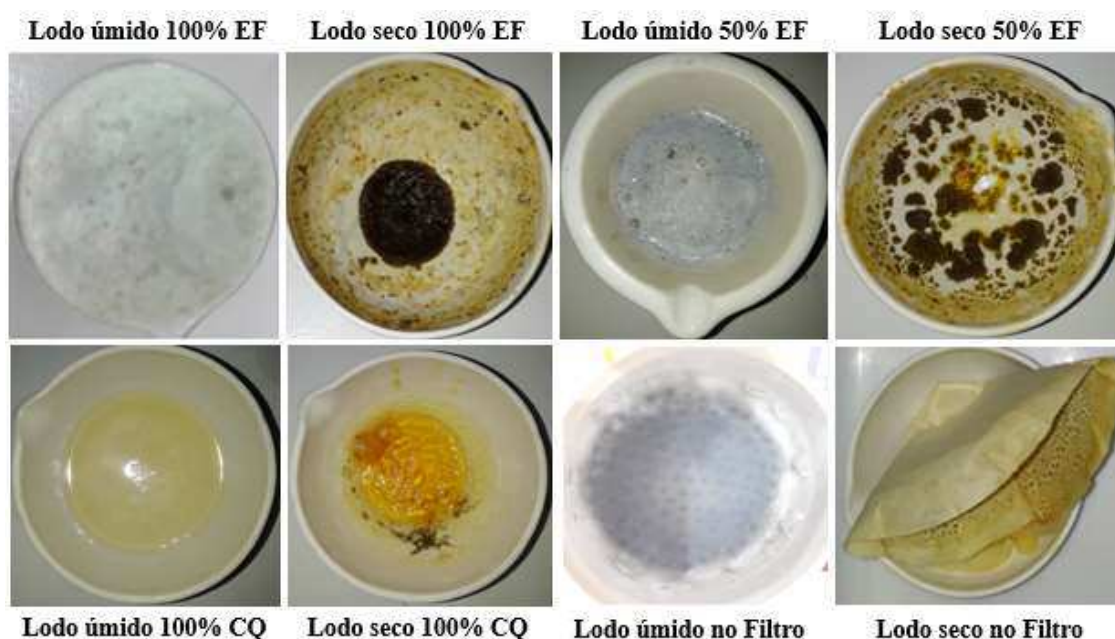
Os flocos formados na CQ são maiores e mais compactos do que os formados na EF, quando o eletrólito tem baixo teor de sal e em pH (8,3) sendo, portanto, mais estáveis (LEE e

GAGNON, 2016). Entretanto, Chen et al., (2020) mostrou que os flocos formados na EF são menores, porém mais resistentes que os formados na CQ, quando o processo parte de um mesmo pH inicial. Comparando estas abordagens com o presente estudo, sabendo-se que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tem características ácidas, ao partir de um pH inicial (8,0), à medida que se elevou a %CQ, o pH do meio foi se reduzindo, dificultando a geração de flocos grandes e resistentes no processo, implicando em menores remoções ou retenções de lodo no filtro.

A análise da ANOVA realizada para as médias (4,53g, 4,01g e 3,81g) mostrou que estas são diferentes ($F_{\text{calculado}} = 9,2638$ e $F_{\text{Tabelado}} = 5,14$) ao nível de 5% de significância (Apêndice III; Tabela III-3.8). Pelo teste *t-student*, verificou-se ainda que as médias 4,53g e 4,01g são diferentes ao passo 4,01g e 3,81g são iguais para uma diferença mínima significativa de 0,4225. Isso mostra que o tratamento com 100% EF consegue remover a maior quantidade de lodo ao passo que os experimentos com 75% e 50% removem um pouco menos, porém, estes removem basicamente a mesma massa.

Na Figura III-15 são apresentados os lodos obtidos para 100% de EF, 50% de EF, 100% de CQ e o lodo de filtro antes e após a secagem. O lodo úmido característico da EF apresentou uma grade quantidade de espuma do processo de flotação e uma coloração acinzentada oriunda do metal alumínio que gerou o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Já o lodo úmido obtido da CQ apresentou uma consistência gelatinosa característico do composto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Figura III-15: Lodo úmido e lodo seco obtidos dos processos de EF e/ou CQ.



O lodo da EF, quando seco, apresentou coloração escura, com textura sólida e quebradiça, enquanto o lodo da CQ, quando seco, apresentou aspecto amarelado, preservando a coloração do óleo, porém, formando uma consistência gelatinosa e aderente. Para os experimentos simultâneos com (EF e CQ), à medida que se elevou a %CQ, mais frações de material gelatinoso foram sendo observado.

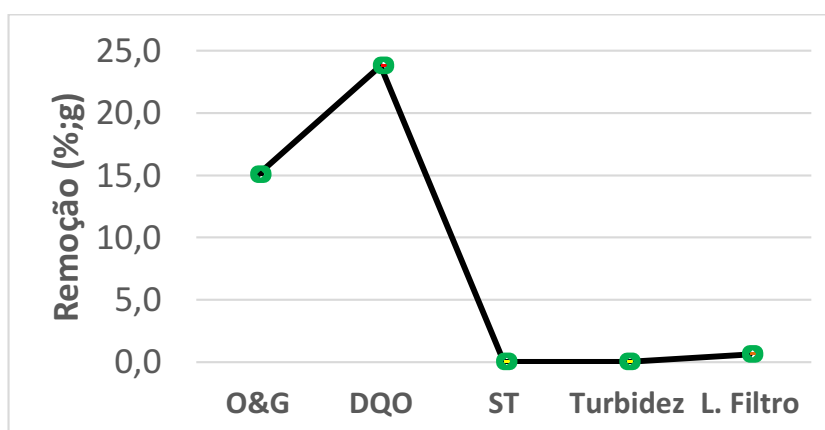
O lodo da EF e/ou CQ não deixa de ser um subproduto que pode causar poluição secundária, caso não seja corretamente descartado. Wu Pi et al., (2014), por exemplo, citaram a utilização do lodo na recuperação de solos, já a grande maioria destaca o uso de aterros sanitários como alternativa para eliminá-los.

Chavalparit & Ongwandee (2009), ao realizarem uma análise espectrofotométrica do lodo obtido na EF, para um efluente oleoso, observaram que os grupos funcionais dominantes da sua composição são os ésteres com pequenos traços de alumínio. Assim, uma destinação que seja econômica e ambientalmente rentável para o lodo, seria utilizá-lo isento de umidade em um forno para a geração de calor, podendo este beneficiar a própria unidade de produção, por exemplo. Já a fração de escória formada após a queima do lodo seco, poderia ser destinada às empresas beneficiadoras do metal alumínio, visando reaproveitá-lo.

3.4 A filtração como única etapa de tratamento

A água residuária oleosa foi submetida apenas à etapa de filtração, visando mostrar que essa depende das etapas reacionais de coagulação seguida da floculação para que as partículas coloidais se desestabilizem, aglomerem-se e possam ser removidas do meio. Na Figura III-16 é apresentado o gráfico dos parâmetros de remoção para 1,2 L de água residuária oleosa submetida ao processo de filtração a vácuo com papel de filtro quantitativo.

Figura III-16: Parâmetros do efluente oleoso submetido apenas à filtração.



As únicas remoções foram de DQO (23,8%) e O&G (15%), contra 0,0% de ST e turbidez. A fração de lodo oleoso retido no filtro (L.Filtro) foi de apenas 0,595g, que correspondeu a extração O&G e DQO.

A filtração em papel de filtro quantitativo tem papel adsorvente para o óleo, logo o que ficou retido foi exatamente a fração adsorvida. Além disso, a filtração foi bastante demorada, visto que, como o óleo se aderiu ao filtro, houve entupimento dos poros, sendo necessária a troca e uso três papéis filtros para se processar 1,2 L de água residuária oleosa. Como a fração de óleo removida foi mínima, isso não teve reflexo nas concentrações de sólidos totais e turbidez, resultando nenhuma remoção destes parâmetros.

A adsorção das partículas oleosas no filtro mostra ainda que para fins de comparação dos resultados é mais confiável analisar e tomar como referência os parâmetros físico-químicos do efluente após a etapa reacional, pois as mesmas análises realizadas para o efluente após a filtração podem não fornecer o valor real da variável mensurada, ou seja, a fração de óleo retido no filtro pode mascarar o resultado da variável analisada.

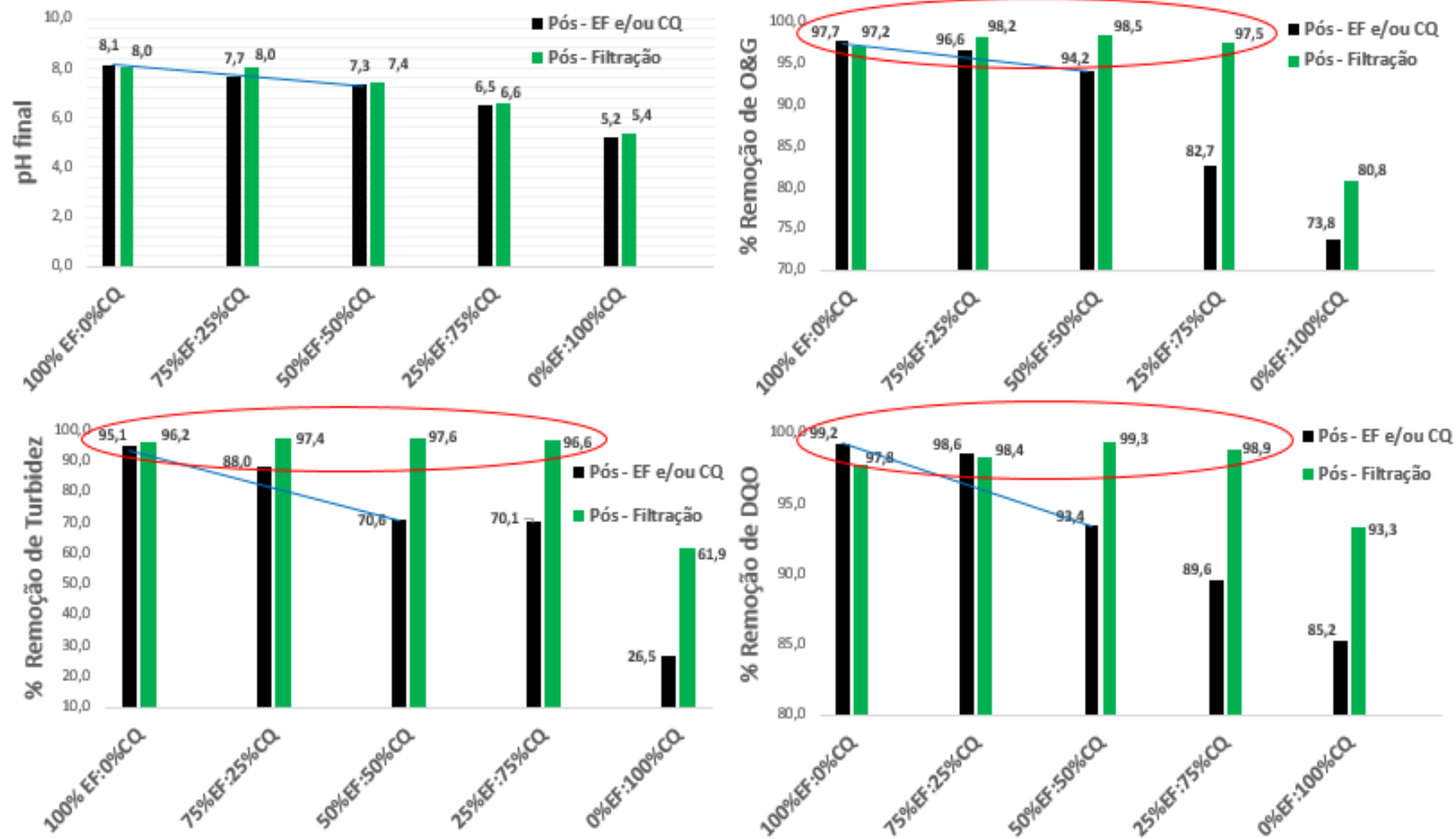
Isso reforça a necessidade de se desenvolver um sistema que seja eficiente para o tratamento desse tipo de efluente. Caso fosse substituído o papel de filtro por uma membrana porosa, por exemplo, sem um processo de coagulação e floculação, haveria sérios problemas com entupimento e perdas de membranas e, conseqüentemente, acarretaria maiores custos de processo.

3.5 Delimitação do intervalo de melhor operação do processo

O tratamento da água residuária oleosa permitiu obter um intervalo considerado de máxima eficiência do processo, ao se analisar o efeito da percentagem mássica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ gerados na EF e/ou CQ após o processo reacional e também, após a filtração (Figura III-17). De um modo geral, foi observado que a eficiência de tratamento é máxima quando se utiliza 100% EF e mínima, quando se usa apenas CQ. Observa-se ainda que a eficiência do tratamento vai sendo reduzida à medida que se reduz a %EF e se eleva a %CQ.

Na Figura III-17 foram apresentadas as taxas de remoção de contaminantes oleosos, representadas nas variáveis turbidez, óleos e graxas e DQO. Além disso foi mostrado o pH, uma das variáveis mais importantes nos processos de coagulação química e eletrofloculação.

Figura III-17: Parâmetros delimitadores do intervalo de melhor eficiência do processo.



A redução da corrente elétrica na EF diminuiu a geração de bolhas de gás (O_2 e H_2) produzidas na eletroflotação, além da conseqüente redução do campo elétrico que ajuda na desestabilização das partículas de óleo, isso implicou em menores remoções de O&G e DQO. Além disso, a redução na remoção destes parâmetros para um pH abaixo de 6,0 pode ser creditada às ações anfotéricas dos coagulantes de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ na solução (AMMAR et al., 2019).

A solubilidade do $Al(OH)_3$ foi descrita por Crespilho e Rezende (2004) como sendo a mais baixa na solução para um pH que varia entre 6 e 8 (Figura I- 4). Entretanto, quando a solução se torna mais ácida ($pH < 6,0$) ou mais alcalina ($pH > 8,0$), a solubilidade do $Al(OH)_3$ aumenta, tornando a remoção de contaminantes menos eficiente. Logo, nos experimentos com 100% CQ, o $pH < 6,0$ contribuiu para as menores precipitações do $Al(OH)_3$, resultando na baixa eficiência da remoção de óleo.

Na Figura 28 a remoção de contaminantes oleosos está caracterizada principalmente nos parâmetros da remoção de O&G e DQO, os quais implicam na maior ou menor remoção de lodo total (AMMAR et al., 2019 e CHEN et al., 2020). Também foram apresentados a remoção de turbidez e o pH final, parâmetros essenciais no tratamento por EF ou CQ.

A avaliação de cada parâmetro físico-químico, levando-se em consideração as etapas reacionais (EF e/ou CQ) seguida da filtração, mostrou que o processo consegue remover eficientemente (96,2% a 99,3%) de O&G, DQO e turbidez, além de 90,8% de sólidos totais.

As máximas remoções de contaminantes foram obtidas para o intervalo de (100% a 25%) de EF, ou seja, em todos os experimentos que se usou eletrofloculação seguido de uma filtração. Na Figura III-17, tais regiões foram circuladas (linhas vermelhas), além disso, pela análise da ANOVA (Apêndice III; Tabela III-3.4) para a turbidez, verifica-se que as médias de remoção são basicamente iguais para 5% de significância. Tal inferência pode ser extrapolada para os parâmetros O&G e DQO, cuja diferença entre as médias foram similares.

Já a análise de cada parâmetro levando-se em consideração apenas as etapas reacionais de (EF e/ou CQ), mostrou que o processo consegue remover eficientemente O&G e DQO em um intervalo que varia entre (94,3% a 97,8%) e turbidez com um intervalo mais largo (70,6% a 95,1%), destacadas pelas linhas diagonais azuis. Já a máxima remoção de ST foi de 89,5% para 100% EF.

Uma análise global dos parâmetros apresentados mostra que a etapa reacional consegue remover acima de 93% de contaminantes oleosos, quando o sistema é operado com 100% EF e

quando se usa a associação (EF e CQ) nas proporções: (75% EF:25% CQ) e (50% EF:50% CQ). Para estes experimentos, a corrente elétrica aplicada na EF variou de 0,72A a 1,45A e a massa de sulfato de alumínio usada na CQ variou de 0,0g a 3,88g. Nesses experimentos o pH permaneceu no intervalo de (7 a 8) aproximadamente, ou seja, dentro da faixa de melhor desempenho do coagulante.

Dessa forma, definiu-se o intervalo (100% EF a 50% EF) como a melhor faixa de operação para o tratamento da água residuária oleosa e conseqüentemente, como valores a serem posteriormente analisados em um sistema contínuo de EF ou (EF e CQ).

4 CONCLUSÕES

O estudo preliminar permitiu concluir que:

1) é possível tratar eficientemente a água oleosa usando somente eletrofloculação ou eletrofloculação associada à coagulação química, obtendo remoções em torno de 97% para óleos e graxas, turbidez e DQO. Já o tratamento usando apenas coagulação química mostrou ser menos eficiente que os demais para as condições analisadas;

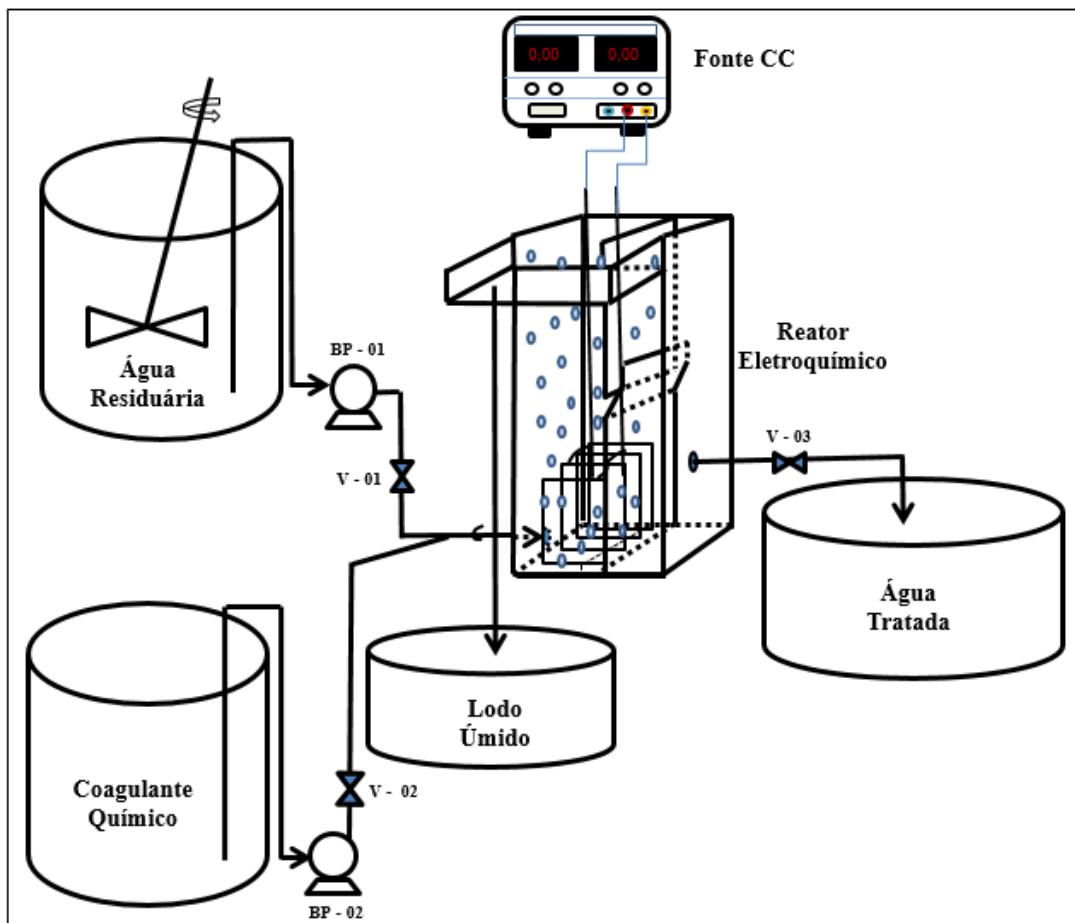
2) a flotação mostrou ser um fenômeno muito ativo no processo de remoção de partículas oleosas, pois, quando se comparou a EF com a CQ, mesmo adicionando o dobro da massa de coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$ em cada experimento na CQ, a atuação da EF foi maior devido à flotação. Isso permitiu concluir que a flotação além de promover a combinação das bolhas com as gotículas de óleo, auxilia no crescimento dos flocos melhorando a remoção dos contaminantes;

3) a filtração mostrou ser fundamental no processo de remoção dos contaminantes que foram floculados, pois, de acordo com análise dos efeitos, observou-se que à medida que se reduziu a eletrofloculação, menos lodo saía do sistema por flotação, sendo, portanto, removido no filtro. Assim, a inserção da etapa de filtração logo após à reacional é importante, pois mantém a taxa de remoção de contaminantes basicamente constante na faixa de 100% a 25% de EF, gerando um intervalo de remoção (96,2% a 99,3%) de contaminantes oleosos;

4) as melhores condições de operação do reator batelada para se tratar a água residuária oleosa seria usar 100% de EF ou associar a eletrofloculação e a coagulação química para as proporções (75% EF e 25% CQ) ou a (50% EF e 50% CQ).

CAPÍTULO IV

SISTEMA CONTÍNUO E INTEGRADO DE ELETROFLOCULAÇÃO E COAGULAÇÃO QUÍMICA PARA O TRATAMENTO DE UMA ÁGUA RESIDUÁRIA OLEOSA



“Uma sociedade se define não só pelo que cria, mas pelo que se nega a destruir.”

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo foi desenvolver e otimizar um sistema contínuo e integrado de eletrofloculação e coagulação química para o tratamento de uma água residuária oleosa sintética.

Os sistemas contínuos pouco foram estudados em processos envolvendo eletrofloculação e coagulação química associados. Já os trabalhos em que foram avaliados o tratamento de efluentes por eletrofloculação, usando sistemas contínuos, foram obtidos resultados satisfatórios com remoções próximas ou até equivalentes aos dos sistemas de batelada (TEGLADZA et al., 2021). Muitos autores relatam a dificuldade em se controlar um maior número de variáveis naqueles sistemas, a exemplo da vazão volumétrica e do nível de líquido, optando pelos sistemas não contínuos.

A produção e transferência de massa de espécies de $\text{Al}(\text{OH})_3$ eletro-gerados dentro de um reator contínuo é favorecida pelas condições hidrodinâmicas desses sistemas, contribuindo na formação de flocos de hidróxidos e, conseqüentemente, na coagulação, floculação e na flotação. Assim, o próprio efeito da vazão pode substituir um agitador nesses reatores, além disso, estes exigem menos gastos com operação, paradas e mão de obra, os quais são pontos positivos ao se utilizar reatores contínuos na EF.

Fernandes (2016) desenvolveu um reator contínuo de EF e em escala de bancada para tratar uma água residuária sintética, com composição similar à gerada no processo de purificação do biodiesel. Foi identificada uma região de operação, na qual se obteve as melhores remoções de contaminantes, com valores próximos a 90% para O&G e 50% para DQO. Os resultados positivos impulsionaram a continuação desse estudo, em que o reator passou a integrar um sistema associado de (EF e CQ).

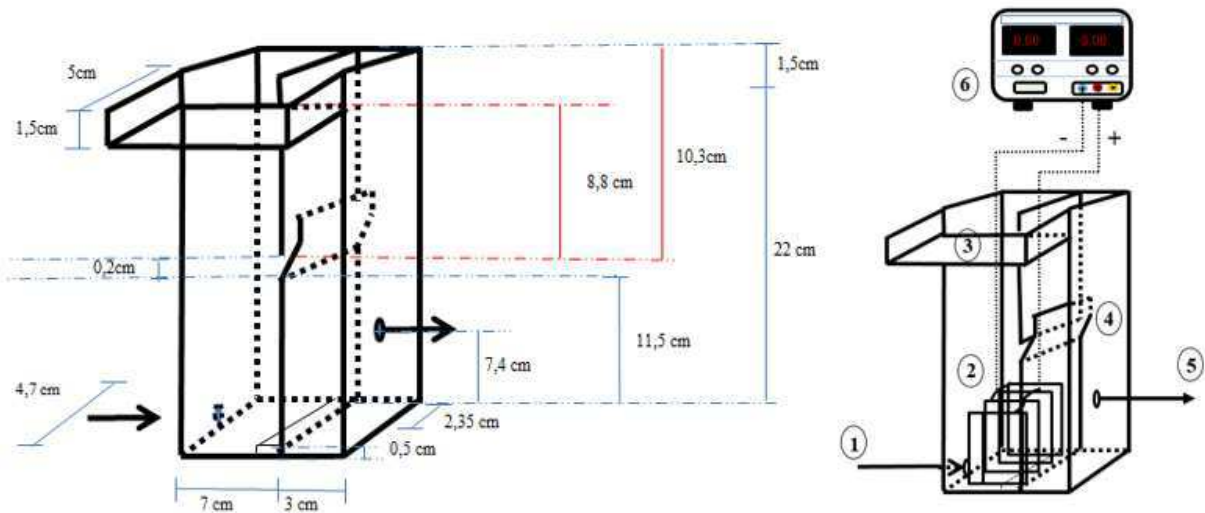
Assim, o desenvolvimento desse estudo permitirá comprovar a eficácia ou não do reator eletroquímico de fluxo contínuo para o tratamento de águas oleosas, além da capacidade de se tratar estes efluentes usando um processo híbrido de (EF e CQ). O presente estudo também permitirá comparar o reator contínuo com o reator em batelada no tratamento do efluente oleoso, definir o ponto de melhor desempenho do sistema, observar o comportamento da flotação na remoção de contaminantes e analisar a influência das variáveis manipuláveis frente às variáveis que caracterizam o efluente tratado.

2 METODOLOGIA

2.1 Projeto do reator de fluxo contínuo

Na Figura IV-1 foram apresentados os desenhos do reator eletroquímico de fluxo contínuo com suas respectivas dimensões, à esquerda e o mesmo reator com os eletrodos ligados a uma fonte de corrente contínua (CC), à direita. Além disso, foi apresentado a numeração de cada componente, conforme detalhado na legenda.

Figura IV-1: Desenho do reator eletroquímico com suas respectivas dimensões à esquerda e reator contendo a célula eletroquímica interligada à fonte CC à direita. 1 – entrada do efluente, 2 – câmara da célula eletroquímica, 3 – calha para remoção de lodo, 4 – segunda câmara do reator, 5 – saída de efluente tratado, 6 – fonte CC.



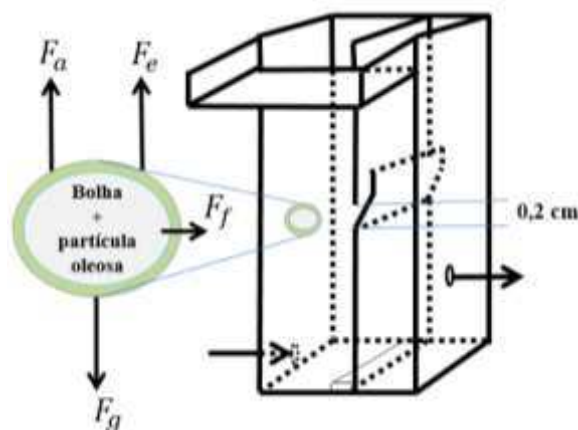
Desenhos: o autor.

O reator apresentou as seguintes dimensões principais: 10 cm de comprimento; 23,5 cm de altura e 4,7 cm de largura. O volume total foi de 1034 cm³ e o volume reacional, levando em consideração o volume ocupado pela célula eletroquímica, foi de 883 cm³. Há também duas correntes, uma para alimentação e outra para a saída do efluente tratado, além de uma calha com inclinação de 25° no topo para a drenagem do lodo úmido, material floculado que foi flotado.

A célula eletroquímica foi composta por quatro eletrodos de alumínio cuja pureza era de 96,89%. Cada eletrodo possuía 0,1 cm de espessura e área total de 128 cm². Foram distribuídos alternadamente, obedecendo uma distância fixa de 0,5 cm entre ânodos e cátodos, conforme estudado por MENESES et al., (2012) e FERNANDES et al., (2015). A área efetiva reacional foi totalizada em 351 cm², em que foram subtraídas as áreas externas dos dois eletrodos mais periféricos e a área ocupada pelas placas de epóxi usadas na separação dos eletrodos.

A passagem do efluente da primeira para a segunda câmara ocorreu por uma abertura de 0,2 cm localizada na metade da altura do reator (Figura IV-2). Essa ideia foi apoiada nas observações feitas por GEORG et al., (2008), o qual observou que uma bolha de gás suspensa em um meio viscoso é basicamente esférica e segue uma trajetória ascendente e retilínea, pois, as tensões verticais ascendentes, forças de arraste (F_a) e de empuxo (F_e), que atuam na partícula (bolha + poluente) prevalecem sobre as forças gravitacional (F_g) e de arraste horizontal (F_f).

Figura IV-2: Destaque para o acesso entre as câmara do reator de EF e o campo de forças hidrodinâmicas que atuam em uma partícula coagulada (contaminante + bolha).



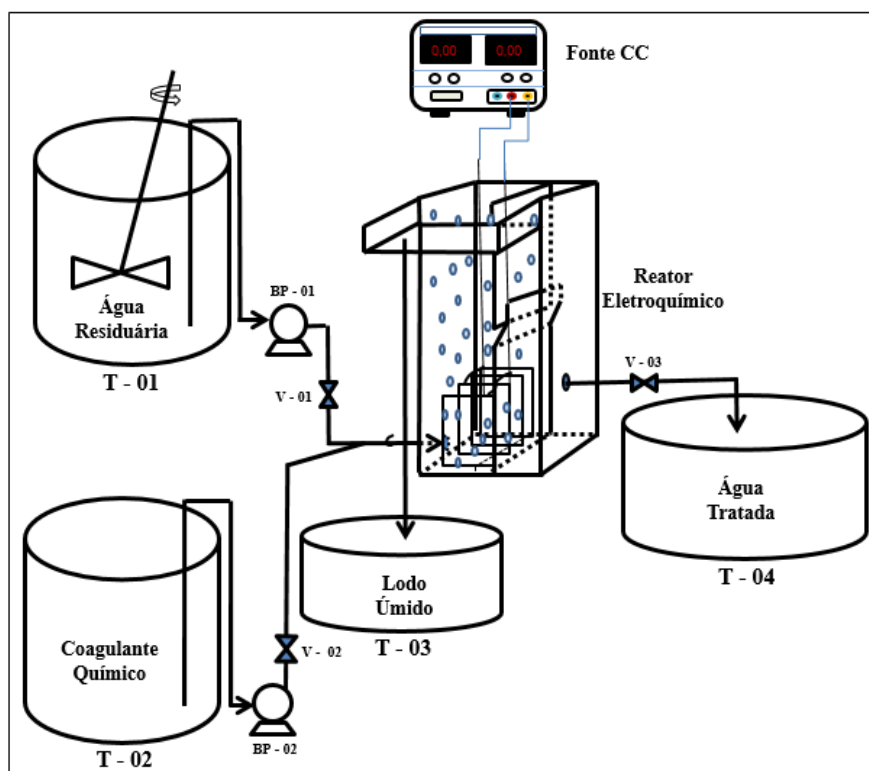
Desenho: o autor.

Portanto, sabendo-se que o efluente oleoso apresentou aspecto viscoso, deduziu-se que a maioria do material coagulado deveria emergir na primeira câmara do reator até a superfície, e que uma minoria (menores diâmetros e de menor massa) seguiria uma trajetória horizontal com destino à segunda câmara.

2.2 O sistema contínuo de EF e CQ

O conjunto de equipamentos conectados ao reator eletroquímico formou o sistema contínuo de EF e CQ, conforme apresentado na Figura IV-3.

Figura IV-3: Diagrama esquemático do sistema de tratamento por EF e/ou CQ. T-01: tanque da água residuária oleosa; T-02: tanque com coagulante químico; BP-01 e BP-02: bombas peristálticas; V-01 e V-02: válvulas para controle da vazão; T-03: tanque para coleta de lodo; F-CC: fonte de corrente contínua; V-03: válvula para controle de nível; T-04: tanque para o efluente tratado.



Desenho: o autor.

O tanque (T-01) com capacidade para 8L e um sistema de agitação acoplado, continha a água residuária oleosa sintética, o qual alimentava o reator por uma bomba peristáltica da marca BPT tube, modelo KXF-DC-B08. Esta continha a válvula (V-01), que permitia ajustar o fluxo na entrada no reator (range de 0,003 a 0,08 Lmin⁻¹). Em paralelo foi inserido o tanque (T-02) com capacidade para 4,0 L de coagulante químico de Al₂(SO₄)₃ previamente dissolvido, que por uma bomba peristáltica similar a anterior, alimentou o reator eletroquímico. Esta

corrente também continha a válvula (V-02) que permitia ajustar o fluxo de coagulante. O efluente e o coagulante já se misturavam a montante do reator, através de uma bifurcação que unia os dois fluxos, iniciando a desestabilização das partículas coloidais. Uma fonte CC que interligava a célula eletroquímica do reator permitia ajustar a corrente elétrica (I) e acompanhar a variação do potencial ao longo de cada experimento. Na parte superior do reator era retirado o lodo gerado ao longo de cada experimento, o qual foi armazenado no tanque (T-03). Na corrente de saída do efluente tratado continha a válvula (V-03) utilizada para o controle do nível no reator, cujo valor permaneceu em $20,5 \pm 0,5$ cm ao longo do processo de tratamento. O efluente tratado era coletado no tanque (T-04) e encaminhado para serem realizadas as análises físico-químicas.

2.3 Determinação das concentrações do coagulante químico

As concentrações de coagulante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O_{(s)}$ foram calculadas para os experimentos com EF e (EF e CQ, associadas) ou seja, para as proporções 100%EF:0%CQ; 75% EF:25% CQ; e 50%EF:50%CQ, determinadas no (Capítulo III). Assim, de posse da massa (m) de sulfato de alumínio calculada para o sistema de batelada e do tempo (t) de experimento, foi fixada uma vazão volumétrica de alimentação (v) e estimada uma concentração média em (gL^{-1}), conforme as expressões abaixo.

$$C \times v \times t = m \tag{1}$$

$$\left(\frac{g}{L}\right)\left(\frac{L}{min}\right)(min) = g \tag{2}$$

A vazão de coagulante foi escolhida de modo a ser menor que $0,03 Lmin^{-1}$, ou seja, a vazão volumétrica fixada por Fernandes (2016) para os melhores resultados encontrados no tratamento da água do biodiesel, a qual também foi fixada para estes experimentos. A escolha a vazão de coagulante foi feita com a preocupação de se minimizar o efeito da diluição da água residuária oleosa e, ao mesmo tempo, visando obter um controle eficiente da vazão de coagulante que seria bombeada.

Dessa forma, de posse da vazão volumétrica e do tempo de experimento, foram preparadas duas soluções com concentrações distintas, conforme apresentadas na Tabela IV-1, as quais alimentavam o reator a partir do tanque (T-02).

Tabela IV-1: Dados da preparação das soluções para os experimentos com CQ.

Exp*	C (gL ⁻¹)	ν (Lmin ⁻¹)	t (min)	m (g)
50% CQ	4,8500	0,02	40	3,88
25% CQ	2,4250	0,02	40	1,94

* Experimentos.

2.4 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos utilizados tinham grau de pureza analítica e foram utilizados sem tratamento prévio. O efluente foi preparado com água de abastecimento local, a qual apresentava condutividade média de 217 μScm^{-1} , 836 mgL^{-1} de ST e pH (7,0), cuja preparação foi descrita no (Capítulo III, item 6.2). O ajuste dos pH's iniciais foram feitos com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 1,0 molL^{-1} .

As soluções utilizadas nas análises físico-químicas e para o controle do pH foram preparadas com material puro, utilizando-se água destilada com condutividade média de 5,0 μScm^{-1} . Todas as técnicas analíticas também foram apresentadas no (Capítulo III, subitem 2.5), as quais seguiram as metodologias da American Public Health Association (APHA, 2005) e GOBBI et al., (2018).

2.5 Planejamento experimental

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

A avaliação da performance do sistema foi realizada com o controle sobre dois fatores do processo: o pH inicial e a %EF, variando entre os níveis baixos (6 e 50%EF) e altos (8 e

100% EF), conforme se observa na Tabela IV- 2. Nesta também foram apresentados os valores correspondentes da corrente elétrica (I) usada na EF e os valores da concentração (C) de coagulante usada na CQ para cada experimento.

Os fatores foram escolhidos com base na região de melhor desempenho para o sistema batelada (Capítulo III). Apesar do pH ter contribuído para uma melhor remoção de contaminantes no intervalo de (7 a 8), decidiu-se por avaliar o intervalo de (6 a 8) para o sistema contínuo, pois segundo Teglada et al., (2021) são valores os quais a maioria dos autores obtiveram os melhores desempenhos na EF ou CQ. Dessa forma, gerou-se uma matriz de experimentos constituída por dois fatores (pH inicial e %EF) e dois níveis, e três pontos centrais, totalizando sete experimentos ($2^2 + 3$).

Tabela IV- 2: Fatores e níveis experimentais.

Exp.*	pHi	%EF	I (A)	C (gL⁻¹)
1	8	100	1,45	0,0
2	8	50	0,72	4,85
3	6	100	1,45	0,0
4	6	50	0,72	4,85
5	7	75	1,09	2,452
6	7	75	1,09	2,452
7	7	75	1,09	2,452

***Experimentos**

Como variáveis respostas foram analisados: o pH final, as concentrações de O&G, DQO, ST, turbidez, massa de lodo seco e custo operacional (CO). Todas foram analisadas quanto ao comportamento ao longo do tempo de tratamento, sendo que O&G, DQO, turbidez e ST analisadas como eficiência de remoção (%), conforme apresentado no (Capítulo III, subitem 2.5). Este estudo foi realizado com o auxílio do software estatístico, Minitab®, versão 2021.

Assim, com base nos níveis e fatores apresentados, foram realizados quatro experimentos com pontos extremos e três com pontos centrais, sendo àqueles realizados em triplicata, conforme estatisticamente definido por (MONTGOMERY et al., 2004).

2.6 Procedimento experimental

A água residuária oleosa foi sintetizada em um tanque alternativo e seguidamente transferida para o tanque (T-01) do sistema. A agitação do efluente que era inicialmente de 700 rpm foi reduzida para 100 rpm após a preparação e mantida assim por todo o experimento, garantindo a homogeneização da emulsão. Uma amostra de 0,2 L era coletada para se realizar as análises físico-químicas no tempo $t = 0$ min. Quando os processos foram realizados de forma associada, a solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ era preparada e transferida para o tanque (T-02). A bomba peristáltica da água residuária oleosa era ligada e ajustava-se a vazão volumétrica da entrada do reator para $0,03 \text{ Lmin}^{-1}$. Quando o reator atingia o nível de líquido de operação ($20,5 \pm 0,5$ cm), manipulava-se a válvula (V-03) para mantê-lo no intervalo especificado. Caso o experimento fosse realizado com EF e CQ simultâneas, ligava-se a bomba (BP-02) e ajustava-se a vazão para $0,02 \text{ Lmin}^{-1}$ de coagulante *ex situ*. Simultaneamente ligava-se a fonte CC na corrente elétrica do experimento e acionava o cronômetro. Amostras do efluente tratado eram coletadas a cada 5 min para serem realizadas as análises físico-químicas e, assim sucessivamente, até completar 40 min de experimento. Por fim, desligava-se os equipamentos e os eletrodos eram lavados com água e sabão, utilizando bucha de aço para garantir a completa raspagem dos contaminantes aderidos às placas de alumínio. O lodo úmido retirado dos eletrodos era inserido junto ao coletado na calha, o qual era seguidamente encaminhado para uma estufa a 105°C , sendo seco e posteriormente quantificado.

3 RESULTADOS

3.1 Aspectos qualitativos do processo de tratamento de efluente

O sistema contínuo de tratamento da água oleosa sintética foi montado e operado conforme apresentado na Figura IV- 4.

Figura IV- 4: Sistema contínuo de tratamento de água oleosa sintética – (a) apenas EF e (b) EF e CQ associadas.



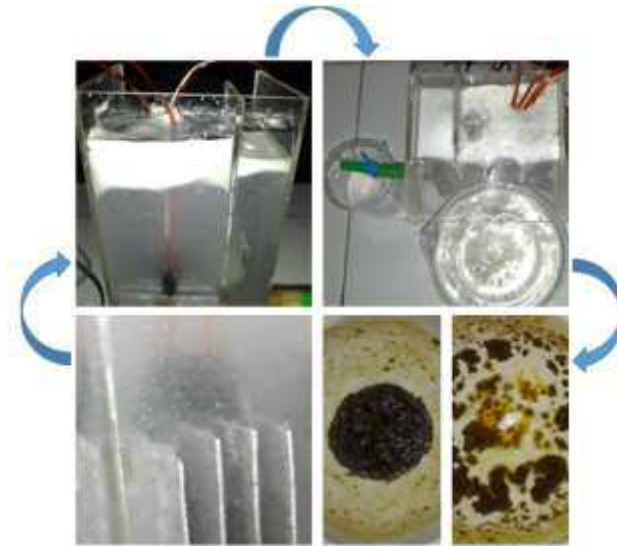
Em (a) o sistema funciona apenas com eletrofloculação, sendo o efluente bombeado pela (BP-01) para o reator eletroquímico, cuja fonte CC marca 1,45 A. Já em (b) o sistema opera com EF e CQ associadas, sendo observados o tanque (T-02) contendo solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ além das bombas (BP-01) e (BP-02) transportando efluente e coagulante para o reator eletroquímico, cuja célula opera sobre 1,09 A de corrente.

A remoção de contaminantes oleosos da água residuária está visivelmente relacionada com a remoção de lodo úmido do processo. Na Figura IV-5 observa-se as bolhas de gás ($\text{H}_{2(\text{g})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$) emergindo dos eletrodos e flotando as impurezas previamente floculadas para a parte superior do reator, ou seja, o lodo úmido, que ao se acumular na superfície, escorregava pela calha sendo acumulado no tanque (T-03).

Ao término do experimento, retirava-se o excesso de lodo dos eletrodos e somava ao recolhido pela calha. Este era colocado na estufa à aproximadamente 105°C , onde era seco e quantificado, ganhando o aspecto similar ao lodo obtido no processo de batelada.

Na Figura IV-5 foi apresentada uma sequência de imagens mostrando a remoção de contaminantes oleosos do sistema de EF ou (EF e CQ).

Figura IV-5: Lodo gerado no sistema contínuo de tratamento da água oleosa sintética.

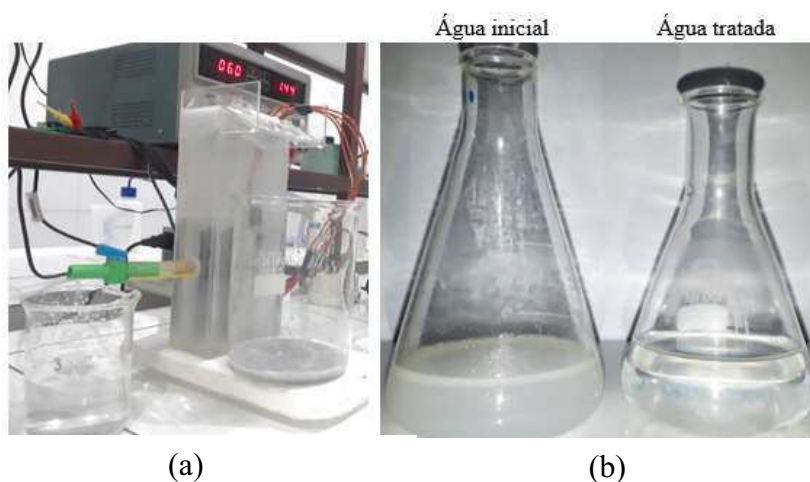


O lodo seco obtido do processo de EF tinha aspecto escuro e era quebradiço, enquanto o lodo do processo misto continha traços amarelados característicos do coagulante químico gerado do processo *ex situ*, além disso, o lodo da CQ era brilhoso e formava uma espécie de rede pegajosa.

Uma observação pertinente é que o volume de lodo removido na primeira câmara do reator foi maior que o da segunda em todos os experimentos. Isso pode ser observado na imagem do canto superior da Figura IV-5, em que mais lodo úmido se acumulou na superfície da primeira câmara. Isso ratifica a divisão do reator em duas seções, apoiados pela pelas observações de (GEORG et al., 2008). Pois os flocos de maior área superficial e de maior resistência foram flotados na primeira, enquanto uma minoria, de pequena área superficial e fragmentados, foram arrastados pelo fluxo volumétrico, emergindo na segunda câmara.

Na Figura IV- 6 foram apresentados o efluente sendo obtido no processo de EF (a) e a comparação entre a água residuária oleosa antes e após o tratamento (b). A água inicial foi caracterizada para cada experimento, quanto aos parâmetros físico-químicos: pH inicial, condutividade, sólidos totais, turbidez, O&G e DQO (Apêndice IV; Tabela IV- 4.1 a Tabela IV- 4.6), cujos valores serão mencionados ao longo do texto. Visivelmente foi possível observar a clarificação do efluente após o tratamento, obtendo-se um bom aspecto final.

Figura IV- 6: Efluente sendo coletado do reator após o tratamento (a) e comparativo entre a água oleosa inicial e a água tratada.



3.2 Análise da resposta do sistema

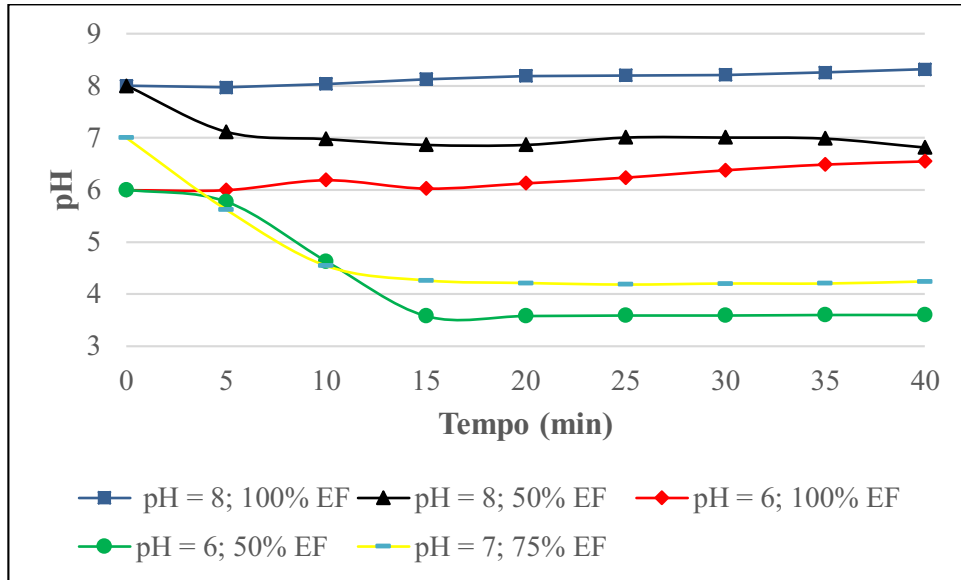
3.2.1 Efeito do pH inicial e da %EF no pH final

Na Figura IV-7 foi apresentado o pH final em função do tempo para os experimentos realizados com EF ou EF e CQ. No geral, observa-se que quando o pH inicial foi 6 ou 8 e o sistema operou com 100% de EF, o pH final cresceu brandamente, principalmente à partir dos 25 min de experimento. Esse comportamento também foi observado por (CHEN et al., 2020; e SHAMAEI et al., 2018). À medida que se processa a EF, há hidrólise das moléculas de água liberando hidroxilas (OH^-). Estas, quando não ligadas aos cátions eletro gerados, ajudam a manter o pH ou mesmo alcalinizar brandamente o meio.

O efeito contrário foi evidenciado para os experimentos com EF e CQ associadas, ou seja, quanto menor o pH inicial e maior a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ aplicada, mais ácido se tornou o efluente tratado. Comportamento que também foi evidenciado por (CHEN et al., 2020; LIU et al., 2018). Segundo os autores, como o sulfato de alumínio é um sal ácido, contribuiu na redução do pH final, ou seja, a quantidade de (OH^-) livres, geradas da EF, não foi suficiente para neutralizar o efeito da acidificação causada pelo coagulante químico.

Portanto, os melhores pH's finais foram obtidos à partir dos pH's iniciais (8 e 6) usando 100% EF e, quando o pH inicial foi 8 e utilizou 50% EF.

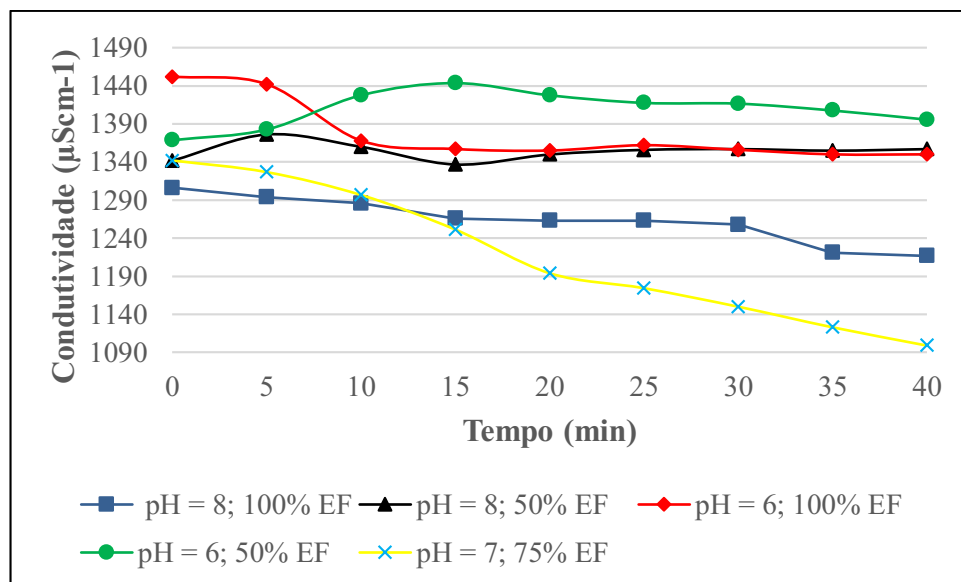
Figura IV-7: Evolução do pH em função do tempo de tratamento.



3.2.2 Efeito do pH inicial e da %EF na Condutividade

Na Figura IV-8 foi apresentado o comportamento da condutividade do efluente ao longo do tempo de tratamento.

Figura IV-8: Evolução da condutividade em função do tempo de tratamento.



A condutividade é um parâmetro muito importante nos processos de tratamento de efluentes por eletrofloculação, pois está diretamente relacionada com a mobilidade iônica. Observa-se que a condutividade inicial variou em decorrência do maior ou menor acréscimo das soluções de HCl ou NaOH adicionadas à água oleosa, visando equalizar o pH inicial. As maiores reduções foram obtidas nos experimentos com 75% e 100% EF, enquanto nos experimentos com 50% EF a condutividade se manteve basicamente constante, comparando o início com o término dos experimentos.

A redução da condutividade pode dar informações sobre a quantidade de sais dissolvidos e que foram removidos do processo, mostrando que na eletrofloculação, espera-se que a grande maioria dos cátions gerados no meio se hidrolisem e deixem o sistema na forma amorfa, contribuindo para a qualidade do efluente tratado.

3.2.3 Efeito do pH inicial e da %EF nos parâmetros de remoção

Na Figura IV- 9 foram apresentados os parâmetros de remoção da água residuária oleosa: sólidos totais (ST), turbidez, óleos e graxas (O&G) e DQO para o intervalo de 0 min a 40 min de experimento.

As maiores remoções de sólidos totais (96,68% e 96,44%) foram alcançadas para os experimentos realizados com (pH = 7 e 75% EF) e (pH = 8 e 100%EF), respectivamente. Estatisticamente, estas médias foram iguais para 95% de confiança e uma diferença média significativa de 3,44. Enquanto que a menor remoção foi de 78,36% para o experimento realizado com (pH = 6 e 50% EF). Isso mostra que, quanto maior o pH inicial e maior a %EF aplicados, maiores remoções de ST são obtidas no sistema contínuo de tratamento de efluente.

Na Tabela V-5.1 (Apêndice V), encontram-se os dados da ANOVA para a remoção de ST, a 95% de confiança. A variância explicada foi $R^2 = 98,84\%$ e o coeficiente de determinação máxima foi $R^2_{\text{máx}} = 99,61\%$. Logo, $R = 0,994$, ou seja, existe uma excelente correlação entre as médias previstas pelo modelo e as médias experimentais. Além disso, a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ foi (6,70), indicando que as médias da % remoção de ST são diferentes. Pelo diagrama de Pareto (Apêndice V; Figura V-5. 1) observa-se que os fatores pH inicial e % EF são estatisticamente significativos assim como a correlação entre a multiplicação destes fatores (pH*%EF). E dentre os fatores, a %EF foi a que mais contribuiu para a maior remoção de ST, seguido do pH inicial.

A remoção de sólidos totais cresceu rapidamente nos primeiros 5 min iniciais, oscilou até os 15 min e, a partir daí, estacionou em uma zona de maior remoção, sofrendo apenas pequenas flutuações.

A maior remoção de turbidez foi de 94,07% para o experimento realizado nas condições (pH inicial = 8 e 100% EF), enquanto que a menor remoção foi de 80,18% para o experimento realizado com (pH inicial = 6 e 100% EF). Pela teste da ANOVA (Tabela V-5.2; Apêndice V) foi observado que as médias foram diferentes, pois a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ foi de 25,67 para 95% de confiança. Já pelo teste *t-student* foi verificado que as médias são estatisticamente diferentes entre si, para uma *dms* igual a (1,6), ou seja, mostrando que a maior remoção de turbidez ocorreu apenas para as condições mostradas acima.

A análise de variância mostrou que $R^2_{\text{máx}} = 99,9\%$ e o valor ajustado foi $R^2 = 99,7\%$, ou seja, existe uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais, pois $R = 0,998$. Pelo diagrama de Pareto (Figura V-5.2; Apêndice V), observou-se que há uma forte dependência da interação pH*%EF, seguida da %EF aplicada na remoção de turbidez.

Os experimentos realizados com pH inicial entre 7 e 8 apresentaram menor taxa de remoção de turbidez que os realizados com pH inicial 6,0 para os 15 min iniciais. Àqueles pH's favorecem a formação rápida do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, que apesar de ser mais eficiente na remoção de impurezas, é pouco solúvel em água e turva mais o meio, inicialmente. Em contrapartida, quando a água residuária é ácida, o Al^{3+} existe principalmente na forma de íons complexos mononucleares de alumínio e cátions metálicos, que se dissolvem no meio, não contribuindo para uma maior turvação inicial. Além disso, Liu et al., (2019) afirmou que estes agem mais rapidamente na remoção de contaminantes, neutralizando o efeito eletrostático das gotículas de óleo na água.

A maior remoção de O&G foi de 97,9% para as condições (pH inicial = 6 e 50% EF), já a menor remoção foi de 94,37% para o experimento realizado nas condições (pH inicial = 8 e 50% EF). Pela teste da ANOVA (Tabela V - 5.3; Apêndice V) foi observado que as médias foram diferentes, pois a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ foi de 4,52 para 95% de confiança. Já pelo teste *t-student* foi verificado que a maior média de remoção foi estatisticamente diferente das demais, para uma *dms* igual a (2,3), ou seja, mostrando que a maior remoção de óleos e graxas ocorreu nas condições mostradas acima.

A análise de variância mostrou que $R^2_{\text{máx}} = 99,43\%$ e o valor ajustado foi $R^2 = 98,29\%$, ou seja, existe uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores

experimentais, pois $R = 0,991$. Pelo diagrama de Pareto (Figura V-5.3; Apêndice V), observou-se assim como para a turbidez, que há uma forte dependência da interação pH*%EF, seguida da %EF aplicada na remoção de O&G.

A melhor taxa de remoção de DQO foi de 97,9% para as condições (pH inicial = 8 e 100% EF). Pela análise de variância (Tabela V-5.4; Apêndice V), a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ foi de (4,50), mostrando que as médias são diferentes para 95% de confiança. Entretanto, pelo teste *t-student* foi verificado que àquela remoção de DQO é estatisticamente igual às demais, com exceção da remoção 94,37%, cujo experimento foi realizado com (pH inicial = 8 e 50% EF).

A análise de variância mostrou que $R^2_{\text{máx}} = 99,43\%$ e o valor ajustado foi $R^2 = 98,28\%$, ou seja, existe uma excelente correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais, pois $R = 0,991$. Pelo diagrama de Pareto (Figura V-5.4, Apêndice V), observou-se que há uma forte dependência da interação pH*%EF na remoção de DQO e que o pH inicial e a %EF não são significativos na remoção.

A observação geral da Figura IV- 9 para todos os parâmetros de remoção, mostra que a (%) de remoção, para uma dada densidade de corrente e/ou uma concentração de coagulante aplicada, em geral, aumenta para todos os experimentos ao longo do tempo de tratamento. Isso ocorre porque o tempo de eletrólise controla as concentrações de Al^{3+} , OH^- e H_2 liberados na solução, que afeta fortemente o grau de reação de hidrólise subsequente (LIU et al., 2018, CHEN et al., 2020).

O tempo de residência do reator ou Tempo de Detença Hidráulico (TDH) pode ser fixado em aproximadamente 25 min, período à partir do qual as taxas de remoção de turbidez, O&G e DQO tornam-se basicamente constantes, sofrendo apenas pequenas flutuações ao longo do processo. Esse tempo também foi observado por (DEMIRBAS & KOBAYA, 2017), ao tratar um efluente, usando: EF, sulfato de alumínio e sulfato férrico. Al-Qodah et al., (2020) ao fazer um estudo dos processos de tratamento de efluentes por EF, EF e CQ, EF e PAC, detectaram um tempo de residência médio de remoção de contaminantes oleosos de 20 min. Isso mostra que o tempo de residência para o reator proposto encontra-se na margem detectada pelos trabalhos da literatura.

A remoção de óleo, traduzidas nas taxas de remoção de O&G e DQO, foi em torno de 97,9 %. A análise de variância mostrou que o pH inicial da água residuária oleosa não foi estatisticamente significativo para a remoção de óleos, ou seja, pode-se tratar o efluente com um pH inicial (6, 7 ou 8), sendo obtidas médias aproximadas das remoções de O&G e DQO.

Isso confirma a hipótese adotada inicialmente, de que este intervalo pH representa a melhor faixa para o tratamento usando EF ou (EF e CQ).

A variável %EF foi mais significativa na remoção de óleo do que o pH inicial, porém, refletindo levemente apenas na remoção de O&G. Observa-se que, quando o pH inicial estava no intervalo (7 a 8) e a %EF elevou-se de 50%EF para 75%EF e desta para 100%EF, a remoção de O&G se elevou de 91,9%, para 92,9% e desta para 95,6%, respectivamente. Isso mostra que para um pH levemente alcalino, a elevação da %EF, traduzida em uma maior corrente elétrica aplicada, contribuiu para uma maior formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, removendo mais óleo.

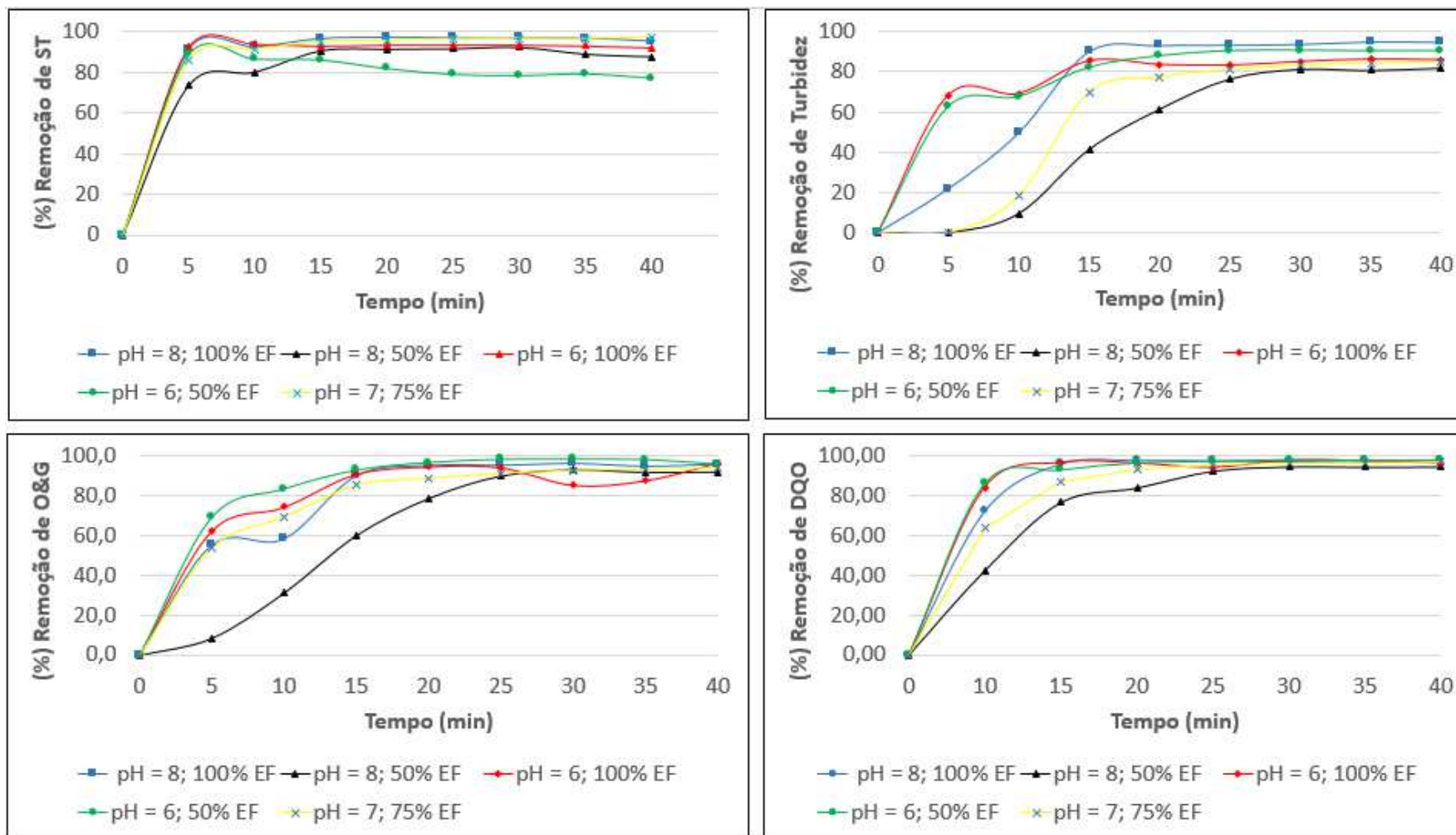
O oposto foi observado para um pH inicial igual a 6, ou seja, quando a %EF foi reduzida de 100% para 50%, a remoção de O&G foi elevada de 91,2% para 97,9%. Logo, para um meio levemente ácido o efeito da CQ é mais atuante que o da EF, implicando em uma maior remoção de óleo. Bensadok et al., (2008) observou que para um pH próximo a 6,0 o efeito da EF na remoção de DQO é menos significativo, obtendo remoções de óleo em torno de 90%. Demirbas & Kobya (2017) também obtiveram as melhores remoções de DQO em torno de 95%, quando trataram uma água residuária com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para um pH inicial entre 6 e 6,5.

A adição do coagulante químico na forma aquosa e antes da entrada do reator contínuo, favoreceu a rápida difusão do Al^{3+} e formação dos hidrolisados mononucleares de alumínio ou do próprio $\text{Al}(\text{OH})_3$ melhorando a remoção de sólidos totais (96,44%), quando comparado com o processo em batelada que removeu 89,5%.

O parâmetro $\text{pH} \cdot \% \text{EF}$ apresentou forte significância para os modelos: % remoção de turbidez, O&G e DQO. Isso ocorreu devido ao fato do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ ser um sal ácido, que ao ser adicionado ao efluente oleoso, já em solução, mudou as características do meio, provocando uma redução na acidez e, conseqüentemente, alterando as características iniciais do tratamento.

Os resultados encontrados foram equivalentes ou até melhores que alguns trabalhos presentes na literatura, realizados para o tratamento de águas oleosas: Nasrullah et al., (2019), obtiveram remoções de 85% de DQO e 84% TS com EF; Chen et al., (2020) removeram 90% por EF e 60% por CQ; Ammar et al., (2019) obtiveram 90% de remoção de ST, 95% de DQO e 92% de turbidez; Priya & Jeyanthi (2019) conseguiram remover por EF, 95,1%, 92,5% e 99% de DQO, O&G e turbidez, respectivamente.

Figura IV- 9: Evolução das taxas de remoção em função do tempo de tratamento.

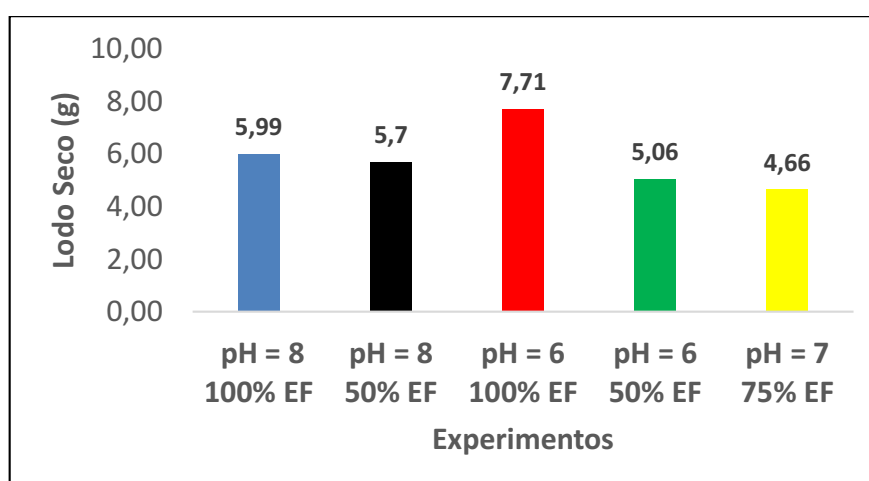


3.3 Análise da geração de lodo

O lodo seco obtido do processo de EF ou (EF e CQ) foi representado no gráfico da Figura IV-10. Para os experimentos realizados com o pH inicial na faixa de 7 a 8, a remoção variou de 4,66g para 5,99g, alcançando sua maior remoção nas condições (pH inicial = 8 e %EF = 100%). Estas condições contribuem para a formação de uma rede de coagulante de $\text{Al}(\text{OH})_3$, com menor área superficial que a gerada na CQ (LEE & GAGNON, 2016), porém, àquela é mais rígida e, portanto, mais resistente a eclosão das bolhas de gás do que a gerada do sulfato de alumínio (CHEN et al., 2020). Isso refletiu nas maiores remoções de ST, turbidez, O&G e DQO, que foi traduzida na remoção de lodo.

Entretanto a geração de lodo no processo não implica sempre na remoção equivalente contaminantes oleosos. Por exemplo, nos experimentos realizados com pH inicial 6, a remoção de lodo foi maior, quando se usou 100%EF (7,71g) ao invés de 50%EF (5,06g), ou seja, houve uma geração maior de coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$ e polinucleares, na primeira condição, só que mais solúvel e menos ativo na remoção de contaminantes oleosos, saindo uma parcela do processo como lodo de coagulante inativo.

Figura IV-10: Massa total de lodo obtida nos processos de EF ou EF e CQ.



A maioria dos trabalhos que se têm visto na literatura e que usaram os processos de EF ou CQ aplicados ao tratamento de efluentes, estão muito engajados em explicar as características do efluente pós-tratamento, porém, poucos abordam que o lodo é um contaminante secundário gerado no processo, que deve ser minimizado (WU PI et al., 2014).

Por exemplo, citaram a utilização do lodo na recuperação de solos, já a grande maioria destaca o uso de aterros sanitários como alternativa para eliminá-los.

Fernandes et al., (2021) apoiados pelos estudos de Chavalparit & Ongwandee (2009) sobre a composição química desse tipo de lodo, propuseram uma destinação que fosse econômica e, ao mesmo tempo, ambientalmente rentável para o lodo de processo. Tal ideia seria utilizá-lo, isento de umidade em um forno para a geração de calor, podendo este beneficiar a própria unidade de tratamento, por exemplo. Já a fração de escória formada após a queima do lodo seco, poderia ser destinada às empresas beneficiadoras do metal alumínio, para reaproveitá-lo.

3.4 Avaliação do custo de operação do sistema

A avaliação dos custos de operação (CO) do sistema foi realizada levando-se em consideração os seguintes pesos ou maiores gastos com o processo: eletricidade, consumo de eletrodo sacrificial, massa de coagulante químico consumida e massa de lodo gerada, multiplicados pelos seus seguintes pesos, conforme a (Eq.3) proposta por Ghosh et al., (2011) e reescrita abaixo.

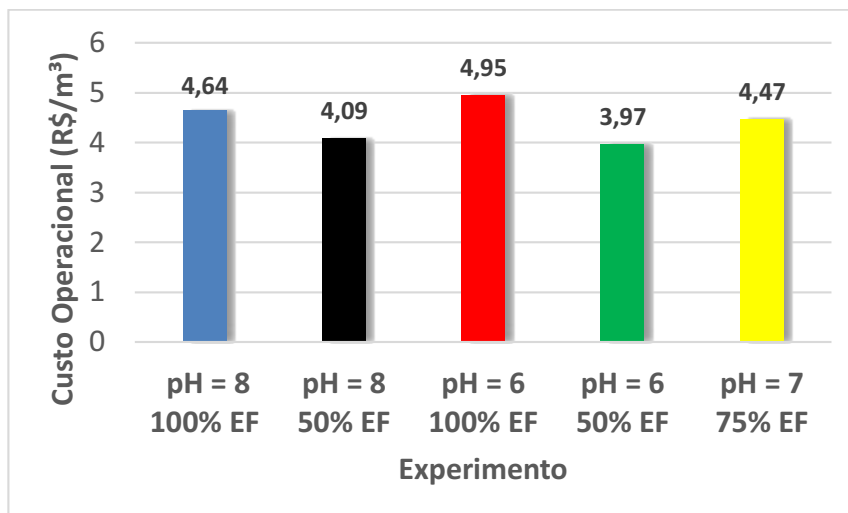
$$CO = 0.48605 \times \frac{U \times I \times t_{EF}}{V} + 15.761 \times \frac{I \times t_{EF} \times M}{3 \times F \times V} + 0.47 \times \frac{m_{coagulante}}{V} + 0.2212 \times \frac{m_{lodo}}{V} \quad (3)$$

Sendo a tarifa para serviços públicos de eletricidade dada pela (ENERGISA, 2021), concessionária de energia elétrica do estado da Paraíba ($a = 0,48605$ R\$/KWh); o custo com eletrodos de alumínio Liga – 8000 para 0,1 cm de espessura ($b = 15,761$ R\$/kg⁻¹); custo com Al₂(SO₄)₃.18H₂O P.A ($c = 0,47$ R\$/kg⁻¹); o custo médio para disposição do lodo em aterros sanitários ($d = 0,2212$ R\$/kg⁻¹) segundo (ZAIED et al., 2020) e m_{lodo} a massa de lodo seco por m³ de efluente tratado.

O maior custo operacional, R\$ 4,95 por m³ de efluente tratado, foi obtido no experimento em que foi removido a maior massa de lodo (pH inicial = 6 e 100%EF), em contrapartida, o menor custo, R\$ 3,97 por m³ foi obtido para o experimento em que se teve menor consumo com eletricidade (kWh) e menor consumo com eletrodo de Al, ou seja, (pH inicial = 6 e 50%EF). No geral, os custos com operação do sistema foram um pouco maior, quando se utilizou 100% EF, ao passo que se reduziu, quando se associou (EF e CQ).

Na Figura IV- 11 foi apresentado o gráfico dos custos operacionais do tratamento da água residuária oleosa usando EF e (EF e CQ) associadas.

Figura IV- 11: Custo operacional com o sistema associado de tratamento de efluentes.



3.5 Determinação do ponto de operação do sistema contínuo

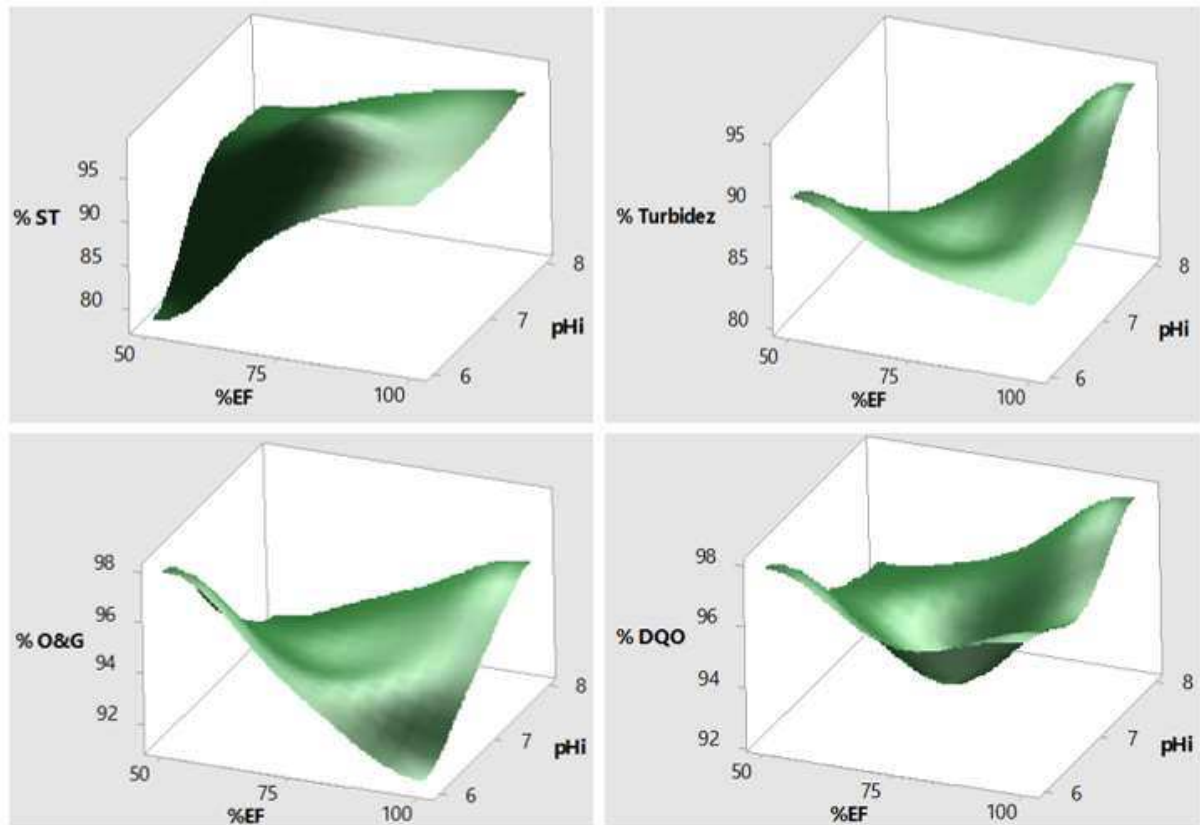
As superfícies de respostas foram obtidas para as variáveis (%) de remoção de ST, turbidez, O&G e DQO, visando analisar graficamente a(s) região(ões) de melhor desempenho do sistema contínuo de EF ou (EF e CQ), conforme apresentadas na Figura IV- 12. Para a geração dos gráficos, foi usado o software estatístico Minitab®, sendo plotadas as variáveis de remoção em função do pH_i (PH inicial) e da %EF.

A partir das análises gerais das superfícies de respostas e do custo operacional calculado no subitem (3.4), foi possível deduzir que o sistema consegue operar de forma eficiente e mais econômica em duas regiões do processo, traduzidas nos seguintes valores, conforme apresentados na Tabela IV-3.

Tabela IV-3: Pontos de operação do sistema contínuo de tratamento de efluente oleoso.

pHi	% EF	% ST	% Turbidez	% O&G	% DQO	Lodo (g)	CO (R\$/m³)
8	100,00	96,44	94,07	95,6	97,9	5,99	4,64
6	50,00	78,36	90,33	97,9	97,81	5,06	3,97

Figura IV- 12: Superfícies de respostas para os parâmetros de remoção de óleo.



O sistema consegue remover de maneira equivalente e eficientemente, O&G e DQO, os quais se resumem nas partículas oleosas, principais contaminantes desse efluente. Entretanto, os dois pontos de operação apresentam particularidades. Por exemplo, tratando-se a água residuária com (pHi = 8 e 100% EF) remove-se mais ST e turbidez, no entanto, para as condições (pHi = 6 e 50 %EF), obtêm-se uma economia de aproximadamente R\$ 670,0 para cada 1000 m³ de efluente tratado. Em contrapartida, o pH final ficou em torno de 3,6 para a última condição de operação, o que implicará num custo adicional com barrilha (Na₂CO₃) ou óxido de cálcio (CaO) para se corrigir o pH do efluente final, antes de lançá-lo no meio, cujo padrão exigido pelo CONAMA (2011) é (9 > pH > 5).

A baixa densidade de corrente (56,25 Am⁻²) no experimento com 50%EF resultou em coagulante gerado com uma ampla faixa de tamanho e estruturas abertas e soltas, os quais, dissolveram-se em parte no efluente e não foram eliminados do processo junto com o lodo, implicando em menores taxas de remoções de ST e turbidez em pH = 6,0. Em contrapartida, para um pH inicial próximo a 8, a elevação da corrente para (113,28 Am⁻²) provocou a redução das moléculas de OH⁻, que deram lugar as espécies catiônicas de hidróxidos, tais como

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (SAUR et al., 1996; AMMAR et al., 2019; LIU et al., 2017), que são bons agentes coagulantes, implicando em melhores remoções de ST e turbidez.

A remoção de taxas equivalentes de O&G e DQO para as duas condições experimentais pode também ter sido favorecida pelo aumento da vazão volumétrica no reator, ou seja, com a entrada mista de água oleosa e coagulante dissolvido. Nesse caso, para ($\text{pHi} = 6$ e $50\% \text{EF}$) o tempo com que as espécies aniônicas (OH^-) encontraram-se com as espécies catiônicas (Al^{3+}) foi reduzido, gerando mais rapidamente compostos de Al. Estes, também encontraram as partículas oleosas, desestabilizando-as em um menor tempo de processo.

O ponto ótimo do sistema contínuo foi obtido através da função (otimização da resposta), usando o software Minitab®. Esta análise identifica a combinação de valores preditos que otimizam as respostas ajustadas (MONTGOMERY et al., 2004). Para esta determinação foram analisadas as variáveis: (%) de remoção de ST, turbidez, O&G e DQO, maximizando-as; além do custo de operação (CO) e da geração de lodo, minimizando-as.

A análise de otimização (Figura V-5.5, Apêndice V) mostrou que o ponto ótimo do sistema contínuo é obtido nas seguintes condições de operação ($\text{pHi} = 8,0$ e $100\% \text{EF}$). Para isto, deve-se alimentar o sistema com uma corrente de 1,45 A e uma vazão volumétrica $0,03 \text{ Lmin}^{-1}$ de água residuária oleosa com um pHi levemente alcalino. Nestas condições obtêm-se uma remoção de 96,44% de ST, 94,07% de turbidez, 95,6% de O&G e 97,9% de DQO, uma geração de 6,0g de lodo e um custo de R\$ 4,64 m^3 de efluente tratado.

A regressão dos dados foi realizada para o intervalo de (0,0 a 25 min), tempo de residência do reator, visando mostrar como ocorreu o decaimento das taxas de remoção (TR) de contaminantes oleosos, representada na variável DQO, da qual se obteve melhores ajustes na análise estatística. A melhor regressão foi obtida para os modelos de 1ª ordem (Figura V-5.6; Apêndice V), conforme representado pela Eq. (4):

i) modelo de 1ª ordem para o ponto ótimo (pH inicial = 8; $100\% \text{EF}$) e $R^2 = 0,9079$,

$$TR = 4732 \times e^{-0,1671 \times t} \quad (4)$$

Este modelo também foi encontrado pela maioria dos autores que trataram efluentes oleosos usando eletrofloculação isolada ou eletrofloculação associada a outros processos (LEITE, 2018; GOBBI et al., 2018; GRAÇA et al., 2019; AL-QODAH et al., 2020).

A comparação do sistema contínuo (Tabela IV-3) com o sistema batelada (Tabela IV-4) mostrou que as remoções em ambos foram aproximadas para O&G e DQO, mesmo tendo sido obtidas taxas um pouco melhores no segundo, com médias em torno de 99,2% para DQO. Na Tabela 8 foram apresentados os resultados obtidos para os experimentos em batelada: (pHi = 8 e 100%EF), (pHi = 8 e 50%EF) e (pHi = 8 e 0%EF).

Tabela IV- 4: Valores obtidos para o processo em batelada.

pHi	% EF	% ST	% Turbidez	% O&G	% DQO	Lodo (g)	CO (R\$/m ³)
8	100,00	76,2	95,1	97,7	99,2	4,53	4,37
8	50,00	63,1	88	96,6	98,6	4,01	3,74
8	0,0	0,0	26,5	73,8	85,2	2,36	3,48

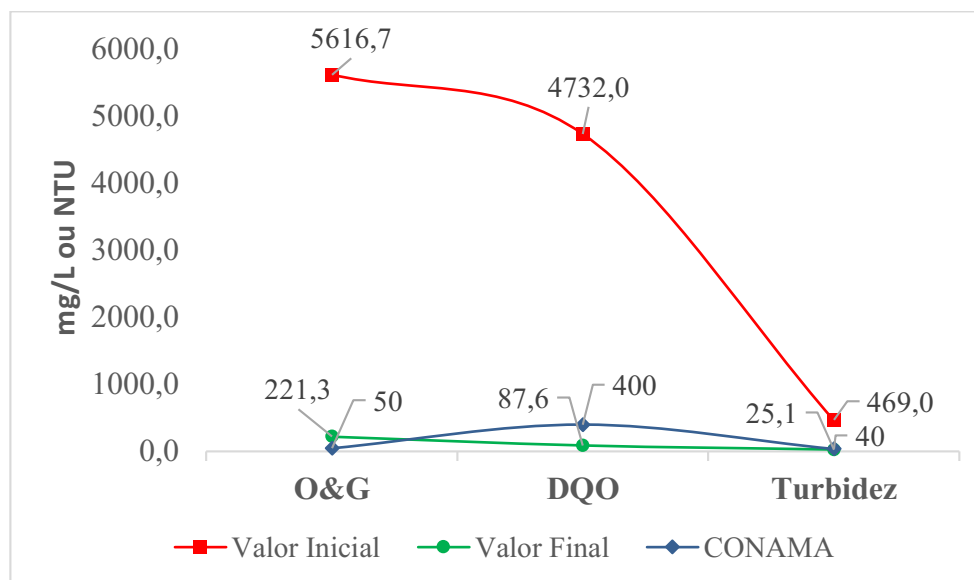
O custo operacional também apresentou semelhanças quando analisado os dois sistemas, sendo os gastos com eletricidade e eletrodos de alumínio, os que mais impactaram em ambos os sistemas. As remoções de ST e turbidez também foram maiores para os experimentos com 100% EF. Já no experimento com 0%EF:100%CQ foi gerado menos lodo no processo, em contrapartida, obteve-se baixas remoções de contaminantes oleosos e um CO elevado quando comparado com os demais experimentos em batelada e em fluxo contínuo.

Assim, a análise comparativa do processo de tratamento no sistema contínuo se mostrou tão eficiente na remoção de contaminantes oleosos quanto o processo em batelada, obtendo remoções de óleo acima de 96% e atingindo um custo operacional praticamente equivalente. Além disso, é importante destacar que os sistemas contínuos exigem menos paradas quando comparados com o batelada e menos mão de obra com operação (GRAÇA et al., 2018).

3.6 Análise global dos parâmetros de remoção

Na Figura IV-13 contêm os melhores resultados para os parâmetros físico-químicos da água residuária oleosa. É possível comparar os resultados das concentrações finais de O&G, DQO e turbidez, com os respectivos valores iniciais, além de compará-los também com os limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), nas resoluções nº375 e nº430, das condições e padrões de lançamento de efluentes.

Figura IV-13: Comparação dos parâmetros físico-químicos da remoção de óleo.



Conforme já visto, os experimentos cujas condições iniciais foram (pH inicial = 6; 50%EF) e (pH inicial = 8; 100%EF) apresentaram as melhores remoções de O&G e DQO, com valores acima de 97% de remoções e, 94% de turbidez para (pH_i = 8; 100%EF).

Os óleos e graxas foi o único parâmetro cujo valor ficou acima do limite estabelecido pela legislação (CONAMA, 2011), enquanto DQO e turbidez ficaram com concentrações abaixo do limite. Além disso, a legislação ainda exige uma redução mínima de 20% de sólidos totais e ausência de sólidos flutuantes, os quais também foram atendidos.

Assim, o reator apresentou uma boa eficiência na remoção de DQO e turbidez, porém o efluente ainda necessita passar por um pós-tratamento antes de ser lançado no meio ambiente, pois, as quantidades maiores de O&G (>221,3 mgL⁻¹) podem favorecer a eutrofização do meio hídrico (MENEZES et al., 2017).

Uma sugestão para a redução dos óleos e graxas seria a inserção de uma caixa de gordura antes do processo reacional, para uma pré-eliminação do excesso de óleos flutuantes, ou a inserção de um sistema de recirculação de parte do efluente tratado, visando a redução da carga de O&G.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados foi possível concluir que:

- 1) o reator contínuo de EF e CQ foi projetado, desenvolvido e operado dentro das condições de processo, sendo encontrado um tempo de residência médio de 25 min. Além disso, quando observada a remoção de lodo, foi possível visualizar uma grande quantidade de sólidos saindo pela primeira câmara, ou seja, ratificando a vantagem de se ter proposto a divisão do reator em dois compartimentos;
- 2) dentre as variáveis manipuladas, o pH inicial e a %EF, esta foi à que mais contribuiu para o tratamento da água residuária oleosa, seguido do efeito do produto (pH*%EF) e do pH inicial, sendo obtidas remoções acima de 96% para contaminantes oleosos, 96% de sólidos totais e 94% de turbidez;
- 3) é possível tratar eficientemente a água residuária oleosa usando duas condições de operação no reator de fluxo contínuo (pHi = 8; 100%EF) e (pHi = 6; 50%EF), removendo em torno de 97% de contaminantes oleosos. A primeira apresentou a vantagem de remover mais sólidos totais e turbidez, já a segunda apresentou um menor custo de operação, mas a desvantagem do efluente final resultar num pH igual a (3,6), ou seja, com elevada acidez;
- 4) o ponto ótimo do sistema foi encontrado para um (pHi = 8 e 100%EF), ou seja, para uma corrente de 1,45A e um meio levemente alcalino. Nestas condições obtêm-se uma remoção de 96,44% de ST, 94,07% de turbidez, 95,6% de O&G e 97,9% de DQO, uma geração de 6,0g de lodo e um custo de R\$ 4,64 m³ de efluente tratado;
- 5) a visualização bolhas de maior diâmetro na superfície líquida da primeira câmara e a ausência destas na segunda câmara, mostrou que a secção do reator de fluxo contínuo em dois compartimentos foi importante para minimizar a contaminação do efluente tratado, o qual deixou o reator pela segunda câmara, cujos resultados foram confirmados com a remoção de mais de (94%) de turbidez.
- 6) o reator mostrou expressiva eficiência para a remoção de sólidos insolúveis (ST, óleos e graxas, DQO e turbidez) quando operado principalmente com EF isolada ou com (EF e CQ) integradas, no tratamento da água residuária oleosa. Entretanto, seria interessante conjugá-lo a um sistema de filtração, conforme estudado no (Capítulo I) ou desenvolver um sistema de refluxo para o efluente tratado, visando reduzir as concentrações de óleos e graxas finais, que ainda se encontram um pouco maiores do que à estabelecida pelo CONAMA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A.L., MAJID, M.A., OOI, B.S., 2011. Functionalized SiO₂ nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. *Desalination*, v.268, p.266–269. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.017>.
- AL-QODAH, Z., TAWALBEH, M., AL-SHANNAG, M., AL-ANBER, Z., BANI-MELHEM, K., 2020. Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. *Science of the Total Environment*, v.744, p. 140 – 806. Homepage: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140806>.
- AMMAR, H.S., ISMAIL, A.D., ABBAS, M. W., 2019. Electrocoagulation technique for refinery wastewater treatment in the internal loop split-plate airlift reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103489>.
- ANDREOLI, C.V., 2006. Alternativas de uso de resíduos do saneamento. Rio de Janeiro: Abes, 417 p.
- AN, C., HUANG, G., YAO, Y., ZHAO, S., 2017. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 537 – 556. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.062>.
- APHA (American Water Work Association), 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. United Book Press, Washington, DC.
- ATKINS, P.W., 1999. Físico-Química, Vol. 3, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.
- ATKINS. P., JONES.L., 2006. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3ª Ed, Porto Alegre: Bookman, 968 p.
- BAZRAFESHAN, E., MOSTAFAPOUR, F.K., FARZADKIA, M., OWNAGH, K.A., MAHVI, A.H., 2012. Slaughterhouse wastewater treatment by combined chemical coagulation and electrocoagulation process. *PLOS One*, v.7, e.40108. Journal homepage: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040108>.
- BAYAR, S., YILDIZ, Y.S., YILMAZ, A.E., İRDEMEZ, S., 2011. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination*, v.280, p.103–107 Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.061>.
- BORTOLUZZI, R.S.O., 2011. A poluição dos solos e águas pelos resíduos de óleo de cozinha. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual de Goiás, 19p. Acessado em: <https://bdm.unb.br/handle/10483/1754>.
- BENSADOK, K., BENAMMAR, A., LAPICQUE, F., NEZZAL, G., 2008. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p.423–430.
- CAÑIZARES, P., MARTÍNEZ, F., JIMÉNEZ, C., SÁEZ, C., RODRIGO, A. M., 2008. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 44 – 51. Journal homepage: <doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.043>.
- CHEN, Y., JIANG, W., LIU, Y., CHEN, M., HE, Y., EDEM, M.A., WANG, T., CHEN, J., 2019. Optimization of an integrated electrocoagulation/sedimentation unit for purification of polymer-flooding sewage. *Journal Electroanal. Chem.* V.842, p.193 - 202. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.049>.
- CHEN, Y., JIANG, W., LIU, Y., KANG, Y., 2020. Quantitative contribution study and comparison between electrocoagulation, anode-electrocoagulation and chemical coagulation

using polymer-flooding sewage. *Chemosphere*, v.250. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126128>.

CRESPILHO, F. N., REZENDE, M. O. O., 2004. *Eletroflotação: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Editora Rima, 96 p. Acessado em: 21/02/2021. URL da monografia: <https://repositorio.usp.br/item/001431567>.

DEMIRBAS, E., KOBAYA, M., 2017. Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 105, p. 79-90. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.10.013>.

DROUCHE, N., AOUDJ, S., HECINI, M., GHAF FOUR, N., LOUNICI, H., MAMERI, N., 2009. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes-characteristics of products. *J. Hazard. Mater*, v.169, p.65–69. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.073>.

EIBAND, M.M.S.G., TRINDADE, K.C.A., GAMA, K., MELO, J.V., MARTÍNEZ-HUITLE, S. C. A., 2014. Elimination of Pb²⁺ through electrocoagulation: applicability of adsorptive stripping voltammetry for monitoring the lead concentration during its elimination, *J. Electroanal. Chem*, v.717–718, p.213–218. Doi: 10.1016/j.jelechem.2014.01.032.

EYVAZ, M., KIRLAR OGLU, M., AKTAS, T.S., YUKSEL, E., 2009. The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J*, v. 153(1-3), p.16–22. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.028>.

EL-ASHTOUKHY, E.Z., FOUAD, Y.O., 2014. Oil removal from oil-water emulsion by electrocoagulation in a cell with rotating cylinder anode. *Electrochemistry*, v.82, p.974–978. Journal homepage: DOI: [10.5796/electrochemistry.82.974](https://doi.org/10.5796/electrochemistry.82.974).

EL-NAAS, M.H., ALHAIJA, M.A., AL-ZUHAIIR, S., 2014. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, n.1, p.56-62. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.024>.

M. M. EMAMJOMEH AND M. SIVAKUMAR., 2009. “Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation / flotation processes,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 5, pp. 1663- 1679.

FEI LIUA; ZHAOXIANG ZHANGB; ZENGLIN WANGC; XIAQING LID; XIAODONG DAIA; LIQIANG WANGA; XUEWU WANGA; ZHENHE YUAN; JIE ZHANGA; MENGXIN CHENA; SHUO WANG., 2019. Experimental study on treatment of tertiary oil recovery wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 144, 107640.

FARHADI, S., AMINZADEH, B., TORABIAN, A., KHATIBIKAMAL, V., ALIZADEH FARD, M., 2012. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photo electrocoagulation, peroxi-electrocoagulation andperoxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal Hazard. Mater*. v. 219, p.35-42. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.013>.

FERNANDES, F.T., ALEXANDRE, G. B., SILVA, J. N., ARAÚJO, G. T., 2015. Planta experimental para tratamento de efluente da produção do biodiesel. *Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC*, v.2, p. 1-4. Disponível em: <<http://www.confeca.org.br>>; Acessado em 06/03/2021;

FERNANDES, T. F., 2016. Avaliação de um reator de fluxo contínuo para eletrofloculação do efluente da purificação do biodiesel. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, CCT, UFCG;

FERNANDES, T. F., ALEXANDRE, B. G., SILVA, N.J., 2017. *A Eletrofloculação como Tecnologia para o Tratamento de Efluentes*. Beau Bassin - Mauritius: Novas Edições Acadêmicas - International Book Market Service LTD. v. 1. 97p.

FERNANDES, T.F., ARAÚJO, G. T., SILVA, J. N., 2021. Análise da geração de lodo no tratamento da água residuária do biodiesel usando eletrofloculação. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC, v.1, Ano 7, p.1 – 5;

FERRO, D.B., SMITH, M., 2007. Global onshore and offshore water production. Journal homepage: <http://www.touchoilandgas.com/global-onshore-offshore-water-a7137-1.html>.

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

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

GARCIA-COSTA, L. A., LUENGO, A., ZAZO, A. J., CASAS, A.J., 2021. Cutting oil-water emulsion wastewater treatment by microwave assisted catalytic wet peroxide oxidation. Separation and Purification Technology, v.257. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117940>.

GARCIA-SEGURA, S., EIBAND, G. S.M.M., MELO, V. J., MARTÍNEZ-HUITLE, A.C., 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, J. Electroanal. Chem, v.801, p. 267-299. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.

GATSIOS, E., HAHLADAKIS, N. J., GIDARAKOS, E., 2015. 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. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.018>.

GEORG, C.I., REZENDE, P.V.R., MALISKA, R.C., 2008. Estudo numérico do escoamento ascendente de uma bolha de gás em um meio líquido. 1º Encontro Brasileiro sobre Ebulição, Condensação e Escoamento Multifásico Líquido-Gás. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

GRAÇA, S. N., ANA M. RIBEIRO, M.A., RODRIGUES, E.A., 2018. Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. Chemical Engineering Science, v. 197, p. 379 – 385. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.038>.

GHOSH, D., MEDHI, C., PURKAIT, M., 2011. Techno-economic analysis for the electrocoagulation of fluoride-contaminated drinking water. Toxicol. Environ. Chem. 93, 424–437.

GOBBI, L. C.A., NASCIMENTO, I.Z, MUNIZ, P; ROCHA, S. M; PORTO, P., 2018. Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions. Journal of Environmental Management, v.213, p.119 – 125. Journal Homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.069>.

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

HASHIM, K.S., SHAW, A., AL KHADDAR, R., PEDROLA, M., PHIPPS, D., 2017. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. J. Environ. Mgt. v.189, p.98-108. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.035>.

HERNÁNDEZ-FRANCISCO, E., PERAL, J., BLANCO-JEREZ, M.L., 2017. Removal of phenolic compounds from oil refinery wastewater by electrocoagulation and Fenton/photo-Fenton processes. Journal of Water Process Engineering, v. 19, p. 96 – 100. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.010>.

HOLT, P.K., BARTON, G.W., WARK, M., MITCHELL, C.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloid Surf. A Physicochemical, v.211, p. 233 - 248. Journal homepage: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00285-6).

HUANG, G., AN, C., YAO, Y., ZHAO, S., CHEN, X., WEI, J., 2013. Development of an Integrated Mobile System for Oilfield Produced Water Treatment. Report for Petroleum Technology Research Centre. Regina, Canada.

И'IN, V.I., SEDASHOVA, O.N., 1999. Industrial ecology – An electroflotation method and plant for removing oil products from effluents. *Chemical and Petroleum Engineering*. V.35, pp. 07 – 08. Journal homepage: <https://doi.org/10.1007/BF02365779>.

KHANDEGAR. V., SAROHA, K. A., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949 – 963. Journal homepage: <10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.

KHOUI, S., ALOUI, F., SAYADI, S., 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Res*, v.40, p.2007–2016. Journal homepage: <10.1016/j.watres.2006.03.023>.

KOBYA, M., GENGEÇ, E., DEMIRBAS, E., 2016. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. Process*, v.101, p.87–100. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>.

KOSMULSKI, M., GUSTAFSSON, J., ROSENHOLM, B. J., 1999. Correlation between the zeta potential and rheological properties of anatase dispersions. *J. Colloid Interface Sci*, v. 209, p. 200–206. Journal homepage: <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5884>.

LEE, S.Y., GAGNON, G.A., 2016. Comparing the growth and structure of flocs from electrocoagulation and chemical coagulation. *J. Water Process Eng.* 10, 20 e 29. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.012>.

LEITE. J. C. A., 2009. Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, CCT. 312p. Acessado em 21/12/2020, no sítio de busca <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/2058>.

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

LEVENSPIEL O., 2000. *Chemical Reaction Engineering: 3rd edition*-John Wiley & Sons.

LIANG, C. Z., SUN, S. P., LI, F. Y., ONG, Y. K., & CHUNG, T. S., 2014. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, v.469, p. 306 –315. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>.

LIU, Y., YUXING LI, Y., JIANG, W., CHEN, M., YANG, J., LI, JI., 2017. Quantitative analysis on removal path of emulsified oil in the reactor of EC. *Separation and Purification Technology*, v. 178, p.288-297. Homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.046> .

LIU, Y., HU, X.M., ZHAO, Y., WANG, J., LU, M.X., PENG, F.H., BAO, J., 2018. Removal of perfluorooctanoic acid in simulated and natural waters with different electro de materials by electrocoagulation. *Chemosphere*, v.201, p.303–309. Homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.129> .

LIU, F., ZHANG, Z., WANG, Z., DAIA, X., WANGA, X., YUANA, Z., ZHANGA, J., MENGXIN CHENA, M., WANGA, S., 2019. Experimental study on treatment of tertiary oil recovery wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v. 144. p 107-640. Homepage: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107640>.

LU, J., LI, Y., YIN, M., MA, X., LIN, S., 2015. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: a study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. *Chem. Eng. J*, v.267, p.86-92. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.011>.

MENESES, J.M., VASCONCELOS, R. F., FERNANDES, T. F., ARAÚJO, G. T., 2012. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation/flotation process: investigation of

operational parameters. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 235-240. Journal homepage: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000200002>.

MENEZES, F.L.G., SILVA, A.J.C., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., ZANTA, C.L.P.S., ALVES, J.J.F., CASTRO, S.S.L., 2017. Electrochemical treatment of shrimp farming effluent: role of electrocatalytic material. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, p.6061-6070.

MERMA, G. A., SANTOS, F. B., REGO, C.A., HACHA, R.R., TOREM, L.M., 2020. Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: Fundamentals and process optimization. *Journal of Materials Research and Technology – JMR&T*, v.9, 6.ed, p. 15164 – 15176. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.107>.

MOLLAH, M.Y., MORKOVSKY, P., GOMES, J.A., KESMEZ, M., PARGA, J., COCKE, D.L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* v.114 (1-3), p.199–210. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.

MOLLAH, M.Y., GOMES, J.A., DAS, K.K., COCKE, D.L., 2010. Electrochemical treatment of Orange II dye solution–use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *Journal Hazard. Mater*, v.174, p.851–858. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.131>.

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

MOUSSA, T.D., EL-NAAS, H.M., NASSER, M., AL-MARRI, J.M., 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, v.186, p.24 – 41. Journal homepage: <doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.

NAJE, S.A., CHELLIAPAN, S., ZAKARIA, Z., AJEEL, A.M., ALABA, A, P. 2017. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater, *Rev. Chem. Eng.* 33 (3), p. 263–292. Homepage:<https://doi.org/10.1515/revce-2016-0019> .

NARIYAN, E., AGHABABAEI, A., SILLANPÄÄ, M., 2017. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation Purification Technology*, v.188, p. 266–281. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.031>.

NASRULLAH, M., ZULARISAM, A.W., KRISHNAN, S., SAKINAH, M., SINGH, L., FEN, Y.W., 2019. High performance electrocoagulation process in treating palm oil mill effluent using high current intensity application. *Chin. J. Chem. Eng.* 27, 208–217. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.021>.

PADAKI, M., SURYA MURALI, R., ABDULLAH, M.S., MISDAN, N., MOSLEHYANI, A., KASSIM, M.A., ISMAIL, A.F., 2015. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. *Desalination*, v. 357, 197–207. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>.

PADMAJA, K., CHERUKURIA, J., ANJI REDDYB, M., 2020. A comparative study of the efficiency of chemical coagulation and electrocoagulation methods in the treatment of pharmaceutical effluent. *Journal of Water Process Engineering*, v.34, p.101-153. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101153>.

PARK, J.S., SEO, K.M., 2011. Intermolecular force. *Interface Science and Technology*, v 18. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00001-3>.

PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., TONGDAUNG, W., KARAKAT, B., NUYUT, T., 2010. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal Environment Manage.* V. 91, p. 918–926. Journal homepage: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.11.008> .

PRIYA, M., JEYANTHI, J., 2019. Removal of COD, oil and grease from automobile wash water effluent using electrocoagulation technique. *Microchemical Journal*, v.150. Journal homepage: doi.org/10.1016/j.microc.2019.104070;

SAUR, F.I., RUBACH, S., FORDE, S. J., KJAERHEIM, G., SYVERSER, U., 1996. Electroflocculation: Removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions. *Filtration & Separation*, p.295 – 301.

SADEGHI, I., AROUJALIAN, A., RAISI, A., DABIR, B., FATHIZADEH, M., 2013. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. *J. Membr. Sci.*v.430, p.24–36. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.051>.

SHAMAEI, L., KHORSHIDI, B., PERDICAKIS, B., SADRZADEH, M., 2018. Treatment of oil sands produced water using combined electrocoagulation and chemical coagulation techniques. *Science of the Total Environment*, v.645, p. 560 – 572. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.387>.

SHER, F., MALIK, A., LIU, H., 2013. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *Journal Environ. Chem. Eng.* v.4, p.684 – 689. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.003>.

SONG, Z., WILLIAMS, C.J., EDYVEAN, R.G.J., 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, v.16, p.249–259. Journal homepage: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00193-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00193-6).

ST – PIERRE, J.; WRAGG, A.A., 1993. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells – Part I. Experimental. *Electrochemical Acta*, v. 38, n. 10, p. 1381-1390. Journal homepage: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80074-A](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80074-A).

TAHREEN, A., JAMI, S. M., ALI, F., 2020. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, n 37. (2020) Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101440>.

TAYLOR, P., GHERNAOUT, D., NACEUR, W. M., GHERNAOUT, B., 2011. A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation. *Desalination Water Treat*, p. 37– 41. Journal homepage: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1493>.

TEGLADZA, D. I., XU, Q., XU, K., GUOJUN LV, LU, JUN., 2021. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 146, p. 169 – 189. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.048>.

TIR, M., MOULAI-MOSTEFA, N., 2008. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *J. Hazard. Mater.* V.158, p.107–115.

VEPSALAINEN, M., 2020. Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. Doctor of Science (Technology). Lappeenranta University of Technology, Mikkeli, Finland. Homepage: <https://www.researchgate.net/deref/>. Acessado em 08/02/2018.

[86] WU PI, KE; XIAO, QU; ZHANG, HUI – QIN; XIA, MIN; GERSON, A. R. Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, n. 6, p. 796 – 806, 2014. Yu, L., Han, M., He, F., 2017. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v.10, p. 1913-1922. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>.

ZAIED, K. B., MAMUNUR RASHID, M., NASRULLAH, M., A.W. ZULARISAM. W. A., PANT, D., SINGH, L., 2020. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, v.72. Journal homepage: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.

ZHU J., WU F., PAN X., GUO J., WENS D., 2011. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n.7, p. 1066-1071. Journal homepage: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60550-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60550-5).

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

APÊNDICES

Apêndice I: Curvas de Calibração

Tabela I-1.1: Dados para construção da curva de calibração para óleos e graxas.

mg O ₂ /L	Óleo:n-Hexano (V:V)	Abs*
0	0:10mL	0,0001
25	0,125mL:10mL	0,0181
100	0,5mL:10mL	0,0325
500	2,5mL:10mL	0,1132
1000	10mL:10mL	0,2756
2000	2000 mg/L	0,5536

*Absorbância.

Figura I-1.1 Curva de Calibração para O&G - óleo (LISA) dissolvido em n-Hexano a 258 nm.

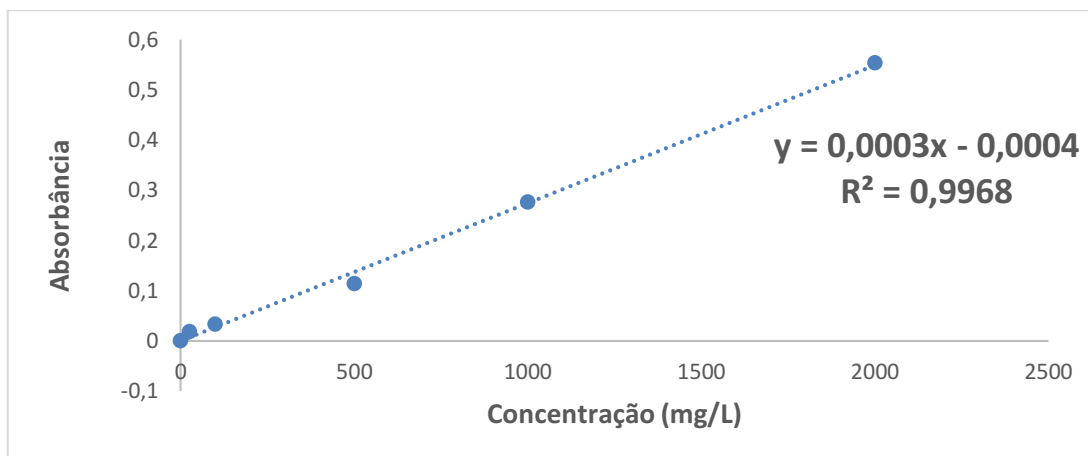
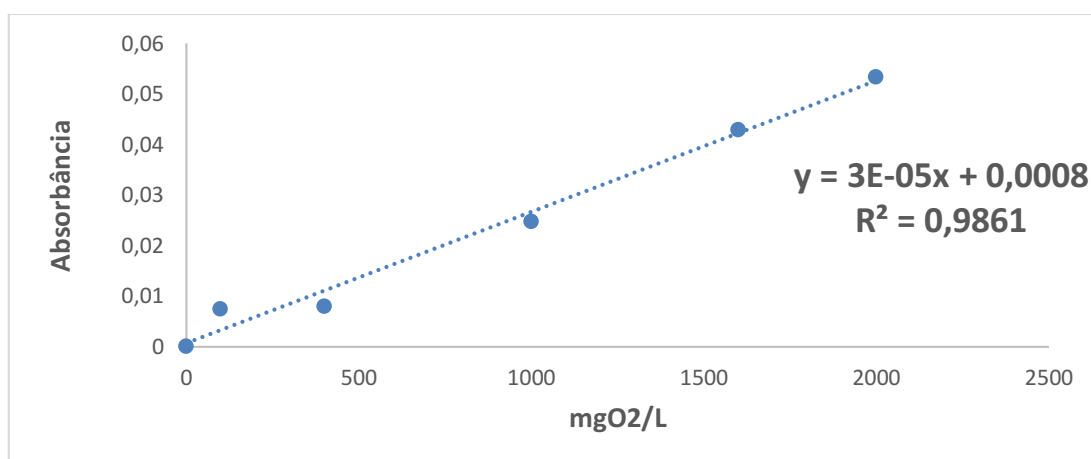


Tabela I-1.2: Dados da curva de calibração para DQO usando Biftalato de Potássio.

mgO ₂ /L	V _{bift} /50mL	Absorbância - A
0	0	0,0001
100	1	0,0075
400	4	0,008
1000	10	0,0248
1600	16	0,0429
2000	20	0,0534

(APHA, 2011).

Figura I-1.2: Curva de Calibração para DQO a 600 nm.



Apêndice II: Médias dos resultados coletados no reator batelada

Quadro II - 1: Dados dos experimentos realizados com 100%EF.

Experimento:1		EF:Al ₂ (SO ₄) ₃ - 100%:0,0%			Data: 12/08/2020	Volume Tratado (L)	1,2		
Condições Iniciais									
pH (i)	Agitação	Corrente	U	Al ₂ (SO ₄) ₃					
	RPM	A	volts	g					
8	50	1,45	6	0					
Efluente Tratado									
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (I)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)	
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%	
40	8,13	1613	6690	152,33	97,72	6982,5	53	99,2	
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)			
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%			
40	385	18,92	95,09	5626	1338	76,22			
Efluente Filtrado									
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (I)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)	
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%	
40	8,03	1818,5	6690	189,33	97,17	6982,5	152,5	97,8	
				533,33					
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)			
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%			
40	385	14,8	96,16	5626	1276	77,32			
Lodo úmido (g)	107,42								
Lodo Seco (g)	2,8435								
Filtro (g)	1,3884								
Lodo no Filtro (g)	1,6872								
Lodo Total (g)	4,5307								

Quadro II - 2: Dados dos experimentos realizados com 75%EF.

Experimento:2		EF:Al ₂ (SO ₄) ₃ - 75%:25%			Data: 12/08/2020	Volume Tratado (L)	1,2		
Condições Iniciais									
pH (i)	Agitação	Corrente	U	Al ₂ (SO ₄) ₃					
	RPM	A	volts	g					
8	50	1,09	6	1,94					
Efluente Tratado									
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (I)	O&G (f)	%R(O&G)	DQO (i)	DQO (f)	%R(DQO)	
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%	
40	7,66	1937	6690	225,67	96,63	6982,5	95	98,6	
				236					
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	%R(TSS)			
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%			
40	385	46,3	87,97	5626	2078	63,06			
Efluente Filtrado									
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (I)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)	
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%	
40	8,03	1985	6690	121	98,19	6982,5	114,5	98,4	
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)			
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%			
40	385	10,04	97,39	5626	1958	65,20			
Lodo úmido (g)	63,152								
Lodo Seco (g)	2,596								
Filtro (g)	1,3884								
Lodo no Filtro (g)	1,4147								
Lodo Total (g)	4,0107								

Quadro II - 3: Dados dos experimentos realizados com 50%EF.

Experimento:3		EF:Al ₂ (SO ₄) ₃ - 50%:50%			Data: 13/08/2020	Volume Tratado (L)	1,2	
Condições Iniciais								
pH (i)	Agitação	Corrente	U	Al ₂ (SO ₄) ₃				
	RPM	A	volts	g		3688		
8	50	0,72	4,8	3,88		3592	3640	
Efluente Tratado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	7,31	2830	6690	391	94,16	6982,5	460	93,4
				236				
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	113	70,65	5626	3640	35,30		
Efluente Filtrado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	7,41	2570	6690	98	98,54	6982,5	47	99,3
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	9,2	97,61	5626	3360	40,28		
Lodo úmido (g)	43,49							
Lodo Seco (g)	2,618							
Filtro (g)	1,3884							
Lodo no Filtro (g)	1,1908							
Lodo Total (g)	3,8088							

Quadro II - 4: Dados dos experimentos realizados com 25%EF.

Experimento:4		EF:Al ₂ (SO ₄) ₃ - 25%:75%			Data: 13/08/2020	Volume Tratado (L)	1,2	
Condições Iniciais								
pH (i)	Agitação	Corrente	U	Al ₂ (SO ₄) ₃				
	RPM	A	volts	g				
8	50	0,36	3,6	5,8199				
Efluente Tratado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	%R(DQO)
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	6,5	3130	6690	1155	82,74	6982,5	729,5	89,6
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	115	70,13	5626	5056	10,13		
Efluente Filtrado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	%R(DQO)
min		µS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	6,6	2930	6690	168,67	97,48	6982,5	79	98,9
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	13,2	96,57	5626	5022	10,74		
Lodo úmido (g)	30							
Lodo Seco (g)	2,57							
Filtro (g)	1,3884							
Lodo no Filtro (g)	0,8044							
Lodo Total (g)	3,3744							

Quadro II - 5: Dados dos experimentos realizados com 0,0%EF.

Experimento: 5		EF:Al ₂ (SO ₄) ₃ - 0%:100%			Data: 20/08/2020	Volume Tratado (L)		
Condições Iniciais								
pH (i)	Agitação	Corrente	U	Al ₂ (SO ₄) ₃				
	RPM	A	volts	g				
8	50	0	0	7,762				
Efluente Tratado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)
min		μS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	5,18	3440	6690	1753,33	73,79	6982,5	1034	85,2
				1901,33				
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	283	26,49	5626	6918	-22,96		
Efluente Filtrado								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	% R (O&G)	DQO (i)	DQO (f)	% R (DQO)
min		μS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	5,39	4840	6690	1282,67	80,83	6982,5	466	93,3
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	146,7	61,90	5626	7038	-25,10		
Lodo úmido (g)		24,6006						
Lodo Seco (g)		2,0923						
Filtro (g)		1,3884						
Lodo no Filtro (g)		0,2644						
Lodo Total (g)		2,3567						

Quadro II - 6: Dados para a água residuária oleosa somente filtrada.

Efluente Somente Filtrado - Data: 22/08/2020								
Tempo	pH (f)	Cond (f)	O&G (i)	O&G (f)	%R(O&G)	DQO (i)	DQO (f)	%R(DQO)
min		μS/cm	mg/L	mg/L	%	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	%
40	8	2780	6690	5683,33	15,05	6982,5	5320	23,8
Tempo	Turb (i)	Turb (f)	% R (Turb)	TSS (i)	TSS (f)	% R (TSS)		
min	NTU	NTU	%	mg/L	mg/L	%		
40	385	420	-9,09	5626	7038	-25,10		
Lodo úmido (g)		6,0192						
Lodo Seco (g)		0,595						
Filtro (g)		2,7768						
Lodo no Filtro (g)		0,595						
Lodo Total (g)		0,595						

Apêndice III: Tratamento estatístico das médias para o reator batelada

Tabela III-3.1: Dados do pH final para o efluente tratado.

pH final (100%EF)	pH final (75%EF)	pH final (50%)
8,13	7,66	7,31
8,03	8,03	7,41
8,26	7,13	7,21

Tabela III-3.2: Análise da ANOVA para o pH final.

Causas	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F
Tratamentos	2	1,0610	0,5305	6,981
Resíduos	6	0,4559	0,07598	
Total	8	1,5171		

Tabela III-3.3: Dados da remoção de turbidez para o efluente tratado.

100%EF AER	100%EF AEF	75%EF AEF	50%EF AEF	25%EF AEF
95,09	96,2	97,4	97,6	96,2
94,1	96	95,7	98,1	97,61
96,08	96,4	99,1	97,1	94,79

AER: após a etapa reacional; AEF: após a etapa de filtração.

Tabela III-3.4: Análise da ANOVA para a remoção de turbidez.

Causas	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F
Tratamentos	4	12,5642	3,141	2,55
Resíduos	10	12,2964	1,2296	
Total	14	24,8606		

Tabela III-3.5: Dados da remoção de O&G para o efluente tratado.

O&G 100%EF	O&G 75%EF	O&G 50%
97,72	96,63	94,16
96,3	96,66	93,88
99,14	96,69	94,44

Tabela III-3.6: Análise da ANOVA para a remoção de O&G.

Causas	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F
Tratamentos	2	20,0472	10,0236	14,348
Resíduos	6	4,1914	0,6986	
Total	8	24,2386		

Tabela III-3.7: Dados da remoção de lodo para o efluente tratado.

Lodo (g) 100%EF	Lodo (g) 75%EF	Lodo (g) 50%
4,53	4,01	3,81
4,83	4,1	3,62
4,23	3,92	4

Tabela III-3.8: Análise da ANOVA para a remoção de lodo.

Causas	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F
Tratamentos	2	0,8288	0,4144	9,2638
Resíduos	6	0,2684	0,04473	
Total	8	1,0972		

Apêndice – IV: Dados do efluente tratado no reator de fluxo contínuo

Tabela IV- 4.1: Dados do pH final para o efluente tratado.

Tempo (min)	pHi = 8 100% EF	pHi = 8 50% EF	pHi = 6 100% EF	pHi = 6 50% EF	pHi = 7 75% EF	pHi = 7 75% EF	pHi = 7 75% EF
0	8	8	6	6	7	7	7
5	7,97	7,12	6	5,77	5,56	5,45	5,84
10	8,04	6,98	6,19	4,63	4,54	4,57	4,52
15	8,13	6,87	6,03	3,58	4,32	4,18	4,28
20	8,19	6,87	6,13	3,58	4,27	4,11	4,24
25	8,2	7,01	6,24	3,59	4,19	4,11	4,23
30	8,21	7,01	6,38	3,59	4,2	4,15	4,26
35	8,26	6,99	6,49	3,6	4,15	4,13	4,32
40	8,32	6,82	6,55	3,6	4,24	4,12	4,35

Tabela IV- 4.2: Médias da evolução da condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo.

Tempo (min)	pH = 8 100% EF	pH = 8 50% EF	pH = 6 100% EF	pH = 6 50% EF	pH = 7 75% EF	pH = 7 75% EF	pH = 7 75% EF
0	1306	1342	1452	1369	1342	1342	1342
5	1294	1376	1442	1383	1313	1329	1338
10	1286	1360	1368	1428	1297	1280	1313
15	1266	1337	1357	1444	1251	1237	1266
20	1263	1350	1355	1428	1208	1187	1187
25	1263	1356	1362	1418	1168	1164	1191
30	1258	1357	1356	1417	1135	1155	1160
35	1221	1355	1350	1408	1096	1142	1131
40	1217	1357	1350	1396	1091	1108	1098

Tabela IV- 4.3: Médias das concentrações de sólidos totais (g/L) em função do tempo.

Tempo (min)	pH = 8 100% EF	pH = 8 50% EF	pH = 6 100% EF	pH = 6 50% EF	pH = 7 75% EF	pH = 7 75% EF	pH = 7 75% EF
0	5106	5144	5106	4260	6612	6264	6453
5	444	1356	292	488	688	616	100,8
10	392	1024	392,8	584	440	300	708
15	176	484	316	600	144	180	388
20	148	444	360	780	120	236	280
25	156	432	332	900	068	152	248
30	160	396	332	924	148	172	208
35	168	568	356	888	132	204	212
40	244	632	400	976	100	108	204

Tabela IV- 4.4: Médias das concentrações de turbidez (NTU) em função do tempo.

Tempo (min)	pH = 8		pH = 6		pH = 7		pH = 7
	100% EF	50% EF	100% EF	50% EF	75% EF	75% EF	75% EF
0	469,00	469,00	469,00	469,00	469,00	469,00	469,00
5	367,00	469,00	149,00	176,000	469,00	469,00	469,00
10	237,00	425,00	145,00	152,000	440,00	286,00	424,00
15	47,20	275,00	68,80	84,300	181,00	89,10	153,00
20	33,00	181,00	77,20	57,300	111,00	77,20	130,00
25	31,90	110,00	78,80	45,600	86,40	78,10	99,30
30	29,80	87,30	70,60	44,500	77,20	78,90	78,30
35	24,40	90,00	64,70	45,900	70,10	75,90	71,70
40	25,10	84,50	66,60	45,500	72,70	74,10	65,80

Tabela IV - 4.5: Médias das concentrações de O&G (mg/L) em função do tempo.

Tempo (min)	pH = 8		pH = 6		pH = 7		pH = 7
	100% EF	50% EF	100% EF	50% EF	75% EF	75% EF	75% EF
0	5616,67	5616,67	5616,67	5616,67	5616,67	5616,67	5616,67
5	2513,33	5134,67	2104,33	1723,33	2550,67	2398,67	2842,35
10	2334,67	3856	1432	920,067	1966,67	1549,33	1620,54
15	559,33	2232,67	499	389,33	1042,67	569	838,42
20	266	1187	289	177,67	589	570,67	691,69
25	261,75	551,33	312,33	83,67	449,33	470	525,06
30	211	379	810	78,33	377,67	430,33	411,49
35	288	448,67	680,33	90,667	366,67	399,67	347,83
40	231,33	438	181,33	221,33	329,33	373	286

Tabela IV- 4.6: Médias das concentrações de DQO (mg/L) em função do tempo.

Tempo (min)	pH = 8		pH = 6		pH = 7		pH = 7
	100% EF	50% EF	100% EF	50% EF	75% EF	75% EF	75% EF
0	4732	4732	4732	4732	4732	4732	4732
5	1326	4080,4	958	924	1930	1576	1586
10	1308,4	2718	738	660	1852	1562	1716
15	176,6	1091	149,5	329	659,5	630	507,5
20	90,5	742,5	167	162	369	193	329
25	102	343	267,5	122,5	242	154,5	251,5
30	115	237,6	93	82,5	145,5	188,5	190
35	92,5	245,75	111	100	114	179,5	201
40	87,6	239	153,5	109,5	83,5	159,5	162,5

Apêndice V: Tratamento estatístico dos resultados obtidos no reator de fluxo contínuo

Tabela V-5.1: Dados da ANOVA para a remoção de Sólidos Totais.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	303,325	75,831	129,05	0,008
Linear	2	180,546	90,273	153,62	0,006
pH	1	36,906	36,906	62,80	0,016
% EF	1	143,640	143,640	244,44	0,004
Interações de 2 fatores	1	32,319	32,319	55	0,018
pH*% EF	1	32,319	32,319	55	0,018
Curvatura	1	90,460	90,460	153,94	0,006
Erro	2	1,175	0,588		
Total	6	304,5			

Figura V-5. 1: Diagrama de Pareto para a remoção de Sólidos Totais.

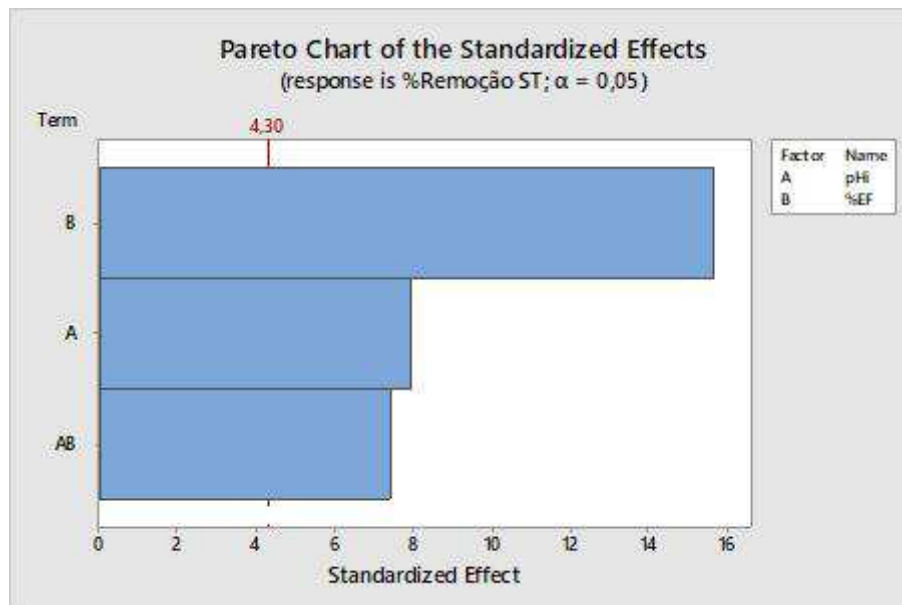


Tabela V-5.2: Dados da ANOVA para a remoção de Turbidez.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	136,868	34,2171	494,23	0,002
Linear	2	18,804	9,4018	135,80	0,007
pH	1	0,314	0,3136	4,53	0,167
% EF	1	18,490	18,4900	267,07	0,004
Interações de 2 Fatores	1	91,968	91,9681	1328,38	0,001
pH*% EF	1	91,968	91,9681	1328,38	0,001
Curvatura	1	26,097	26,0966	376,94	0,003
Erro	2	0,138	0,0692		
Total	6	137,007			

Figura V-5.2: Diagrama de Pareto para a remoção de Turbidez.

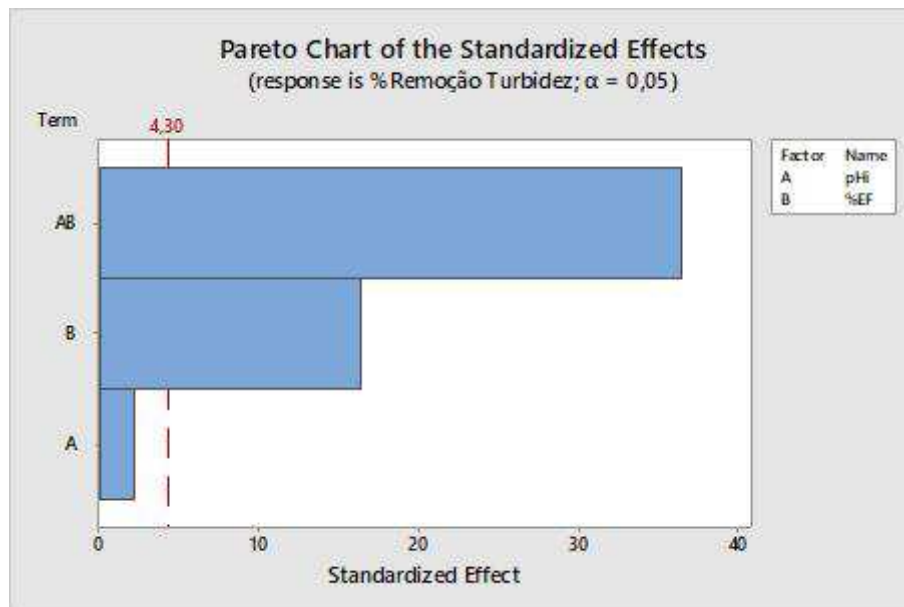


Tabela V - 5.3: Dados da ANOVA para a remoção de Óleos e Graxas.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	32,4676	8,1169	86,97	0,011
Linear	2	2,8900	1,4450	15,48	0,061
pH	1	0,6400	0,6400	6,86	0,120
% EF	1	2,2500	2,2500	24,11	0,039
Interações de 2 fatores	1	27,0400	27,0400	289,71	0,003
pH*% EF	1	27,0400	27,0400	289,71	0,003
Curvatura	1	2,5376	2,5376	27,19	0,035
Erro	2	0,1867	0,0933		
Total	6	32,6543			

Figura V-5.3: Diagrama de Pareto para a remoção de Óleos e Graxas.

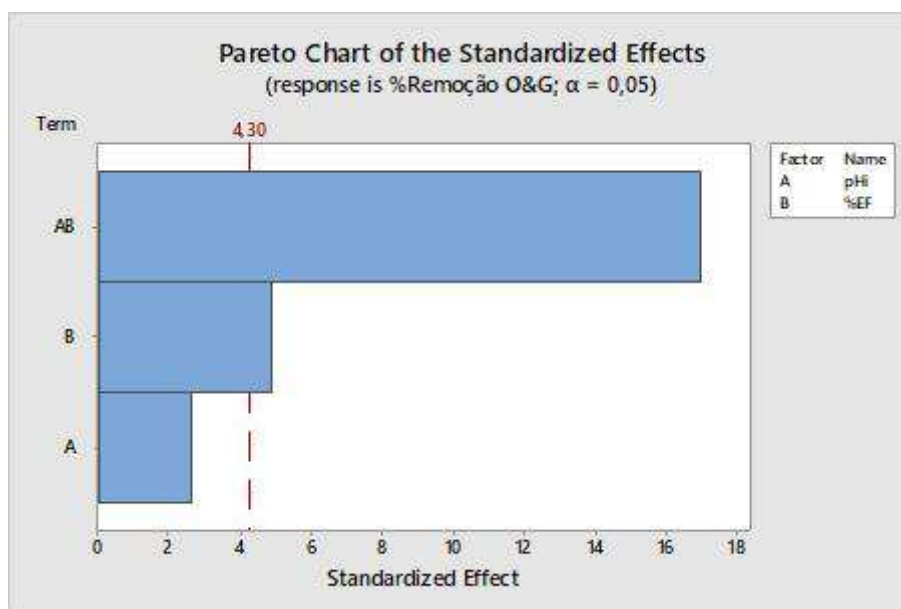


Tabela V-5.4: Dados da ANOVA para a remoção de DQO.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	32,3583	8,0896	86,67	0,011
Linear	2	2,7185	1,3592	14,56	0,064
pH	1	1,2544	1,2544	13,44	0,067
% EF	1	1,4641	1,4641	15,69	0,058
Interações de 2 fatores	1	5,3824	5,3824	57,67	0,017
pH*% EF	1	5,3824	5,3824	57,67	0,017
Curvatura	1	24,2574	24,2574	259,90	0,004
Erro	2	0,1867	0,0933		
Total	6	32,5449			

Figura V-5.4: Diagrama de Pareto para a remoção de DQO.

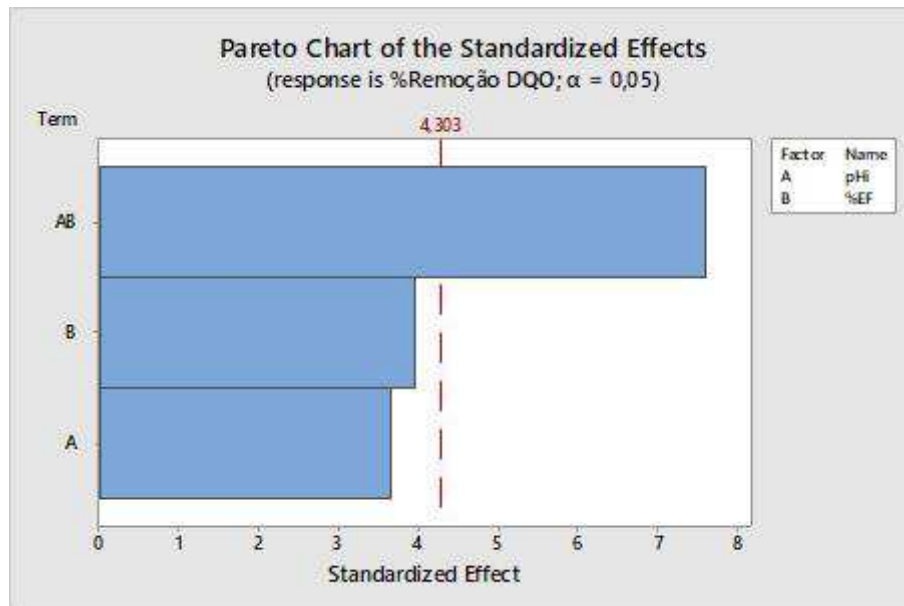


Figura V-5.5: Análise de otimização do sistema contínuo.

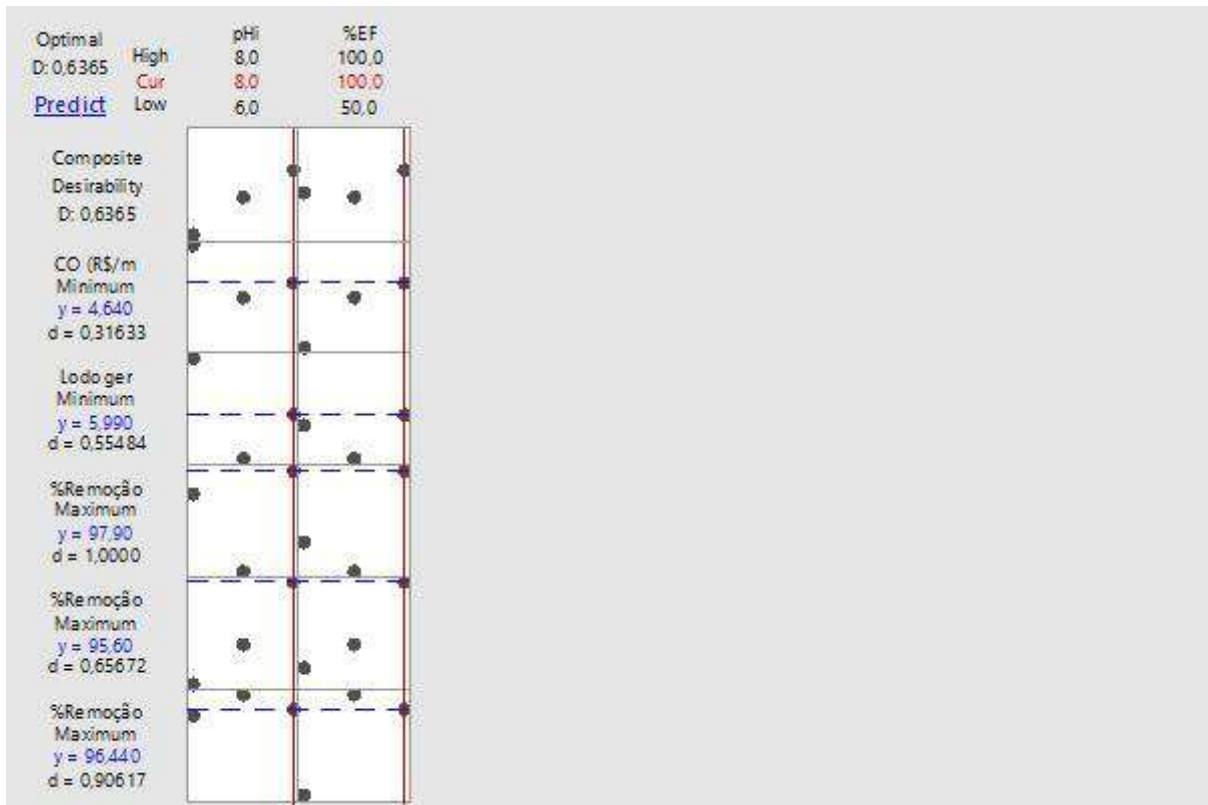


Figura V-5.6: Regressão linear da concentração de DQO no tempo.

