

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

BÁRBARA ZON NASCIMENTO

**ELETROFLOCULADOR CONTÍNUO E MONITORADO PARA TRATAR EMULSÃO
OLEOSA SINTÉTICA: ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO E DO
CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA**

SÃO MATEUS

2020

BÁRBARA ZON NASCIMENTO

**ELETROFLOCULADOR CONTÍNUO E MONITORADO PARA TRATAR EMULSÃO
OLEOSA SINTÉTICA: ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO E DO
CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto.

Coorientador: Prof. Dr. Flávio Duarte Couto Oliveira.

SÃO MATEUS

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

N244e Nascimento, Bárbara Zon, 1995-
Eletrofloculador contínuo e monitorado para tratar emulsão oleosa sintética: Análise da eficiência de separação e do consumo de energia elétrica / Bárbara Zon Nascimento. - 2020. 97 f. : il.

Orientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.
Coorientador: Flávio Duarte Couto Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Eletrofloculação. 2. Emulsão óleo em água. 3. Eficiência energética. I. Porto, Paulo Sérgio da Silva. II. Oliveira, Flávio Duarte Couto. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

BÁRBARA ZON NASCIMENTO

**ELETROFLOCULADOR CONTÍNUO E MONITORADO PARA TRATAR
EMULSÃO OLEOSA SINTÉTICA: ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE
SEPARAÇÃO E DO CONSUMO ENERGIA ELÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 25 de março de 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Flávio Duarte Couto Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Prof. Dr. Marcelo Silveira Bachelos
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Patrícia Teixeira Leite Asano
Universidade Federal do ABC

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PAULO SERGIO DA SILVA PORTO - SIAPE 1545509
Departamento de Engenharia e Tecnologia - DET/CEUNES
Em 21/05/2020 às 14:22

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/24767?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
FLAVIO DUARTE COUTO OLIVEIRA - SIAPE 2478079
Departamento de Computação e Eletrônica - DCE/CEUNES
Em 21/05/2020 às 16:20

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/24800?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARCELO SILVEIRA BACELOS - SIAPE 1649986
Departamento de Engenharia e Tecnologia - DET/CEUNES
Em 21/05/2020 às 17:32

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/24824?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EUSTAQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO - SIAPE 1172693
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 22/05/2020 às 09:36

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/24875?tipoArquivo=O>

AGRADECIMENTOS

À Deus por sonhar e definir propósitos muito mais altos do que eu poderia imaginar, por nunca me desamparar e me sustentar para crer em suas promessas, mesmo quando as circunstâncias não se apresentavam favoráveis.

Aos meus pais (Elcimar e Francisco) por todo amor, compreensão, cuidado, apoio e incentivo. Obrigada por serem meu amparo e por acreditarem nos meus sonhos. Eu amo vocês mais do que a mim mesma!

Expresso minha gratidão à todos meus familiares e amigos que sempre foram amáveis, conselheiros, intercessores e me davam palavras de ânimo nos momentos difíceis. Em especial a minha amiga e companheira nas atividades do mestrado: Thais Caliman Catelan; Minha amiga que ajudou nos desenhos, gráficos e me ouvia por horas no telefone: Larissa Thomaz; Minhas amigas e irmãs que sempre oravam e me encorajavam: Adriane Saturnino, Lorena Rodrigues e Priscilla França! Aos colegas de laboratório: Igor Bachieti, Estefani Marques, Nicholas Berger e Juliana Braga. Ao Yeverson por ter me auxiliado nos desenhos e ao Will pela disponibilidade e ajuda nos gráficos.

Sou grata ao meu orientador Paulo Sérgio da Silva Porto e meu coorientador Flávio Duarte Couto Oliveira por todos os ensinamentos, apoio, paciência, auxílio e dedicação. Sem vocês esse trabalho não seria possível. Obrigada pelo encorajamento, respeito e confiança que depositaram em mim e por me concederem a oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço à todos os professores que me auxiliaram no desenvolvimento dessa pesquisa, fornecendo ideias inovadoras, sanando dúvidas e permitindo o uso de seus laboratórios e equipamentos. Em especial ao professor Aloísio José Bueno Cotta pelo auxílio na análise do alumínio e por disponibilizar o laboratório de Química Analítica; À professora Laura Marina Pinotti pela ajuda na metodologia da demanda química de oxigênio e pela acessibilidade ao laboratório de Processos Biotecnológicos; À professora Ana Paula Oliveira Costa pelos conselhos e por permitir o uso do laboratório de Química Geral e Inorgânica; Ao professor Marcelo Silveira Bacelos e Yuri Nascimento Nariyoshi pelas contribuições enriquecedoras na qualificação.

Aos técnicos de laboratório pelo apoio, disponibilidade, compreensão e cooperação. Particularmente, expresso minha sincera gratidão ao técnico do laboratório de Química: Jean Carlos Fiorotti. Agradeço pela confiança e ajuda em todos os momentos.

À Universidade Federal do Espírito Santo pelo preparo teórico e prático, o qual pude usufruir para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES).

RESUMO

Os efluentes oleosos são gerados em muitos processos industriais, tais como metalurgia, refino de petróleo, petroquímica, indústrias de alimentos, fabricação de tintas, couro e acabamento de metais. O descarte inadequado desses efluentes compromete os recursos hídricos devido a baixa degradabilidade do óleo. Nesse contexto, há uma busca por métodos de tratamento mais eficientes e economicamente viáveis. Nessa pesquisa, investigou-se o uso da eletrofloculação no tratamento de uma emulsão oleosa sintética com concentração inicial de 200 mg/L em uma bancada monitorada. Foi realizado um planejamento de experimentos de 3^2 com distância entre eletrodos fixa em 2 cm para a análise dos efeitos dos fatores. Os efeitos das variáveis tempo espacial (24, 30 e 36 min) e tempo de inversão de polaridade (10, 20 e 30 s) foram avaliados em relação ao consumo de energia elétrica e ao percentual de remoção do teor de óleos e graxas, demanda química de oxigênio e turbidez. A partir das condições experimentais alcançou-se %TOG entre 69,17 e 91,46 %, %DQO entre 92,80 e 96,25 %, %Turb entre 99,23 e 99,79 % e C_{en} entre 4,193 e 7,210 kW.h/m³. A maior eficiência de remoção de óleo foi de 91,46 % no tempo espacial de 36 min e tempo de inversão de polaridade de 30 s. Nessa condição, o gasto energético foi cerca de 6 kW.h/m³. Os modelos estatísticos obtidos foram satisfatórios para prever resultados de testes com condições experimentais dentro do intervalo investigado. O pH e a temperatura do efluente final atenderam a legislação ambiental vigente. A concentração de alumínio no efluente apresentou um valor maior do que o permitido pela legislação, variando entre 28,2 e 66 mg/L em pH 2 e entre 2,6 e 8,8 mg/L em pH 7. Os resultados obtidos permitiram concluir que a técnica de eletrofloculação foi eficiente para o tratamento de efluentes oleosos.

Palavras-chave: Eletrofloculação. Emulsão óleo em água. Eficiência energética.

ABSTRACT

Oily effluents are generated in many industrial processes, such as metallurgy, oil refining, petrochemicals, food industries, paint, leather and metal finishing. The improper disposal of these effluents compromises water resources due to the low degradability of the oil. In this context, there is a search for more efficient and economically viable treatment methods. In this research, it was investigated the use of electroflocculation in the treatment of a synthetic oily emulsion with an initial concentration of 200 mg/L in a monitored bench. An experiment design of 3^2 was implemented with the distance between electrodes fixed at 2 cm to analyze the effects of the factors. The effects of retention time (24, 30 and 36 min) and polarity inversion time (10, 20 and 30 s) were evaluated in relation to electricity consumption and the percentage of removal of oil and grease content, chemical oxygen demand and turbidity. From the experimental conditions, %TOG was achieved between 69.17 and 91.46 %, %COD between 92.80 and 96.25 %, %Turb between 99.23 and 99.79 % and C_{en} between 4.193 and 7.210 kW.h/m³. The highest oil removal efficiency was 91.46 % in the retention time of 36 min and in the polarity inversion time of 30 s. In this condition, the energy consumption was approximately 6 kW.h/m³. The statistical models were satisfactory to predict test results with experimental conditions in the investigated range. The pH and temperature of the final effluent attended to the current environmental legislation. The aluminum concentration in the effluent was higher than is allowed by legislation, varying between 28.2 and 66 mg/L at pH 2 and between 2.6 and 8.8 mg/L at pH 7. The results obtained allowed conclude that the electroflocculation technique was efficient for the treatment of oily effluents.

Keywords: Electrocoagulation. Oil and water emulsion. Energy efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes tipos de emulsão.....	23
Figura 2 - Representação esquemática de um reator de eletrofloculação.	31
Figura 3 - Fluxograma geral das etapas da metodologia.	42
Figura 4 - Esquema representativo da bancada de eletrofloculação.....	45
Figura 5 – Placa de alumínio que compõe o eletrodo (dimensões em cm).....	46
Figura 6 - Fluxograma da metodologia do teor de óleos e graxas.	53
Figura 7 - Fluxograma da metodologia da demanda química de oxigênio.	55
Figura 8 - Fluxograma da metodologia de determinação do teor de alumínio.	57
Figura 9 - Preparo da emulsão sintética.....	59
Figura 10 - Curva da cinética de separação da emulsão.	60
Figura 11 - Imagens da emulsão por microscopia ótica em diferentes tempos.....	61
Figura 12 - Histogramas de DTG nos tempos de 0, 10 e 48 h.	61
Figura 13 - Superfície de resposta para %TOG.	66
Figura 14 - Análise de resíduos para %TOG.....	68
Figura 15 - Superfície de resposta para %DQO.....	69
Figura 16 - Análise de resíduos para %DQO.	70
Figura 17 - Superfície de resposta para %Turb.....	72
Figura 18 - Análise de resíduos para %Turb.....	73
Figura 19 - Superfície de resposta para C_{en}	75
Figura 20 - Análise de resíduos para C_{en}	76
Figura 21 - Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação entre métodos de tratamento de efluentes oleosos.	26
Quadro 2 - Artigos sobre o tratamento de efluentes oleosos.	27
Quadro 3 - Comparação das condições operacionais das pesquisas.	29
Quadro 4 - Vantagens e desvantagens da eletrofloculação.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das emulsões em relação ao tamanho de gota.....	23
Tabela 2 - Propriedades do óleo 15W-40 fornecidas pelo fabricante.....	42
Tabela 3 - Dimensões dos equipamentos do aparato experimental.....	45
Tabela 4 - Fatores e níveis estudados.	49
Tabela 5 - Matriz do planejamento de experimentos 2^3	49
Tabela 6 - Matriz do planejamento de experimentos 3^2	50
Tabela 7 - Dados da emulsão ao longo do tempo.....	62
Tabela 8 - %TOG em função das condições operacionais.	63
Tabela 9 - Resultados dos efeitos dos fatores sobre o %TOG.....	64
Tabela 10 - %TOG, %DQO, %Turb e C_{en} em função das condições operacionais. .	65
Tabela 11 - Análise estatística para %TOG.	66
Tabela 12 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %TOG..	67
Tabela 13 - Análise estatística para %DQO.....	69
Tabela 14 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %DQO. .	70
Tabela 15 - Análise estatística para %Turb.....	72
Tabela 16 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %Turb. .	73
Tabela 17 - Análise estatística para C_{en}	75
Tabela 18 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para C_{en}	76
Tabela 19 - Dados de condutividade, pH e variação de temperatura.....	78
Tabela 20 - Dados do teor de alumínio.	83

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

[] – Concentração	[mg/L]
ΔT – Variação de temperatura	[°C]
Al – Teor de alumínio	[mg/L]
CA – Corrente alternada	[A]
CC – Corrente contínua	[A]
C_{en} – Consumo de energia elétrica	[kW.h/m ³]
d_{32} – Diâmetro médio de Sauter	[μ m]
DE - Distância entre eletrodos	[cm]
d_i – Diâmetro de gota de óleo	[μ m]
DQO - Demanda Química de Oxigênio	[mg/L]
DQO_{final} – Demanda química de oxigênio final	[g de O ₂ /L]
$DQO_{inicial}$ – Demanda química de oxigênio inicial	[g de O ₂ /L]
F – Constante de Faraday	[C/mol]
i – Corrente elétrica aplicada	[A]
i_m – Corrente elétrica média aplicada	[A]
Rpm – Rotação por minuto	[rpm]
SST - Sólidos Suspensos Totais	[mg/L]
T – Tensão cedida pela fonte	[V]
t' – Tempo de reação	[h]
t_0 – Tempo zero	[min]
T_{emp} – Valor de temperatura corrigida	[°C]
T_{med} – Temperatura medida	[°C]
T_{esp} – Tempo espacial	[min]
T_f – Temperatura final	[°C]
T_i – Temperatura inicial	[°C]
T_{inv} - Tempo de inversão de polaridade	[s]
TOG – Teor de óleos e graxas	[mg/L]
TOG_{final} – Teor de óleos e graxas final	[mg/L]
$TOG_{inicial}$ – Teor de óleos e graxas inicial	[mg/L]
Turb – Turbidez	[NTU]
$Turb_{final}$ – Turbidez final	[NTU]

Turb _{inicial} – Turbidez inicial	[NTU]
U – Tensão aplicada no processo	[V]
V – Volume do efluente tratado	[m ³]
V _{amostra} – Volume de amostra	[mL]
V _{exp} – Valor obtido experimentalmente	
V _{mod} – Valor obtido pelo modelo estatístico	
Abs – Absorbância	
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente	
DTG – Distribuição do tamanho de gotas	
e ⁻ - Elétron	
EF - Eletrofloculação	
M – Metal	
n _i – Frequência	
O/A - Emulsão simples óleo em água	
A/O - Emulsão simples água em óleo	
O/A/O - Emulsão múltipla óleo-água-óleo	
A/O/A - Emulsão múltipla água-óleo-água	
p. a. – Pureza analítica	
pH – Potencial hidrogeniônico	
R ² - Coeficiente de correlação	
R ² -ajust - Coeficiente de correlação ajustado	
%Erro relativo – Erro relativo percentual	
%DQO – Percentual de remoção da demanda química de oxigênio	
%TOG – Percentual de remoção do teor de óleos e graxas	
%Turb – Percentual de remoção de turbidez	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. EMULSÃO.....	22
3.2. PROBLEMÁTICA ASSOCIADA AOS EFLUENTES OLEOSOS	24
3.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS.....	25
3.4. PESQUISAS SOBRE TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS POR ELETROFLOCULAÇÃO	27
3.5. ELETROFLOCULAÇÃO: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES.....	30
3.5.1. Material do eletrodo.....	34
3.5.2. pH inicial.....	35
3.5.3. Condutividade.....	36
3.5.4. Distância entre eletrodos.....	37
3.5.5. Densidade de corrente	38
3.5.6. Vazão volumétrica e tempo espacial	39
3.5.7. Inversão de polaridade.....	40
3.5.8. Custo de operação	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. PREPARO DA EMULSÃO OLEOSA SINTÉTICA	42
4.2. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO	43
4.2.1. Cinética de separação do óleo na emulsão.....	43
4.2.2. Determinação do tamanho médio da gota de óleo na emulsão	44
4.3. APARATO EXPERIMENTAL	44
4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.5. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	48
4.6. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	52
4.6.1. Teor de óleos e graxas (TOG).....	52
4.6.2. Demanda química de oxigênio (DQO).....	54
4.6.3. Determinação do teor de alumínio	56
4.6.4. Condutividade elétrica	58
4.6.5. pH.....	58

4.6.6. Turbidez.....	58
4.6.7. Temperatura.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. PREPARO E ANÁLISE DA CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DE ÓLEO DA EMULSÃO	59
5.2. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO.....	60
5.3. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS.....	63
5.3.1. Modelo estatístico para %TOG	65
5.3.2. Modelo estatístico para %DQO.....	68
5.3.3. Modelo estatístico para %Turb.....	71
5.3.4. Modelo estatístico para o consumo de energia elétrica (C_{en}).....	74
5.4. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE, pH E TEMPERATURA.....	77
5.4.1. Condutividade.....	78
5.4.2. pH.....	79
5.4.3. Temperatura.....	80
5.5. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NO EFLUENTE FINAL ...	81
5.6. ANÁLISE CONJUNTA DAS VARIÁVEIS RESPOSTAS.....	83
6. CONCLUSÃO.....	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A: Calibração dos sensores.....	93
APÊNDICE B: Dados referentes ao TOG.....	95
APÊNDICE C: Dados referentes à DQO.....	97
APÊNDICE D: Dados referentes ao Teor de Alumínio	99
APÊNDICE E: Dados referentes ao Planejamento de Experimentos	101
APÊNDICE F: Esquema representativo da bancada de eletrofloculação	103

1. INTRODUÇÃO

A geração de grandes volumes de efluentes oleosos nos diversos setores industriais representam um problema ambiental (PAJOOTAN; ARAMI; MAHMOODI, 2012). As principais fontes geradoras incluem as indústrias de alimentos, têxteis, couro, aço, transporte, usinagem e petroquímicas (YANG et al., 2015). Entretanto, esses também podem ser originados por fontes municipais, sendo constituídos de resíduos fisiológicos humanos e domésticos (HUSSEIN; AMER; SAWSAN, 2008).

O descarte inadequado de resíduos oleosos em cursos d'água causam alterações no meio ambiente devido à formação de filmes superficiais, o acúmulo na forma de depósitos costeiros e a baixa biodegradabilidade do óleo (FOX et al., 2016; NOH et al., 2015). Problemas ambientais desta magnitude têm sido constantemente alertados para que novos tratamentos, mais eficientes e com baixo consumo de energia, sejam desenvolvidos para recuperação do óleo presente em águas residuárias, antes de serem liberadas para os corpos receptores.

Atualmente, as novas plantas de tratamento de efluentes priorizam processos mais eficientes e economicamente viáveis. Os procedimentos e metodologias aplicados à remoção de óleo requerem mínima adição de produtos químicos e menor demanda energética, bem como um sistema de pequena escala. Associado ao custo-benefício, é essencial que a unidade alcance alto teor de remoção do óleo para atender as legislações ambientais vigentes que estabelecem o valor de 20 mg/L (AN et al., 2017; CONAMA, 2011; KARHU et al., 2012).

Pesquisas recentes têm apontado que a técnica de eletrofloculação (EF) tem se mostrado viável no tratamento de diversos tipos de efluentes (PAJOOTAN; ARAMI; MAHMOODI, 2012). A EF é um processo que utiliza a passagem de corrente elétrica em eletrodos, que encontram-se inseridos no efluente, provocando a sua oxidação, na qual produz o agente floculante *in situ*. Durante o processo, ocorre a formação de flocos, decorrente do hidróxido do metal insolúvel gerado. As bolhas de gases provenientes da eletrólise favorecem o arraste dos flocos do meio até a superfície, os quais tendem a formar uma camada concentrada (lama). Após o processo, o efluente

final clarificado apresenta baixo teor de óleo e deve alcançar níveis aceitáveis pela legislação ambiental (ZAIED; BELLAKHAL, 2009).

Para eficácia de separação do método, é preciso avaliar parâmetros como a distância e o material dos eletrodos, a densidade de corrente elétrica, o arranjo das placas, o regime (batelada ou contínuo) e o pH (GAO et al., 2010). Na literatura, estudos sobre o tratamento de efluentes oleosos têm sido desenvolvidos com o uso da EF e os resultados indicam remoção de óleo acima de 90 %. Cerqueira, Souza e Marques (2014), Jiang et al. (2017) e Jiang et al. (2019) investigaram águas residuais provenientes de indústrias petrolíferas, Bilgili et al. (2016) e Genc e Bakirci (2015) trataram resíduos portuários oleosos e efluentes de indústria de corte de metal, respectivamente. Esses trabalhos avaliaram diferentes parâmetros como a vazão, pH, densidade de corrente, distância e material dos eletrodos, a fim de obter as condições ótimas de operação.

Cerqueira, Souza e Marques (2014) e Bilgili et al. (2016) realizaram o processo em modo batelada e contínuo, utilizando eletrodos de alumínio (Al). A melhor eficiência de separação do óleo foi obtida no modo batelada (95 %) e contínuo (90 %), respectivamente. Genc e Bakirci (2015) estudaram o alumínio, ferro e aço como materiais de eletrodo no modo batelada e contínuo. Os autores verificaram que o uso do Al como material do eletrodo e a operação em modo batelada promoveram uma maior eficiência ao processo (95 %). Jiang et al. (2017) e Jiang et al. (2019) utilizaram eletrodos de Al em regime contínuo e obtiveram eficiência de 90 e 96,32 %, respectivamente.

Pela análise das pesquisas mencionadas, foi observado que diferentes efluentes oleosos foram tratados com o uso da EF em regime contínuo e utilizando alumínio como material de eletrodo. O presente trabalho se diferenciou por operar em regime contínuo em uma unidade monitorada por meio de sensores para medição das variáveis de interesse e por utilizar uma menor quantidade de eletrólito no efluente. Além disso, foi realizada a análise de quantificação do teor de Al provindo do desgaste do eletrodo no efluente tratado, uma vez que esse parâmetro não foi mensurado nos estudos anteriores.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar a técnica de eletrofloculação no tratamento de uma emulsão sintética do tipo óleo em água (O/A) com o óleo semissintético 15W-40 da marca Havoline®.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a emulsão sintética quanto à estabilidade com base na curva da cinética de separação do óleo semissintético e no histograma de distribuição do tamanho de gotas;
- Utilizar a técnica de planejamento de experimentos para obter a melhor condição operacional (maior eficiência de remoção de óleo e menor consumo de energia elétrica).
- Avaliar os efeitos das variáveis de entrada: Tempo espacial, distância entre eletrodos e tempo de inversão de polaridade em relação ao consumo de energia elétrica e ao percentual de remoção de TOG, DQO e turbidez;
- Verificar se o processo de eletrofloculação a partir da unidade de bancada desenvolvida atende os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente (TOG < 20 mg/L, pH < 9, [Al³⁺] < 1,5 mg/L, T < 40 °C).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, evidenciou-se acerca das emulsões, a importância do tratamento de efluentes oleosos, os métodos convencionais aplicados e as pesquisas relacionadas à temática. Dentre as técnicas disponíveis, destaca-se a eletrofloculação, que é afetada por fatores como: Material do eletrodo, pH inicial, condutividade, distância entre eletrodos, vazão volumétrica, tempo espacial, inversão de polaridade e custo de operação. Discutiu-se a influência de tais parâmetros na eletrofloculação, bem como as vantagens, desvantagens, fundamentos e aplicações do método.

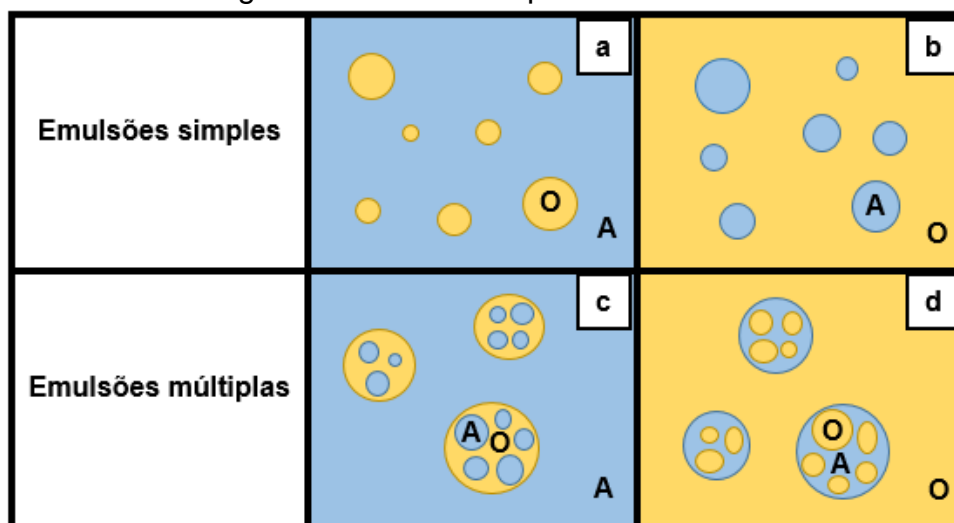
3.1. EMULSÃO

Uma emulsão consiste em um sistema heterogêneo constituído por dois ou mais líquidos imiscíveis, no qual um líquido encontra-se disperso no outro na forma de pequenas gotículas (SEK; JOZWIAK, 2015). Para formação da emulsão é indispensável que haja uma agitação adequada para causar a dispersão de um líquido no outro e a presença de um agente emulsificante, responsável por proteger a interface líquido-líquido de modo a impedir o contato e a coalescência das gotículas da fase dispersa (ROBERTS, 1932).

Em relação a composição da fase contínua, as emulsões podem ser classificadas em dois grupos: emulsões simples e emulsões múltiplas. As emulsões simples podem ser do tipo óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). As múltiplas constituem um sistema mais complexo, sendo que as mais comuns são as emulsões duplas água-óleo-água (A/O/A) ou de óleo-água-óleo (O/A/O) (BOUYER et al., 2012).

Na emulsão simples do tipo O/A, as gotículas de óleo se encontram dispersas em uma fase contínua de água. No tipo A/O, a fase contínua é o óleo e a fase dispersa é constituída pelas gotículas de água. Na emulsão múltipla do tipo A/O/A, a emulsão é composta por gotículas aquosas, que são dispersas dentro de gotas de óleo, sendo que essas gotas estão dispersas em uma fase aquosa externa. No tipo O/A/O, a emulsão é composta por gotículas de óleo, que são dispersas dentro de gotas de água, sendo que essas gotas estão dispersas em uma fase oleosa externa (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Na Figura 1 foram ilustrados os tipos de emulsão em relação a composição das fases.

Figura 1 - Diferentes tipos de emulsão.



Legenda: O: Óleo; A: Água; (a): Emulsão simples óleo em água; (b): Emulsão simples água em óleo; (c): Emulsão múltipla água/óleo/água; (d): Emulsão múltipla óleo/água/óleo. Fonte: Adaptado de Bouyer et al. (2012).

As emulsões também podem ser classificadas em função do tamanho das gotas. A Tabela 1 apresenta as categorias e as respectivas faixas de diâmetros das gotas da fase dispersa.

Tabela 1 - Classificação das emulsões em relação ao tamanho de gota.

Classificação	Faixa de diâmetro das gotas na fase dispersa (µm)
Macroemulsão	0,1 – 5
Microemulsão	0,005 – 0,05
Nanoemulsão	0,02 – 0,1

Fonte: Adaptado de Callender et al. (2017) e Schick e Hubbard (2006).

Acerca das características dessas emulsões, sabe-se que as macroemulsões permitem a dispersão da luz, possuem um aspecto esbranquiçado e são cineticamente estáveis. As microemulsões são transparentes, termodinamicamente estáveis e apresentam baixa viscosidade. As nanoemulsões são ligeiramente turvas e termodinamicamente instáveis (BOUYER et al., 2012).

A elevada tensão superficial entre os constituintes da emulsão (óleo e água) resulta em um sistema termodinamicamente instável. Isso faz com que seja necessário adicionar energia ao sistema por meio de uma agitação vigorosa para formação e redução do tamanho das gotas. Para garantir a estabilidade cinética, faz-se o uso de agentes emulsificantes que são capazes de interpor-se entre as fases dispersa e

contínua, o que diminui a tensão superficial e minimiza os mecanismos de desestabilização, como a floculação e coalescência (JAFARI et al., 2008).

A estabilidade de uma emulsão pode ser analisada por meio da separação de fases, tamanho de gota e viscosidade. A distribuição do tamanho de gotas (DTG) é um parâmetro muito utilizado para a caracterização da estabilidade da emulsão. O histograma de DTG apresenta as faixas discretas de diâmetro das gotas no eixo horizontal e a altura das barras no eixo vertical corresponde ao percentual de gotas em cada faixa investigada. A curva de distribuição é plotada pela conexão dos topos das barras com o ponto mediano de cada faixa de diâmetro (COUTINHO et al., 2018).

A DTG é um indicador usado para o estudo da estabilidade de emulsões quando medida em função do tempo. É importante para caracterização, uma vez que influencia outras propriedades como viscosidade e taxa de coalescência, sendo mais representativa que o diâmetro médio de gota (SJOBLOM et al., 2003). Segundo Adeyemi e Sulaimon (2015), pequenos diâmetros médios de gota e uma DTG estreita caracterizam uma emulsão de alta estabilidade. À medida que a emulsão se torna instável, o diâmetro médio de gota aumenta e a DTG apresenta uma ampla faixa de diâmetros.

3.2. PROBLEMÁTICA ASSOCIADA AOS EFLUENTES OLEOSOS

A água tem sido poluída por diferentes maneiras no cotidiano. Grande parte desse recurso apresenta níveis de poluentes superiores aos limites estabelecidos pelas legislações (MANILAL; NAMPOOTHIRI; SOLOMAN, 2017). O cenário que abrange o tratamento de efluentes tem se destacado como objeto de estudo devido à crescente conscientização sobre as questões ambientais e as restrições das regulamentações vigentes de efluentes provenientes das indústrias e demais fontes geradoras de poluição nos recursos hídricos (LAU; ISMAIL; FIRDAUS, 2013).

Segundo Abdelmoez, Barakat e Moaz (2013), os efluentes contendo emulsões do tipo óleo em água (O/A) merecem destaque. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução nº 430/2011 determina as diretrizes ambientais, estabelecendo as condições e padrões de lançamento de efluentes. Para óleos minerais, o limite é de 20 mg/L (CONAMA, 2011).

Em termos de legislação brasileira, a Constituição Federal prevê no artigo 23, em seu inciso VI, que é da competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer de suas formas. Acresce notar que o artigo 225 da mesma dispõe que todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações (BRASIL, 1988).

Ante o exposto, verifica-se a relevância do tema para a pesquisa científica quando se refere a qualidade do efluente tratado e a preservação ambiental dentro do patamar constitucional. Portanto, existe a necessidade de implementação de sistemas de recuperação e tratamento de água, que sejam compactos e eficientes na remoção de poluentes para o atendimento das legislações ambientais vigentes (PANIZZA; CERISOLA, 2010).

3.3.MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS

Existem diferentes técnicas que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes oleosos e estas podem ser classificadas como tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento primário é usado para remover óleos livres, incluindo óleos da emulsão ou suspensão por métodos de separação gravimétrica e centrifugação. No tratamento secundário, a métrica é a necessidade da quebra da emulsão óleo/água para remover o óleo disperso. Dentre as técnicas mais comuns, destacam-se o tratamento químico, o eletrolítico, a flotação, a filtração coalescente e a filtração por membranas (microfiltração e ultrafiltração).

Em efluentes que se enquadram produtos finamente dispersos, emulsificados e frações de óleo solúvel e que se almeja a remoção, utiliza-se o tratamento terciário. Nesta etapa empregam-se técnicas como tratamento biológico e a adsorção em carvão ativado (ABDELMOEZ; BARAKAT; MOAZ, 2013; MUELLER; CEN; DAVIS, 1997; RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002). No Quadro 1 foram evidenciadas as vantagens e desvantagens de algumas tecnologias utilizadas no tratamento de água oleosa.

Quadro 1 - Comparação entre métodos de tratamento de efluentes oleosos.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Separação por gravidade	Baixo consumo de energia.	Espaço grande, taxa de separação lenta, ineficaz para a remoção de gotas de óleo de tamanho menor que 1 micron.
Hidrociclones	Elevada capacidade de tratamento e pequeno volume.	Consumo de energia elevado para geração de forças centrífugas, baixa eficiência de separação de gotículas finas de óleo e alto custo de manutenção.
Sorção	Boa eficiência de remoção e baixo custo de processamento.	Baixa eficiência de separação para gotículas finas de óleo, altos custos na utilização de absorventes de óleo, menos eficiente em efluentes com alta concentração de óleo.
Precipitação química	Boa eficiência quanto a remoção de óleo.	Operação complexa, alto custo operacional para produtos químicos e geração de poluentes secundários.
Flotação	Altas taxas de operação.	Geração de grande quantidade de lama, longo tempo de retenção para obter-se a separação.
Filtração por membrana	Boa eficiência de remoção de óleo, ausência de adição química e subsequente geração de lodo oleoso.	Requisito para pré-tratamento, diminuição do desempenho da membrana causada pelo preenchimento dos poros.
Oxidação química	Boa eficiência de remoção de óleo e destruição rápida.	Alto custo para o oxidante, subproduto indesejado, preocupações de segurança associadas à aplicação de oxidantes.
Biodegradação	Baixo custo operacional, tecnologia limpa.	Tempo de residência longo, espaço amplo, sensível a variações de temperatura e pH, necessita de operador capacitado.

Fonte: Adaptado de An et al. (2017).

Observa-se no Quadro 1 a existência de vários métodos convencionais utilizados na separação de óleo. Recentemente, o processo de eletrofloculação (EF) tem recebido considerável atenção no tratamento de efluentes industriais com diferentes aspectos e características, principalmente os efluentes oleosos (GONDER et al., 2017).

Resultados satisfatórios quanto à remoção de poluentes têm sido registrados em pesquisas realizadas empregando-se a EF no tratamento de efluentes: têxteis (CAN et al., 2006; KOBYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003), que contém metais pesados (ADHOUM et al., 2004; AKBAL; CAMCI, 2011), da indústria de papel (ZAIED; BELLAKHAL, 2009), de restaurantes (CHEN; CHEN; YUE, 2000; CHEN; CHEN; YUE, 2000), provenientes de refinaria de óleo vegetal (FLORES et al., 2018; UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009), água produzida de plataforma *offshore* e refinaria de petróleo (GOBBI et al., 2018; HERNÁNDEZ-FRANCISCO; PERAL; BLANCO-JEREZ, 2017), de estações de lavagem de veículos automotivos (GOMES et al., 2016; NAMPOOTHIRI; MANILAL; SOLOMAN, 2016), etc.

Segundo El-Ashtoukhy, Amin e Fouad (2015), estudos atuais têm mostrado que as técnicas eletroquímicas podem oferecer uma oportunidade para prevenir e remediar problemas de poluição em águas residuais oleosas. Entre as tecnologias de tratamento mencionadas, a eletrofloculação se enquadra na sua simplicidade, custo-efetividade, facilidade de estabelecimento, menor tempo de tratamento e volume de lodo gerado, menor geração de subprodutos e por não necessitar da adição de produtos químicos (BAZRAFESHAN et al., 2015; GOMES et al., 2016; UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009).

3.4.PESQUISAS SOBRE TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS POR ELETROFLOCULAÇÃO

O Quadro 2 apresenta artigos com o uso da eletrofloculação no tratamento de efluentes oleosos.

Quadro 2 - Artigos sobre o tratamento de efluentes oleosos.

Títulos	Autores
Efeitos da corrente contínua e alternada no tratamento de água oleosa em um processo de eletrofloculação	(CERQUEIRA; SOUZA; MARQUES, 2014)
Tratamento de óleos emulsificados por eletrofloculação: Aplicações de tensão pulsada	(GENC; BAKIRCI, 2015)
Tratamento em modo batelada e contínuo de efluentes oleosos de instalações de resíduos portuários: Um estudo em escala piloto	(BILGILI et al., 2016)
Estudo experimental dinâmico de um novo aparato de eletrocoagulação com esquema de sedimentação em campos petrolíferos	(JIANG et al., 2017)
Remoção de óleo emulsionado proveniente de esgoto através de um processo de eletrocoagulação e de separação	(JIANG et al., 2019)

Fonte: O Autor.

Cerqueira, Souza e Marques (2014) investigaram a eficiência do processo de EF no tratamento de emulsões óleo-em-água (O/A) da indústria petrolífera com corrente alternada (CA) e contínua (CC), utilizando eletrodos de Al. No modo batelada, eficiências de remoção de 95 % de teor de óleos e graxas (TOG), 97 % de cor e 99 % de turbidez foram obtidas com consumo energético de 0,280 kWh/m³, densidade de corrente de 3 A, tempo de operação de 3 min, pH inicial de 9 e consumo de eletrodo de 0,12 e 0,18 g usando CA e CC, respectivamente. Em testes de fluxo contínuo sob as mesmas condições experimentais, o consumo de eletrodo em até 60 min foi de 1,6 e 3,4 g para CA e CC, respectivamente.

Genc e Bakirci (2015) estudaram o tratamento de águas residuais oriundas de indústria de corte de metal usando a EF. Os efeitos de pH, materiais e configurações de eletrodo foram investigados em relação à eficiência de remoção de óleo. Os eletrodos de alumínio demonstraram maiores eficiências de remoção de óleo em comparação com os de aço inoxidável e de ferro. A distância ótima das placas do eletrodo foi de 1 cm. As maiores eficiências foram atingidas com o pH inicial de 6 e alcançaram valores de 95 e 35 % para operações em batelada e contínuo, respectivamente.

Bilgili et al. (2016) aplicaram a técnica de EF no tratamento de efluentes oleosos provenientes de porões de navios e tanques de combustível. Os autores utilizaram eletrodos de Al e o reator operou em modo batelada. As condições ótimas operacionais foram com densidade de corrente de 50 A/m², tempo de retenção de 20 min e pH inicial na faixa de 6-8. As eficiências de remoção atingiram valores de 65 % para sólidos suspensos totais (SST), 75 % de teor de óleos e graxas (TOG) e 60 % de demanda química de oxigênio (DQO). Em regime contínuo sob as mesmas condições, alcançou-se eficiência de remoção de 80 % para SST, mais de 90 % para TOG e 77 % para DQO. O custo operacional foi de 1,4 \$/m³ no modo contínuo. Os autores concluíram que após o tratamento, o efluente encontrava-se dentro dos parâmetros estabelecidos pelas regulamentações.

Jiang et al. (2017) projetaram um sistema de EF de fluxo contínuo para o tratamento de emulsões O/A de um campo petrolífero. Observou-se que a eficiência de remoção foi melhor utilizando uma maior densidade de corrente (95 A/m²) e menor vazão (20 L/h). Nos parâmetros operacionais ótimos, as remoções de óleo e turbidez foram de 90 e 97 %, respectivamente. O consumo de energia elétrica e da massa dos eletrodos foram de 5,09 kWh/kg e 0,45 g/g, respectivamente. Os autores consideraram que o aparato proposto foi viável no tratamento do efluente oleoso em estudo.

Jiang et al. (2019) propuseram um aparato integrado composto de um sistema de EF e um de sedimentação para remoção de óleo emulsificado do esgoto polimérico de campos petrolíferos. Os efeitos da densidade de corrente, vazão e ângulos de inclinação de eletrodos de placa paralela foram investigados nesse sistema. As

condições experimentais ótimas em fluxo contínuo foram atingidas com densidade de corrente de 14 mA/cm², vazão de 5 L/h e ângulo de inclinação dos eletrodos de placas paralelas de 80°. As taxas de remoção de óleo e turbidez foram de 96,32 e 97,3 %, respectivamente. O consumo energético foi de 2,32 kWh/m³. No Quadro 3 foram exibidas as principais informações dos estudos referenciados.

Quadro 3 - Comparação das condições operacionais das pesquisas.

Artigo	Efluente	Reator / Regime	Eletrodos
(CERQUEIRA; SOUZA; MARQUES, 2014)	Emulsão O/A da indústria petrolífera	<u>Material:</u> Vidro <u>Volume:</u> 1,8 L <u>Regime:</u> Batelada e Contínuo	<u>Material:</u> Placas de Alumínio <u>Espaçamento:</u> 1 cm <u>Dimensão:</u> Formato retangular (10x5 cm) <u>Espessura:</u> 0,3 cm
(GENC; BAKIRCI, 2015)	Efluente de indústria de corte de metal	<u>Material:</u> Vidro <u>Geometria:</u> Retangular (27,3x16,5x14 cm) <u>Regime:</u> Batelada e Contínuo	<u>Material:</u> Placas de Alumínio/Ferro/Aço <u>Espaçamento:</u> 1 cm <u>Dimensão:</u> Placas retangulares (13x2 cm) <u>Espessura:</u> 0,3 cm
(BILGILI et al., 2016)	Resíduos portuários oleosos	<u>Material:</u> Polipropileno <u>Geometria:</u> Retangular (0,4x0,8x1,5 m) <u>Volume:</u> 576 L <u>Regime:</u> Batelada e Contínuo	<u>Material:</u> Placas de Alumínio <u>Espaçamento:</u> 4,7 cm <u>Dimensão:</u> Placas retangulares (120x33 cm) <u>Espessura:</u> 0,3 cm
(JIANG et al., 2017)	Emulsão O/A da indústria petrolífera	<u>Material:</u> Acrílico <u>Volume:</u> 30 L <u>Regime:</u> Contínuo	<u>Material:</u> Placas de Alumínio <u>Espaçamento:</u> 2 cm <u>Dimensão:</u> Placas retangulares (30x14 cm) <u>Espessura:</u> 0,3 cm
(JIANG et al., 2019)	Esgoto polimérico de campo petrolífero	<u>Material:</u> Acrílico <u>Volume:</u> 10,8 L <u>Regime:</u> Contínuo	<u>Material:</u> Placas de Alumínio <u>Espaçamento:</u> 1,8 cm <u>Dimensão:</u> Placas retangulares (13x10,5 cm) <u>Espessura:</u> 0,2 cm

Fonte: O Autor.

A partir das especificidades detalhadas no Quadro 3, pode-se observar a abrangência dos diferentes tipos de efluentes oleosos tratados. Percebe-se que os reatores eletroquímicos podem operar em batelada e contínuo e a maioria dos estudos utilizaram eletrodos compostos por placas de alumínio. Com base na literatura, esse trabalho utilizou uma unidade de eletrofloculação que operou em regime contínuo, diferenciando-se por ser monitorada por meio de sensores. Além da eficiência de separação que foi avaliada pelo percentual de remoção de óleo, o consumo de energia elétrica e a concentração de alumínio presente no efluente tratado provindo do desgaste do eletrodo foram investigados como variáveis respostas.

3.5. ELETROFLOCULAÇÃO: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

A eletrocoagulação/eletrofloculação (EF) é uma tecnologia emergente no tratamento de efluentes aquosos. A eletroquímica causa uma combinação de benefícios providos pela coagulação, flotação e sedimentação. O princípio está na remoção de partículas contaminantes através da desestabilização e neutralização das forças repulsivas que as mantêm suspensas no efluente. Quando essas forças são neutralizadas, formam-se partículas maiores que tendem a se estabilizar, para facilitar a separação dos poluentes presentes na água (MOUSSA et al., 2017).

A vantagem da EF que se destaca sobre a coagulação e floculação química é a geração dos coagulantes *in situ*. Isso ocorre pela oxidação eletrolítica de um material anódico apropriado, o que resulta em uma quantidade de lodo expressivamente menor. Para alcançar este resultado nas demais técnicas mencionadas é necessário adicionar coagulantes e floculantes químicos, como sais metálicos ou polieletrólitos. Ressalta-se que a eletrofloculação tem como benefício a presença de corrente elétrica, o que pode contribuir para a eletrocoalescência das gotículas de óleo (MOUSSA et al., 2017).

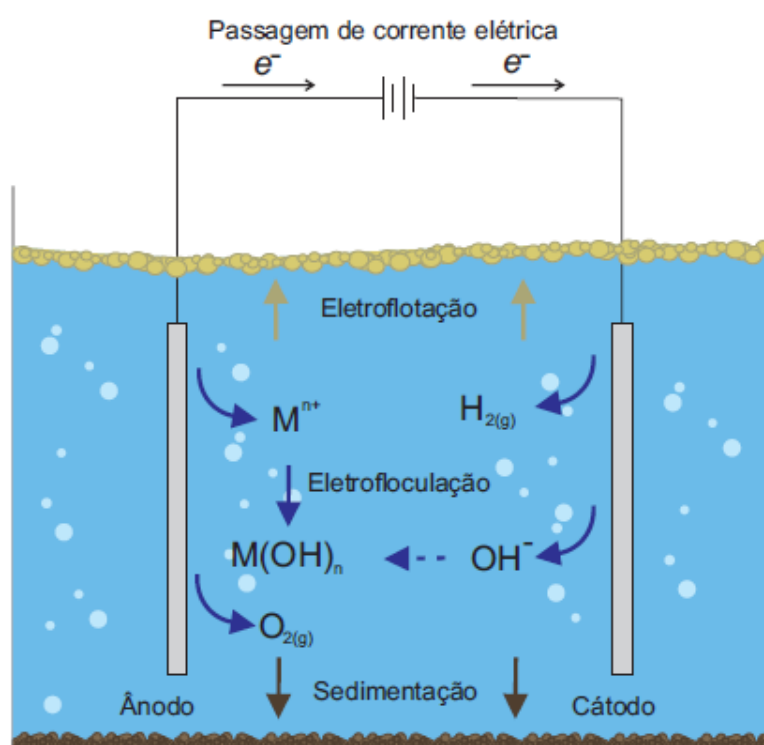
O princípio básico operacional da EF é a passagem de corrente elétrica, fornecida por uma tensão de corrente contínua, nos eletrodos localizados dentro de um reator eletroquímico, imerso no efluente. Esses eletrodos são compostos por pares de placas cujo material é comumente ferro ou alumínio. A escolha destes materiais se pauta na disponibilidade de mercado, e também podem ser adquiridos em ferro velho ou por meio do aproveitamento de resíduos sólidos em indústrias montadoras de veículos automotivos, tornando-se assim menos custosos (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

Esses eletrodos quando submetidos à carga elétrica e imersos em solução, na região anódica ocorre oxidação e liberação de diferentes compostos de hidróxido de metal polimérico. Esses hidróxidos metálicos são altamente carregados e desestabilizam as partículas coloidais na solução. Tal desestabilização ocorre devido ao balanceamento de carga das superfícies que resulta na agregação e sedimentação de partículas (GOBBI et al., 2018).

Com base em observações visuais do perfil qualitativo, percebe-se a ocorrência de três principais processos durante a eletrofloculação: (i) reações eletrolíticas nas superfícies dos eletrodos, (ii) formação de coagulantes na fase aquosa, (iii) adsorção de poluentes solúveis ou coloidais nos coagulantes e remoção por sedimentação ou flotação (CAN et al., 2006).

Esses processos envolvem a eletrocoagulação, eletrofloculação e eletroflotação. Na eletrocoagulação, a partir da oxidação do eletrodo forma-se o agente coagulante. A neutralização das cargas superficiais e a desestabilização das partículas coloidais promovem a quebra da emulsão. Na etapa de eletrofloculação, os agentes coagulantes possibilitam a aglutinação das partículas, o que favorece a formação e o crescimento dos flocos. Na eletroflotação, ocorre a geração das microbolhas de oxigênio (O_2) e de hidrogênio (H_2), no ânodo e no cátodo, respectivamente. Essas se deslocam até a superfície e no percurso colidem entre si, sendo adsorvidas pelos flocos. As microbolhas arrastam os flocos para a superfície e clarificam o efluente (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004). O desenho esquemático da Figura 2 permite entender a interação dos perfis que tornam o processo de eletrofloculação interessante quanto a remoção de óleo.

Figura 2 - Representação esquemática de um reator de eletrofloculação.



Fonte: Adaptada de Rincón e Motta (2014).

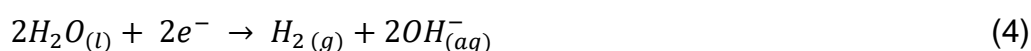
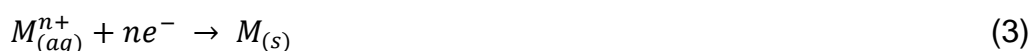
Observa-se que a diferença de potencial aplicada gera a espécie coagulante *in situ*. Este coagulante se forma à medida que o metal presente no ânodo (seja Al ou Fe) se dissolve, enquanto o hidrogênio é simultaneamente produzido no cátodo. O gás hidrogênio facilita a flutuação das partículas floculadas movimentando-se ascendentemente até o nível superior de líquido no reator (ADHOUM et al., 2004).

De acordo com Mollah et al. (2004), quando um potencial elétrico é aplicado em um reator eletrolítico por meio de uma fonte externa de energia, o ânodo sofre oxidação e o cátodo sofre redução, de modo que as reações eletroquímicas 1, 2, 3 e 4 com o metal (M) podem ser resumidas da seguinte forma:

- No ânodo:



- No cátodo:

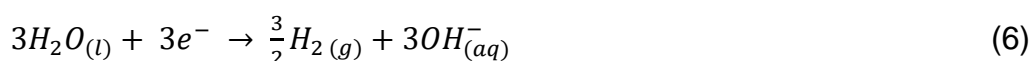


No caso do eletrodo de alumínio, evidencia-se as reações 5 e 6:

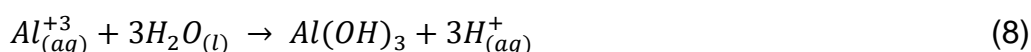
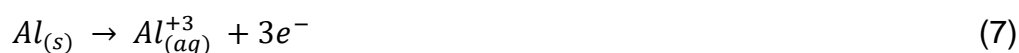
- No ânodo:



- No cátodo:



A dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio produz as espécies monoméricas catiônicas como Al^{+3} e $Al(OH)_2^{+}$ em pH baixo, que em valores de pH apropriados (6,5-7) são transformados inicialmente em $Al(OH)_3$ e finalmente polymerizados em $Al_n(OH)_{3n}$ (MOLLAH et al., 2001). O processo descrito pode ser representado pelas seguintes reações 7, 8 e 9:



Entre todas as possíveis espécies a serem formadas, é necessário verificar que o mecanismo de remoção de poluentes está associado à formação do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, que é o agente coagulante gerado *in situ*. Esse é produzido quando os íons Al^{+3} reagem com a hidroxila, dando origem aos flocos de hidróxido amorfos. Esses flocos amorfos de varredura de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ possuem grandes áreas de superfície que são úteis para uma rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e aprisionamento de colóides, permitindo a coagulação e a formação das partículas coloidais (IZADI et al., 2018).

No entanto, dependendo do pH do meio aquoso, outras espécies iônicas, como $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ também podem estar presentes no sistema (MOLLAH et al., 2001). Esses complexos conferem uma característica gelatinosa ao meio e também possuem a capacidade de remover contaminantes por apresentarem propriedades de adsorção de partículas, formando flocos maiores (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

Além do coagulante que é gerado durante o processo, há formação de bolhas de hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo. Essas bolhas estão intrinsecamente associadas à etapa de eletroflotação, em que as mesmas podem colidir e causar a flutuação dos materiais coagulados. Dessa forma, a eficiência de um processo de eletrofloculação é influenciada pelo tamanho das bolhas e pela dispersão apropriada das mesmas com as águas residuais. Bolhas menores proporcionam uma maior área de superfície para a fixação das partículas no fluxo aquoso, o que resulta em uma melhor eficiência de separação do processo (MOLLAH et al., 2004).

As reações 10, 11 e 12 representam a formação das bolhas de hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo, respectivamente (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

- No cátodo:



- No ânodo:



ou



A partir dos mecanismos descritos acima, é possível elencar vantagens e desvantagens inerentes ao processo. Essas informações foram exibidas no Quadro 4.

Quadro 4 - Vantagens e desvantagens da eletrofloculação.

Vantagens	Desvantagens
Ausência de adição de produtos químicos, não gera poluição secundária, como na coagulação e floculação química.	Substituição regular do eletrodo de sacrifício.
Geração de bolhas de gás facilita a remoção de poluentes, por carreamento.	A ocorrência de passivação diminui a eficiência do processo.
Fácil operação e possibilidade de automação do processo.	Custo operacional elevado em regiões de baixa qualidade energética.
Efluente final com baixa carga oleosa.	Efluente com determinada condutividade para facilitar a eletrofloculação.
Os flocos formados por eletrofloculação são mais estáveis e de fácil separação por filtração.	O hidróxido gelatinoso pode tender a solubilizar em alguns casos.
Produção de menor volume de lodo, mais estável e não tóxico se comparado com coagulação e floculação química.	
Pode ser aplicado, também, na remoção das menores partículas coloidais, pois a corrente elétrica possibilita colisão mais rápida e facilita a coagulação.	

Fonte: Adaptada de Moussa et al. (2017) e Mollah et al. (2001).

Sabe-se que a eficiência de separação da técnica de eletrofloculação é influenciada por vários parâmetros como: o tipo de material empregado no eletrodo, pH inicial, condutividade, distância entre eletrodos, densidade de corrente, vazão volumétrica e tempo espacial, inversão de polaridade e custo de operação. Esses fatores são discutidos a seguir.

3.5.1. Material do eletrodo

A seleção adequada do material do eletrodo é essencial, pois determina as reações que irão ocorrer (BAZRAFESHAN et al., 2015). Os eletrodos de alumínio e ferro são os mais utilizados, uma vez que apresentam confiabilidade e disponibilidade comprovadas. Entretanto, o Fe (II) é um coagulante fraco se comparado ao Fe (III) devido à sua menor carga positiva. Uma carga positiva menor indica que a capacidade do íon de comprimir a camada dupla/desestabilizar colóides elétricos é mais fraca (MOUSSA et al., 2017).

A maioria das pesquisas comprovam que os eletrodos de Al promovem maior eficiência na remoção de poluentes do que os eletrodos de Fe. Pode-se citar os estudos de Chen, Chen e Yue (2000), El-Ashtoukhy, Amin e Fouad (2015) e Genc e

Bakirci (2015) que verificaram este comportamento no tratamento de efluentes oleosos provenientes de restaurante, estação de lavagem de veículos automotivos e de indústria de corte de peças metal-mecânica, respectivamente.

3.5.2. pH inicial

O pH é um parâmetro importante quando se trata de eletrocoagulação por afetar a condutividade da solução, o potencial zeta e a dissolução do eletrodo. No entanto, o pH da água tratada varia durante o processo, o que dificulta estabelecer uma relação direta entre o pH da solução e a eficiência da eletrocoagulação. Portanto, considera-se o pH inicial da solução como referência (CHEN, 2004; MANSOORIAN; MAHVI; JAFARI, 2014).

Ânodos de alumínio e ferro se comportam de maneira diferente durante a eletrofloculação. Quando o alumínio é usado como ânodo, esse sofre eletrólise de acordo com a reação 7 para formar íons de alumínio trivalente. Em seguida, ocorre a hidrólise espontânea de acordo com a reação 8 para originar várias espécies dependendo do pH da solução. As reações transformam a vizinhança do ânodo em levemente ácida e a do cátodo em levemente alcalina devido à formação do hidrogênio e produção de íons hidroxila, respectivamente (MOUEDHEN et al., 2008).

Geralmente, quando o pH inicial da solução é altamente ácido ($\text{pH} < 3$) ou altamente alcalino ($\text{pH} > 11$), não há mudança expressiva no pH durante a operação. No entanto, quando o pH inicial é ácido, espera-se que o pH eleve-se ao longo do processo e quando o pH inicial é alcalino, espera-se que o pH diminua no decorrer do processo (MOUSSA et al., 2017). Assim, a eletrofloculação é considerada um neutralizador de pH usando ânodo de alumínio, sendo esse um fator positivo para atender as legislações ambientais que permitem o descarte de efluentes com pH na faixa entre 5 e 9 (CONAMA, 2011). Esse comportamento foi observado nas pesquisas desenvolvidas por Chen (2004), Mouedhen et al. (2008) e Barrera-Díaz et al. (2006).

Dependendo dos valores de pH, diferentes espécies de alumínio podem predominar na solução. Foi verificado que em pH menor que 3,5, $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ é a principal espécie presente, para valores de pH entre 4 e 9,5, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ predomina e quando o pH é maior que 10, $\text{Al}(\text{OH})_{4^{-}}_{(\text{aq})}$ (MOUEDHEN et al., 2008; MOUSSA et al., 2017). Dessa

forma, no trabalho de Barrera-Díaz et al. (2006) investigou-se o efeito do pH inicial na redução de DQO e a melhor eficiência de remoção foi alcançada dentro da faixa de pH de 6-8 e a menor ocorreu em um pH altamente alcalino de 12, no tratamento de um efluente oleoso proveniente de indústria alimentícia.

Esses resultados são considerados coerentes, uma vez que nessa faixa de pH (6-8), o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ aprisiona os colóides/poluentes por meio do processo de coagulação à medida que este sedimenta. Por outro lado, o $\text{Al}(\text{OH})_{4^{-}(aq)}$ é conhecido por ser um coagulante fraco, muito solúvel em água, pois carrega uma carga negativa e não é capaz de desestabilizar colóides (KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011). Dessa maneira, observa-se que vários autores chegaram à mesma conclusão de que o desempenho máximo da eletrofloculação usando ânodos de alumínio está próximo do pH neutro, como pode-se verificar nos trabalhos de Kobya et al. (2006), El-Naas et al. (2009) e Abdelwahab, Amin e El-Ashtoukhy (2009).

Ao contrário dos ânodos de alumínio, o ferro pode se dissolver como cátions divalentes ou trivalentes, que são então hidrolisados para formar compostos de ferro insolúveis, dependendo do pH da solução e do potencial celular. O mecanismo de dissolução eletroquímica dos ânodos de ferro relatado na literatura não possui uma verificação experimental das espécies reais formadas durante a eletrofloculação. Entretanto, as pesquisas indicam que a faixa ótima de pH de operação do ferro ocorre entre 5 e 9; um pH inicial de 8–9 é favorável para assegurar a oxidação completa dos íons ferrosos, que são conhecidos por serem coagulantes altamente solúveis e pobres, sem capacidade de adsorção de poluentes (MOUSSA et al., 2017). Esse comportamento foi corroborado nos estudos realizados por Linares-Hernández et al. (2009) e Lakshmanan, Clifford e Samanta (2009).

3.5.3. Condutividade

A condutividade do efluente está relacionada à capacidade de conduzir corrente elétrica, sendo diretamente proporcional à quantidade de íons presentes na solução. Dessa forma, uma maior concentração de íons favorece a ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente. Assim, a condutividade do eletrólito de suporte tem efeitos importantes sobre a densidade de corrente, influenciando na eficiência do tratamento (AN et al., 2017).

O cloreto de sódio (NaCl) é geralmente empregado para aumentar a condutividade do efluente a ser tratado. Além de sua contribuição iônica no transporte da carga elétrica, constatou-se que os íons cloreto podem reduzir expressivamente o efeito adverso de outros ânions, como o carbonato (CO_3^{2-}) e o sulfato (SO_4^{2-}). A existência desses íons leva à precipitação de íons Ca^{+2} ou Mg^{+2} que formam uma camada isolante na superfície dos eletrodos.

Esta camada isolante aumenta drasticamente a diferença de potencial entre os eletrodos e resulta em uma diminuição na eficiência do processo. Portanto, recomenda-se que, entre os ânions presentes, 20 % sejam de cloreto (Cl^-) para garantir a operação de eletrocoagulação no tratamento de água. Além disso, o cloro gerado eletroquimicamente é eficaz na desinfecção da água (CHEN, 2004).

A adição de NaCl também propicia a diminuição do consumo de energia elétrica, porque aumenta a condutividade do meio. Isso faz com que a resistência total na solução seja reduzida, de maneira que a tensão necessária para atingir a densidade de corrente ideal seja diminuída e, conseqüentemente, a energia elétrica consumida é menor (UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009).

3.5.4. Distância entre eletrodos

O espaçamento intereletrodo e a área superficial efetiva dos eletrodos são parâmetros fundamentais no projeto e otimização dos custos operacionais de um reator de eletrofloculação. Sugere-se que para diminuir o consumo de energia (com densidade de corrente elétrica constante) no tratamento de efluentes com uma condutividade relativamente alta, utilizar espaçamento maior entre as placas que compõem os eletrodos. Para efluentes com baixa condutividade, o consumo de energia pode ser minimizado reduzindo-se esse espaçamento (VIK; CARLSON, 1984). Nos estudos realizados por Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-Aghdam (2008) e Mansoorian, Mahvi e Jafari (2014) observou-se essa tendência.

A distância entre eletrodos desempenha um papel importante, devido ao campo eletrostático depender da distância entre o ânodo e o cátodo. A eficiência máxima de remoção de poluentes é obtida mantendo-se uma distância ótima entre os eletrodos. Caso a distância seja mínima, a eficiência de remoção é baixa. Isto ocorre porque os

hidróxidos metálicos gerados são degradados pela colisão entre si devido à alta atração eletrostática (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

A eficiência de remoção de poluentes é diretamente proporcional ao aumento da distância entre os eletrodos, que abrange desde a distância mínima até a ideal. Se aumentar ainda mais a distância entre os eletrodos, há uma diminuição dos efeitos eletrostáticos, o que resulta em um movimento mais lento dos íons gerados. Dessa forma, há um tempo maior para o hidróxido metálico gerado se aglomerar para formar flocos. Isso favorece o aumento da eficiência. Porém, se a distância do eletrodo for maior do que a distância crítica, há uma redução significativa na atração eletrostática, com menor formação de flocos para coagular o poluente. Por esta ação, tem-se como resultado a redução da eficiência de separação (BAZRAFSHAN et al., 2015).

3.5.5. Densidade de corrente

A intensidade de corrente elétrica por área de eletrodo é denominada densidade de corrente. Esta variável determina a quantidade de íons metálicos liberados dos eletrodos à medida que este é submetido a uma corrente elétrica. Em geral, a dissociação de íons metálicos é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada (MOUSSA et al., 2017).

Song et al. (2008) verificaram que a elevação da densidade de corrente promove uma maior taxa de geração de bolhas com o tamanho menor. Ambas as tendências são benéficas em termos de alta eficiência de remoção de poluentes por flotação, causada pela redução catódica de íon hidrogênio (H^+) em gás hidrogênio (H_2). Un, Koparal e Ogutveren (2009) constataram que a taxa de remoção de poluentes aumenta com a densidade de corrente aplicada devido a liberação das espécies de alumínio no ânodo. Isso resulta em uma maior quantidade de precipitado e remoção de orgânicos.

No entanto, quanto maior a taxa de geração de bolhas, há possibilidade de ocorrer o efeito de coalescência. Isso pode causar a redução da separação, uma vez que bolhas colidem e se unem, tornando-se maiores. Nesse caso, observa-se uma menor eficiência de separação, visto que bolhas maiores apresentam uma proporção área superficial/volume menor. Assim, é necessário ajustar a densidade de corrente aplicada para que a taxa de geração de bolhas de gás seja adequada, a fim de

promover a ascensão dos flocos, evitando a coalescência excessiva das bolhas (KOREN; SYVERSEN, 1995). Bensadok et al. (2008) e Zaided e Bellakhal (2009) observaram o referido comportamento em suas pesquisas.

Deve-se observar também que utilizar uma elevada corrente elétrica no processo pode significar a ocorrência de perdas técnicas devido ao aquecimento (efeito Joule), como discutido no estudo realizado por Pajootan, Arami e Mahmoodi (2012). Conseqüentemente, implica em uma maior frequência de manutenção dos eletrodos por desgaste (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

3.5.6. Vazão volumétrica e tempo espacial

Para um reator que opera em regime contínuo, o tempo espacial é definido como o tempo necessário para processar um volume de alimentação correspondente a um volume de reator, medido em condições específicas e pode ser calculado de acordo com a Equação 1 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\tau = \frac{V}{F_{A0}} \quad (1)$$

Em que: τ é o tempo espacial em min; V é o volume do reator em L e F_{A0} é a vazão volumétrica de alimentação em L/min.

O tempo espacial é inversamente proporcional à vazão volumétrica de alimentação. Os estudos apontam que a eficiência de separação no tratamento do efluente é influenciada por esses parâmetros.

Segundo Bensadok et al. (2008), altas vazões promovem a agitação do efluente. Isso induz a interação, ou seja, um maior número de colisões entre as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e as gotículas de óleo desestabilizadas. Esse processo possibilita a formação de flocos maiores, que favorecem a floculação. É importante ressaltar que é necessário um estudo para determinação da vazão ótima operacional. As colisões entre os flocos podem ter um efeito negativo, levando a ruptura dos mesmos, provocando uma redução da eficiência do processo de eletrofloculação.

O aumento da vazão melhora as condições de mistura no reator, o que promove a remoção do Al^{3+} recém formado no ânodo do eletrodo de alumínio para o volume da

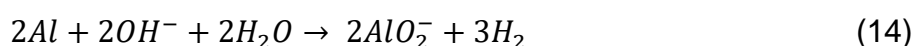
solução, minimizando a polarização anódica. A turbulência gerada pelas bolhas de gás aumentam a taxa de transferência de massa e a formação de floculantes (JIANG et al., 2019).

Entretanto, para um volume fixo de reator, quanto maior a vazão, menor o tempo de residência. De acordo com a Lei de Faraday, a combinação de corrente e tempo de residência determina a coagulação, flotação e remoção de poluentes, pois o produto da corrente e do tempo estabelece a carga elétrica fornecida ao sistema que impulsiona a dissolução do alumínio (ADHOUM; MONSER, 2004). Dessa forma, menores vazões proporcionam um tempo de residência mais longo para o crescimento dos flocos, adsorção de poluentes e subsequente separação, o que promove o aumento da eficiência da corrente aplicada (LU et al., 2015).

Na pesquisa realizada por Jiang et al. (2019), estudou-se a influência da vazão volumétrica na eficiência do processo de separação por eletrofloculação e os autores verificaram que a influência positiva de maiores vazões foi sobreposta pelo efeito de maior tempo de residência no desempenho do processo. Os resultados demonstraram que a eficiência de separação foi favorecida por um tempo de residência mais longo, ou seja, menor vazão volumétrica de alimentação. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de Bilgili et al. (2016) e Dias, Muniz e Porto (2019).

3.5.7. Inversão de polaridade

A inclusão de uma unidade entre a fonte de energia e o eletrodo, em um reator de eletrofloculação, é denominada inversão de polaridade. A função do inversor de polaridade consiste em alternar o sentido da corrente elétrica em intervalos regulares de tempo, continuamente. Assim, o cátodo torna-se ânodo e vice-versa. O propósito é minimizar o efeito de passivação do cátodo e aumentar a vida útil do eletrodo. Durante a eletrólise, a região próxima ao cátodo tende a possuir excesso de OH^- , o que possibilita o ataque dos íons com a superfície e a formação de um filme passivo conforme as reações 13 e 14:



Entretanto, a formação deste filme pode comprometer o processo devido à perda de eficiência causada pelo aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004). A fim de evitar a passivação do eletrodo, Mollah et al. (2004) afirmam que o aumento da turbulência reduz a camada de passivação perto das placas do eletrodo. Para isso, acredita-se que vazões volumétricas maiores elevam a intensidade da turbulência dentro do reator e melhoram o transporte de massa, como constatado por Bensadok et al. (2008).

3.5.8. Custo de operação

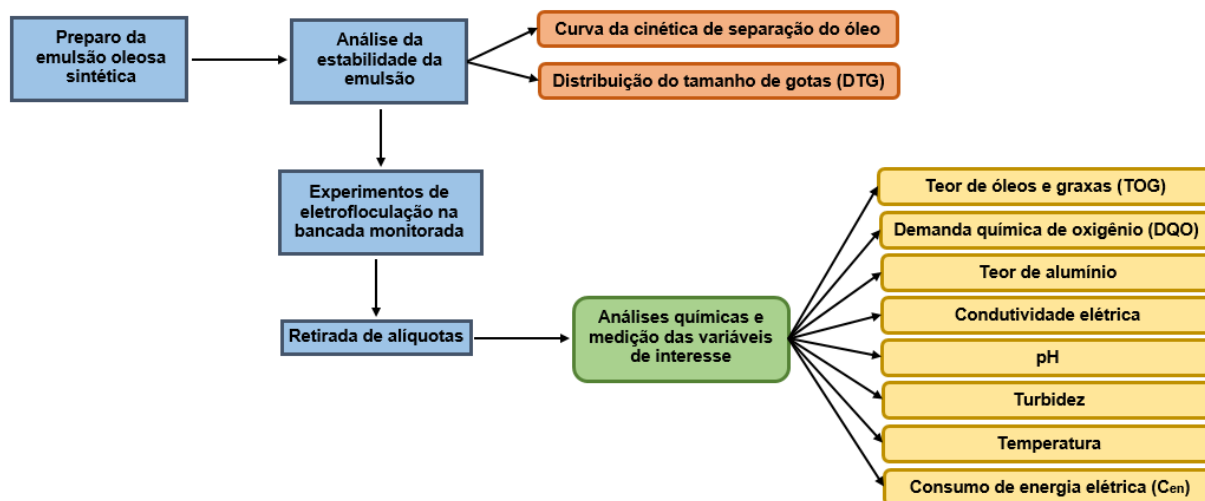
Um dos parâmetros mais importantes que afetam a aplicação de qualquer método de tratamento de águas residuais é o custo. Além dos eletrodos de alumínio consumidos no processo, o principal custo operacional é o gasto energético (UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009).

O custo de operação inclui o material, principalmente do eletrodo, custo de energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação e disposição do lodo, além dos custos fixos. No entanto, para a estimativa do custo de operação são consideradas as despesas mais expressivas que são relacionadas ao consumo de energia elétrica e das placas de eletrodo (KOBYA et al., 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, relatou-se os procedimentos experimentais executados e os materiais necessários para as análises que foram feitas nesse trabalho. As etapas realizadas foram sintetizadas no fluxograma da Figura 3. Na sequência, a metodologia foi detalhada abordando o preparo e a análise da estabilidade da emulsão, o aparato experimental da bancada de eletrofloculação monitorada, a técnica de planejamento de experimentos e a metodologia analítica.

Figura 3 - Fluxograma geral das etapas da metodologia.



Fonte: O Autor.

4.1. PREPARO DA EMULSÃO OLEOSA SINTÉTICA

A produção das amostras de emulsão oleosa sintética, em escala laboratorial, teve como elemento principal o óleo de motor semissintético 15W-40 da marca Havoline®. Na Tabela 2 foram especificadas as características do óleo fornecidas pelo fabricante.

Tabela 2 - Propriedades do óleo 15W-40 fornecidas pelo fabricante.

Propriedades	Método ASTM	Óleo 15W-40
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	D4052	0,879
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	D445	106,6
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	D445	14,10
Viscosidade a baixa temperatura -20 °C (cP)	D5293	6300
Índice de viscosidade	D2270	135
Ponto de fulgor (°C)	D92	232
Ponto de fluidez (°C)	D97	-27

Fonte: Havoline (2017).

Para o preparo de 15 L de emulsão com concentração de 200 mg/L (ppm), foram utilizadas: 3 g de óleo; 0,3 g de emulsificante TWEEN 80; 3 g de cloreto de sódio. Os materiais foram transferidos para um recipiente de plástico (geometria cilíndrica e capacidade de 20 L), respeitando-se a altura e o diâmetro equivalentes. Em seguida, foram adicionados 15 L de água destilada. Para obter-se a emulsão óleo/água (O/A), foi utilizado o agitador Ultra Turrax da marca IKA, modelo T50, com velocidade de rotação de 8.600 rpm.

A emulsão foi agitada continuamente por 15 minutos, mantendo-se tempos de agitação de 5 minutos e paradas intercaladas no mesmo intervalo de tempo. Para avaliar a estabilidade da emulsão, o procedimento para produzir as amostras foi executado em triplicata, respeitando a forma de agitar e parar nos tempos previstos. A quantidade de óleo, de emulsificante e a agitação foram baseadas no trabalho de Gobbi et al. (2018) e a quantidade de cloreto de sódio na Resolução CONAMA 357/2005.

4.2. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO

4.2.1. Cinética de separação do óleo na emulsão

Após o preparo da emulsão, o efluente sintético foi transferido para uma proveta de 1 L. Para avaliar a cinética de separação, amostras de 50 mL foram coletadas na parte central da proveta com o auxílio de uma pipeta, em intervalos de tempo de 0, 2, 4, 6, 10, 12, 24 e 48 h. As amostras coletadas foram submetidas às análises de determinação do teor de óleos e graxas (TOG). Nesse estudo foi avaliada a quantidade de óleo separado do efluente ao longo do tempo e a concentração de óleo na emulsão após estabilização.

A metodologia de determinação do TOG foi baseada no método colorimétrico adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Essa análise permitiu a obtenção da curva de decaimento do teor de óleo no decorrer do tempo de estabilização da emulsão sintética. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.2.2. Determinação do tamanho médio da gota de óleo na emulsão

O tamanho médio da gota de óleo na emulsão foi determinado por meio de coletas de amostras na proveta nos tempos de 0, 10 e 48 h. Para isto, foi utilizada uma pipeta Pasteur para evitar agitações ou distúrbios no efluente. As amostras foram transferidas e preparadas em uma lâmina de vidro com o auxílio de lamínulas para microscopia de dimensão 20 x 20 mm.

Após o preparo das amostras para microscopia, a lâmina de vidro contendo a emulsão sintética foi posicionada no microscópio da marca Alpha[®]. As imagens das gotas de óleo foram fotografadas por meio de uma câmera acoplada ao microscópio, obtidas com a lente objetiva de 40x. O registro das imagens foi realizado pelo programa *DinoCapture 2.0*, versão 1.4.2 D.

As imagens fotográficas foram analisadas no programa *ImageJ*. Foram registradas 15 fotos distintas da emulsão em cada tempo estudado e os diâmetros das gotas de óleo foram medidos considerando um total de 300 gotas. A partir dos dados foi possível obter a distribuição do tamanho de gotas (DTG) por meio do histograma diâmetro versus frequência. O diâmetro médio das gotas foi estimado empregando-se a Equação do diâmetro médio de Sauter (d_{32}) (Equação 2), que considera a mesma razão de volume por área superficial das gotas e é aplicado em sistemas que envolvem transferência de massa.

$$d_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (2)$$

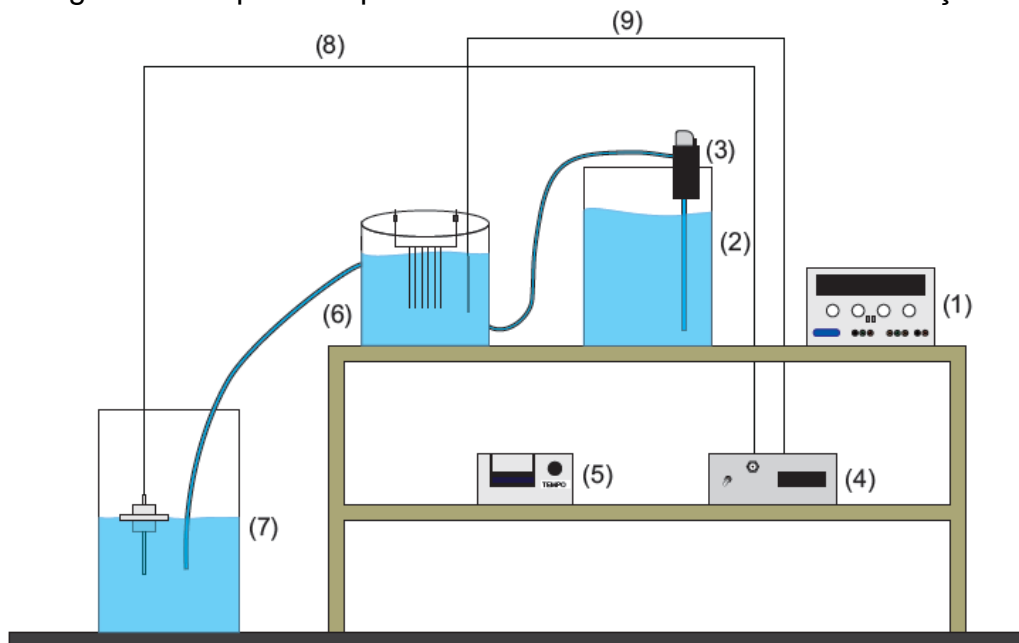
Em que: d_{32} representa o diâmetro médio de Sauter, n_i a frequência e d_i o diâmetro de cada gota de óleo medida.

4.3. APARATO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em uma unidade de eletrofloculação em escala de bancada. O procedimento foi em regime contínuo e as variáveis de processo foram monitoradas por um sistema supervisor desenvolvido. Esta unidade foi composta por um tanque de alimentação retangular, um reator eletrolítico cilíndrico e um tanque de armazenamento retangular para o efluente tratado. Os tanques e o reator foram confeccionados em acrílico, para facilitar a visualização do processo. Foi ilustrado na

Figura 4 um esquema representativo do aparato experimental, cujas dimensões foram apresentadas na Tabela 3.

Figura 4 - Esquema representativo da bancada de eletrofloculação.



Legenda: (1) – Fonte de alimentação; (2) – Tanque de alimentação; (3) – Bomba; (4) – Aparelho para conexão dos sensores de pH e temperatura; (5) – Inversor de polaridade; (6) – Reator de eletrofloculação; (7) – Tanque de armazenamento; (8) – Sensor de pH e (9) – Sensor de temperatura. Fonte: O Autor.

Tabela 3 - Dimensões dos equipamentos do aparato experimental.

Equipamentos	Dimensões (cm)
Tanque de alimentação	20 x 20 x 28
Reator de eletrofloculação	Altura e Diâmetro – 20
Tanque de armazenamento	22 x 22 x 35

Fonte: O Autor.

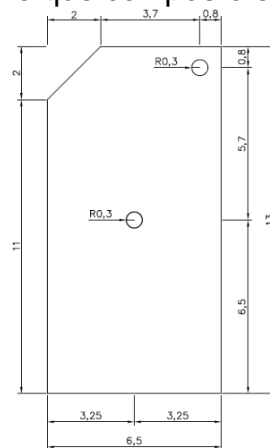
A alimentação do efluente sintético (armazenado no tanque 2) ao reator (6) foi realizada por uma bomba peristáltica acoplada a uma tubulação de diâmetro interno de 0,8 cm. A entrada do efluente se localizava na parte lateral, 1 cm acima do fundo do reator (parte inferior). As vazões foram definidas com base na curva de calibração entre a vazão do efluente e tensão da bomba peristáltica (3). A tensão foi fornecida pela fonte de alimentação DC da marca Minipa®, modelo MPC-3005 (1). A saída do reator foi localizada a 15 cm acima do fundo (parte superior). A temperatura do reator (4) foi monitorada durante o processo com o auxílio de um sensor de temperatura DS18B20 (9). No interior do reator (6), o eletrodo de alumínio foi

posicionado verticalmente, na parte central, sendo este conectado ao inversor de polaridade (5), no qual continha um sensor que forneceu as medidas de tensão e corrente.

O inversor de polaridade (5) teve como função inverter a corrente elétrica nos pares de placas, fazendo com que essas atuassem como cátodo e ânodo nos intervalos de tempo pré-determinados. O comportamento de alternar a corrente elétrica contribuiu para o aumento da vida útil dos eletrodos, já que o desgaste causado pelo processo eletroquímico ocorreu de forma mais homogênea. Esse dispositivo foi conectado diretamente no computador. Os valores de tensão e corrente medidos pelos sensores foram transferidos para tela do computador durante toda a operação numa amostragem de 1 s. Os dados registrados foram gravados em um arquivo texto para análise posterior.

O eletrodo foi composto por um conjunto de três pares de placas conectadas em paralelo de modo que estivessem cátodo e ânodo intercalados, ou seja, em forma de colmeia. O inversor de polaridade (5) modificou a passagem da corrente emitida pela fonte entre os eletrodos, alternando a polaridade nas placas. A fonte de alimentação DC da marca Minipa®, modelo MPC-3005 (1) forneceu corrente e tensão na faixa de 0-5 A e 0-30 V, respectivamente. No presente trabalho, a corrente foi fixada em 2 A e a tensão variou entre 0 e 30 V. As placas foram separadas por roscas e parafusos, o que permitiu variar a distância entre os eletrodos, quando necessário. Na Figura 5 foram evidenciados o formato e as dimensões das placas de alumínio que constituíram o eletrodo.

Figura 5 – Placa de alumínio que compõe o eletrodo (dimensões em cm).



Fonte: O Autor.

O sensor de temperatura (9) ficou posicionado no interior do reator para o monitoramento dessa variável durante o processo de eletrofloculação. Analogamente, o sensor de pH (8) foi acoplado ao tanque de armazenamento (7) para avaliação do pH do efluente na saída do processo, visando atender a legislação ambiental vigente. O equipamento (4) com os sensores de pH e temperatura armazenou as informações em um cartão micro SD. Posteriormente, os dados foram transferidos para o computador e esses foram analisados.

Para o início de cada ensaio, a calibração dos sensores foi realizada para garantir o aferimento das medidas. O sensor de pH (8) foi calibrado utilizando soluções padrão de pH 4, 7 e 10. Esse sensor foi imerso nas soluções e a tensão medida foi verificada. Com os valores de tensão e pH obtidos foi feito um ajuste dos dados utilizando um programa convencional (*Origin* versão 8.5) como ferramenta computacional. Os dados foram plotados e uma curva de calibração do sensor de pH foi definida. A equação obtida foi inserida no arquivo de programação do sensor.

O sensor de temperatura (9) foi calibrado com o auxílio de um termômetro. Em um béquer, água destilada foi colocada para atingir o equilíbrio térmico. A temperatura medida com o termômetro e a indicada pelo sensor de temperatura foram verificadas. Os dados foram ajustados e o valor medido pelo sensor foi corrigido. A equação obtida foi inserida no arquivo de programação do sensor.

A bomba peristáltica (3) utilizada para regular a vazão foi conectada à fonte DC da marca Minipa®, modelo MPC-3005 (1), e necessitou ser calibrada também. Para isso, valores de tensão foram ajustados na fonte. A mangueira de sucção da bomba foi acoplada em um béquer que continha água e a mangueira de saída foi colocada em uma proveta vazia. Em seguida, a fonte foi ligada e com o auxílio de um cronômetro, foi marcado o tempo de 1 minuto e a fonte foi desligada. O volume de água na proveta foi verificado. Dessa forma, para cada valor de tensão ajustado foi observado o volume que a bomba transferiu no tempo de 1 minuto, de modo que foi possível medir a vazão. Com os dados de tensão e vazão, foi realizado um ajuste dos dados utilizando um programa convencional (*Origin* versão 8.5) como ferramenta computacional e a curva de calibração da vazão foi plotada.

4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram adicionados 10 L da emulsão oleosa sintética (O/A) no tanque de alimentação e completado o volume de 4,8 L do reator. Em seguida, foi verificado se as conexões da fiação elétrica e a parte hidráulica estavam devidamente ajustadas para o funcionamento. Então, foi iniciada a transferência do fluido por bombeamento.

Testes de proveta foram realizados para conferir a estabilidade da vazão requerida. Quando o sistema se apresentou estável, a primeira amostra foi coletada, sendo essa denominada de amostra do tempo zero (t_0) e a parte elétrica foi ligada. A partir desse ponto, foi iniciado o processo e o tempo foi cronometrado.

O tempo de coleta de amostras foi diferente para cada tempo espacial, uma vez que foi considerada a retirada de 5 alíquotas referentes a 0, 25, 50, 75 e 100 % do tempo espacial decorrido no processo. Dessa forma, as alíquotas foram coletadas e armazenadas em frascos âmbar para posterior realização das determinações analíticas.

4.5. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A metodologia estatística inicial foi baseada no Planejamento Fatorial do tipo 2^3 com dois níveis a três fatores e três pontos centrais. O objetivo foi avaliar o efeito individual dos fatores, bem como suas interações sobre a variável resposta. A meta foi identificar quais fatores seriam significativos para o processo, dentro das faixas estabelecidas.

Nessa pesquisa, os fatores investigados (variáveis independentes) foram: tempo espacial (T_{esp}), distância entre eletrodos (DE) e tempo de inversão de polaridade (T_{inv}). A variável resposta (dependente) foi o percentual de remoção do teor de óleos e graxas (% TOG), que foi calculado segundo a Equação 3.

$$\% TOG = \frac{TOG_{inicial} - TOG_{final}}{TOG_{inicial}} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que: % TOG representa o percentual de remoção do teor de óleos e graxas, $TOG_{inicial}$ a concentração inicial de óleo na condição de uma emulsão estável e TOG_{final} a concentração de óleo no final do processo.

Os níveis dos fatores adotados nesse trabalho foram definidos mediante os resultados das pesquisas anteriores realizadas pelo grupo nos estudos de Gobbi et al. (2018) e Dias, Muniz e Porto (2019) e também devido as limitações do sistema de bancada desenvolvido.

O tempo espacial foi estabelecido levando-se em consideração a vazão mínima e máxima da bomba peristáltica (1,9 - 4,3 mL/s), a distância entre eletrodos foi estipulada em função do diâmetro do reator (20 cm) e o tempo de inversão de polaridade delimitado pelo inversor de polaridade (0 - 30 s). Na Tabela 4 foram exibidos os três fatores investigados e os respectivos níveis utilizados no Planejamento Fatorial do tipo 2^3 .

Tabela 4 - Fatores e níveis estudados.

Fatores	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
Tempo espacial (T_{esp}) (min)	24	30	36
Distância entre eletrodos (DE) (cm)	1,0	1,5	2,0
Tempo de inversão de polaridade (T_{inv}) (s)	10	20	30

Fonte: O Autor.

Para essa análise, cerca de onze experimentos foram realizados aleatoriamente conforme a matriz de planejamento apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz do planejamento de experimentos 2^3 .

Experimento	Tempo espacial (T_{esp}) (min)	Distância entre eletrodos (DE) (cm)	Tempo de inversão de polaridade (T_{inv}) (s)
1	24	1,0	10
2	36	1,0	10
3	24	2,0	10
4	36	2,0	10
5	24	1,0	30
6	36	1,0	30
7	24	2,0	30
8	36	2,0	30
9	30	1,5	20
10	30	1,5	20
11	30	1,5	20

Fonte: O Autor.

A partir desta análise inicial com o primeiro planejamento proposto em dois níveis, foi possível identificar os fatores significativos para o processo. Foi constatado que um segundo planejamento experimental em três níveis poderia ser executado. Por conseguinte, foi realizado um novo planejamento do tipo 3^2 (três níveis e dois fatores) com três pontos centrais. A análise estatística foi avaliada considerando um nível de significância de 5 %.

Na Tabela 6 foi evidenciada a matriz de planejamento de experimentos com os fatores selecionados (tempo espacial e tempo de inversão de polaridade) e o total de 11 ensaios executados em ordem aleatória, sendo que a distância entre eletrodos foi fixada em 2 cm.

Tabela 6 - Matriz do planejamento de experimentos 3^2 .

Experimento	Tempo espacial (T_{esp}) (min)	Tempo de inversão de polaridade (T_{inv}) (s)
1	24	10
2	36	10
3	24	30
4	36	30
5	24	20
6	36	20
7	30	10
8	30	30
9	30	20
10	30	20
11	30	20

Fonte: O Autor.

As variáveis respostas foram o percentual de remoção do teor de óleos e graxas (%TOG), percentual de remoção de demanda química de oxigênio (%DQO), percentual de remoção de turbidez (%Turb) e o consumo de energia elétrica (C_{en}). As variáveis respostas foram calculadas segundo as Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$\% DQO = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que: % DQO representa o percentual de remoção de demanda química de oxigênio, $DQO_{inicial}$ a demanda química de oxigênio da emulsão no tempo zero e DQO_{final} a demanda química de oxigênio da emulsão no final do processo.

$$\% Turb = \frac{Turb_{inicial} - Turb_{final}}{Turb_{inicial}} \cdot 100 \quad (5)$$

Em que: % $Turb$ representa o percentual de remoção de turbidez, $Turb_{inicial}$ a turbidez da emulsão no tempo zero e $Turb_{final}$ a turbidez da emulsão no final do processo.

O consumo de energia elétrica no processo de eletrofloculação foi calculado segundo Xu et al. (2018).

$$C_{en} = \left(\frac{U \cdot i \cdot t'}{V} \right) / 1000 \quad (6)$$

Em que: C_{en} é o consumo de energia elétrica em kW.h/m³; U é a tensão aplicada no processo em V; i é a corrente elétrica aplicada em A; t' é o tempo de reação em h e V é o volume do efluente tratado em m³. Para o cálculo do consumo de energia elétrica, foi considerada a média do somatório da multiplicação da tensão e da corrente. Os valores de corrente elétrica e tensão foram obtidos a partir dos dados registrados pelo inversor de polaridade numa amostragem de 1 s.

Além dos experimentos previstos na matriz de planejamento (Tabela 6), foram realizados dois ensaios com as condições operacionais contidas no intervalo dos fatores estudados, utilizando o ponto médio entre o nível inferior e o nível médio (T_{esp} - 27 min; T_{inv} - 15 s) e o ponto médio entre o nível médio e o nível superior (T_{esp} - 33 min; T_{inv} - 25 s). A adição desses experimentos teve como objetivo realizar uma análise comparativa entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo estatístico. O erro relativo foi calculado pela Equação 7.

$$\% Erro\ relativo = \frac{V_{exp} - V_{mod}}{V_{exp}} \quad (7)$$

Em que: % $Erro\ relativo$ representa o erro relativo, V_{exp} o valor obtido experimentalmente e V_{mod} o valor obtido pelo modelo estatístico.

Os dados do planejamento de experimentos foram analisados com o auxílio do programa *Statistica* versão 10. Os modelos estatísticos foram obtidos na forma codificada. Para realizar a análise comparativa entre os resultados experimentais e modelados, os valores do tempo espacial e tempo de inversão de polaridade foram substituídos nas equações das variáveis respostas na forma codificada, sendo $T_{\text{esp}} - 27 \text{ min} = -0,5$, $T_{\text{inv}} - 15 \text{ s} = -0,5$, $T_{\text{esp}} - 33 \text{ min} = 0,5$ e $T_{\text{inv}} - 25 \text{ s} = 0,5$.

4.6. METODOLOGIA ANALÍTICA

As amostras coletadas durante o processo de eletrofloculação foram caracterizadas pelas análises de teor de óleos e graxas (TOG), demanda química de oxigênio (DQO), determinação do teor de alumínio (Al), condutividade elétrica, pH, turbidez e temperatura. As metodologias para essas análises foram descritas na sequência.

4.6.1. Teor de óleos e graxas (TOG)

A determinação do TOG foi realizada pelo método colorimétrico 5520 adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Essa metodologia consistiu em extrair a fase orgânica utilizando o hexano como solvente.

Curva de calibração:

Foi determinada a massa de 0,025 g do óleo lubrificante 15W-40 e feita a dissolução do óleo com hexano. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado até o menisco, de modo a se obter uma solução padrão de 250 mg/L ou ppm. A partir dessa solução padrão foram realizadas 8 diluições, preparando-se novas soluções com concentração de: 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160 e 200 mg/L. Dessa forma, foi obtido um conjunto de 9 pontos de diferentes concentrações, variando de 5 a 250 mg/L. As soluções foram transferidas para uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e as absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro da marca QUIMIS®, modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer, com uma varredura de comprimento de onda na faixa de 190 a 950 nm, em um passo de 1 nm. O procedimento foi realizado em duplicata. Com os dados de absorbância, foi obtido um modelo de regressão linear utilizando um programa convencional (*Origin* versão 8.5) como ferramenta computacional e a curva de calibração do TOG foi plotada no comprimento de onda de 276 nm.

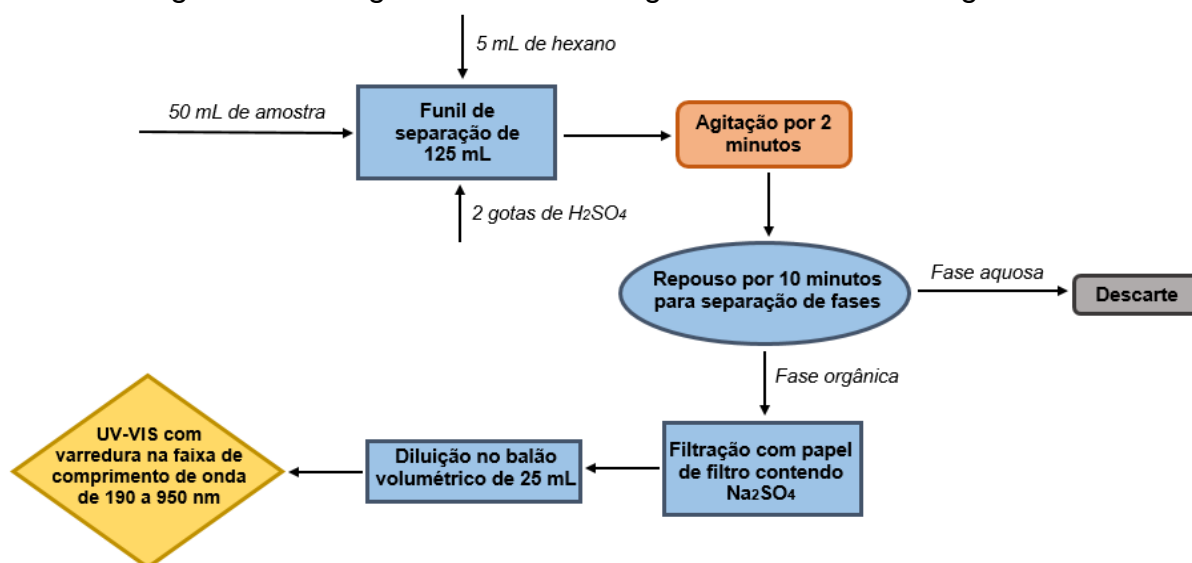
Extração do óleo com hexano:

50 mL da amostra foram transferidos para um funil de separação de 125 mL. Em seguida, foram adicionados 5 mL de hexano e 2 gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O funil foi agitado durante 2 minutos, abrindo-se a torneira periodicamente para reduzir a pressão interna. Posteriormente, o funil foi colocado em repouso no suporte universal por 10 minutos, de modo que ocorresse a separação das fases aquosa e orgânica. A fase aquosa (parte inferior) foi retirada e descartada. A fase orgânica (hexano + óleo) foi filtrada utilizando um papel de filtro contendo aproximadamente 1 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro para um balão volumétrico de 25 mL para remover as gotículas de água remanescentes. Após a extração, o balão volumétrico foi completado com hexano e homogeneizado.

Quantificação do TOG:

Conforme Figura 6, a amostra foi transferida do balão volumétrico para uma cubeta de quartzo e a leitura da absorbância foi realizada no espectrofotômetro da marca QUIMIS®, modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer, com varredura de comprimento de onda na faixa de 190 a 950 nm, em um passo de 1 nm. A leitura do branco foi feita utilizando o hexano p.a. Essa metodologia foi executada para cada amostra em triplicata e a partir do modelo linear obtido pela curva de calibração foi possível calcular o teor de óleos e graxas.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia do teor de óleos e graxas.



Fonte: O Autor.

4.6.2. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é definida como a quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da matéria orgânica contida numa amostra. É usada como indicador do grau de poluição de um corpo de água ou um efluente, sendo expressa em gramas de oxigênio por litro de água (SABESP, 1997). Para esta análise foi utilizado o método colorimétrico 5220 adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Preparo das soluções:

- Solução de digestão: Foram dissolvidas 10,12 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ - padrão primário), seco em estufa previamente por 2 h a 103 °C em 500 mL de água destilada. 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e 33,3 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) foram adicionados. Os reagentes foram dissolvidos e a solução foi diluída até 1000 mL. A solução foi estocada em um frasco âmbar.
- Solução catalisadora de ácido argênico: 10,065 g de sulfato de prata ($AgSO_4$) foram dissolvidos em 1 L de H_2SO_4 concentrado. A solução foi armazenada em frasco âmbar e deixada em repouso por 2 dias antes de ser utilizada.
- Solução de biftalato de potássio: O reagente foi seco em estufa até peso constante a 120 °C. Posteriormente, 0,17 g de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) foram dissolvidos em 200 mL de água destilada, obtendo-se uma solução de 850 mg/L, equivalente a DQO de 1 g de O_2/L .

Curva de calibração:

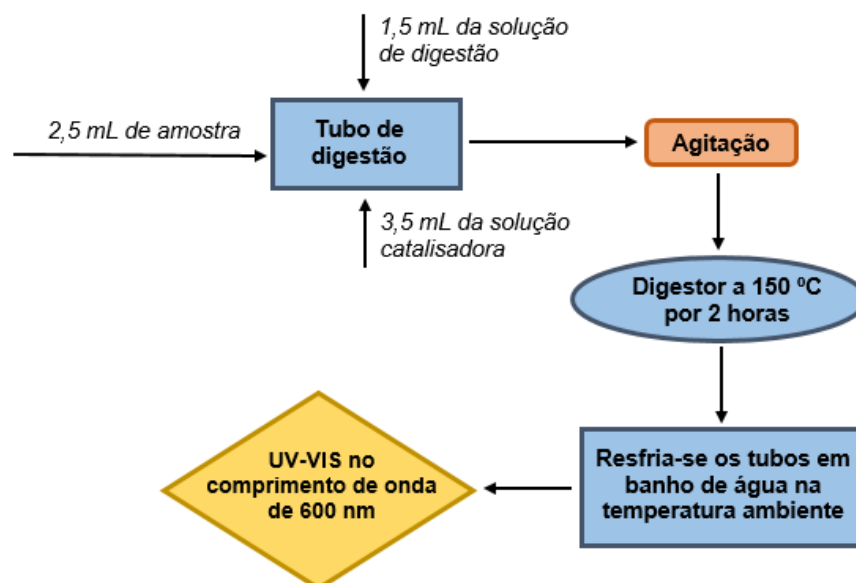
Para a construção da curva de calibração foram feitas diluições da solução padrão de 850 mg/L, a fim de se obter soluções com concentrações de 170, 340, 510 e 680 mg/L de $C_8H_5KO_4$, que são equivalentes a DQO de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 g de O_2/L , respectivamente. Dessa forma, foi obtido um conjunto de 5 pontos de diferentes demandas químicas de oxigênio, variando de 0,2 a 1 g de O_2/L . Após as diluições, foram adicionados aos tubos de digestão 2,5 mL da solução padrão, 1,5 mL da solução de digestão e 3,5 mL da solução catalisadora, respectivamente. Para o branco, foram adicionados 2,5 mL de água destilada ao invés da solução padrão. Os tubos foram agitados para misturar os reagentes e inseridos no digestor da marca MARCONI®, modelo Dry Block MA4004, a 150 °C, por 2 horas. Em seguida, os tubos foram resfriados em um banho de água à temperatura ambiente e a leitura das

absorbâncias foi realizada no espectrofotômetro da marca QUIMIS[®], modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer no comprimento de onda de 600 nm. O procedimento foi executado em duplicata. Com os dados de absorbância, foi obtido um modelo de regressão linear utilizando um programa convencional (*Origin* versão 8.5) como ferramenta computacional e a curva de calibração da DQO foi plotada no comprimento de onda de 600 nm.

Quantificação da DQO:

Foram adicionados aos tubos de digestão 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução de digestão e 3,5 mL da solução catalisadora, respectivamente. Para o branco, foi utilizado 2,5 mL de água destilada ao invés da solução padrão. Os tubos foram agitados para misturar os reagentes e inseridos no digestor da marca MARCONI[®], modelo Dry Block MA4004, a 150 °C, por 2 horas. Em seguida, os tubos foram resfriados em um banho de água à temperatura ambiente e a leitura das absorbâncias foi realizada no espectrofotômetro da marca QUIMIS[®], modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer no comprimento de onda de 600 nm. O procedimento foi executado em duplicata para cada amostra e a partir do modelo linear obtido pela curva de calibração foi possível calcular a demanda química de oxigênio. Na Figura 7 foram estabelecidas as etapas da metodologia da demanda química de oxigênio das amostras.

Figura 7 - Fluxograma da metodologia da demanda química de oxigênio.



Fonte: O Autor.

4.6.3. Determinação do teor de alumínio

A determinação do teor de alumínio foi realizada pelo método colorimétrico adaptado de Yuan e Fiskell (1959). Essa metodologia consistiu em determinar a presença de alumínio residual no efluente proveniente do desgaste do eletrodo, uma vez que o valor estabelecido para o descarte é 1,5 mg/L de Al^{3+} (CONAMA, 2005). Para essa análise as alíquotas foram armazenadas no refrigerador. Foi realizado um ajuste de pH do efluente após a eletrofloculação para pH 2 e pH 7, com adição de HCl 50 % nas alíquotas antes do armazenamento.

Preparo das soluções:

- Solução tampão de aluminon: 77 g de acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), 0,5 g de ácido aurin tricarbóxico ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$) e 2 g de goma arábica foram dissolvidos em 500 mL de água ultrapura. 50 mL de ácido clorídrico (HCl) a 37 % foram adicionados e a solução foi diluída para 1 L.
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 5%: 5 g de hidroxilamina foram dissolvidos em 100 mL de HCl 1 M.
- Solução padrão de 250 mg/L (ppm) de alumínio: O alúmen ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foi seco previamente no dessecador por 48 horas. 1,0988 g foram dissolvidos em 250 mL de solução de HCl 0,1 M, com auxílio de balão volumétrico.

Curva de calibração:

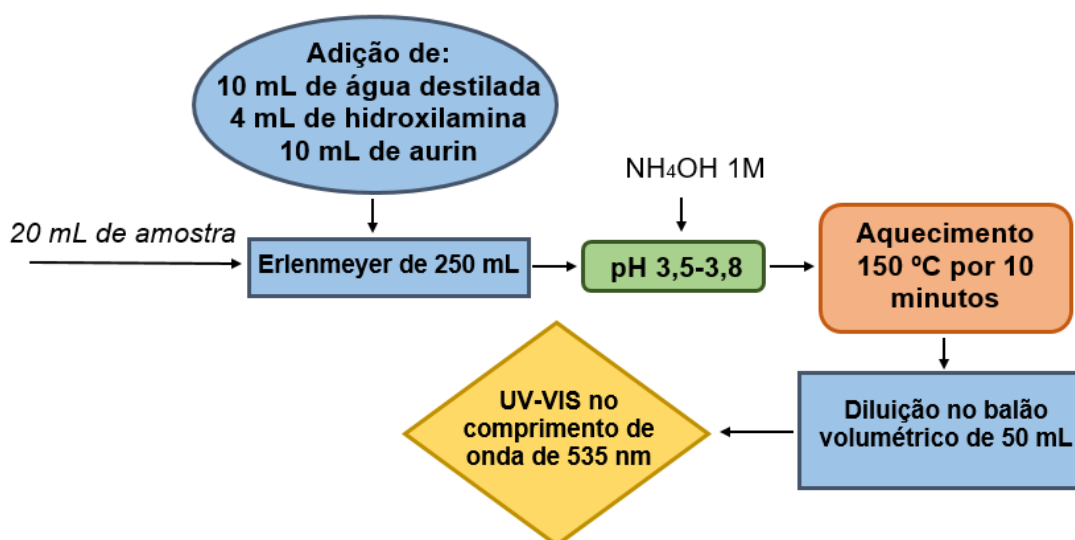
A partir da solução padrão de 250 mg/L de alumínio, as diluições foram realizadas para obter as concentrações de 1, 2 e 5 mg/L. Uma alíquota de 20 mL das soluções padrão foi transferida para um erlenmeyer e os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 10 mL de água destilada, 4 mL da solução de hidroxilamina e 10 mL da solução tampão de aluminon. O pH foi ajustado na faixa de 3,5-3,8 com adição de solução de NH_4OH 1 M, utilizando um pHmetro de bancada. Após o ajuste de pH, a mistura foi aquecida à 150 °C por 10 minutos para acelerar a reação do Aurin com Al^{3+} . Depois de resfriadas, as soluções foram avolumadas em balões volumétricos de 50 mL com água ultrapura. Posteriormente, a solução foi transferida para uma cubeta de vidro com 1 cm de caminho óptico e as absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro da marca QUIMIS®, modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer no comprimento de onda de 535 nm. O procedimento foi realizado em duplicata. Com os dados de absorbância, foi obtido um modelo de regressão linear

utilizando um programa convencional (*Origin* versão 8.5) como ferramenta computacional e a curva de calibração do teor de alumínio foi plotada.

Quantificação do teor de alumínio:

Uma alíquota de 20 mL de amostra foi transferida para um erlenmeyer e os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 10 mL de água destilada, 4 mL da solução de hidroxilamina e 10 mL da solução tampão de aluminon. O pH foi ajustado na faixa de 3,5-3,8 com adição de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 1 M, utilizando um pHmetro de bancada. Após o ajuste de pH, a mistura foi aquecida à 150 °C por 10 minutos para acelerar a reação do Aurin com Al^{3+} . Depois de resfriadas, as soluções foram avolumadas em balões volumétricos de 50 mL com água ultrapura. Posteriormente, a solução foi transferida para uma cubeta de vidro com 1 cm de caminho óptico e as absorvâncias foram medidas no espectrofotômetro da marca QUIMIS®, modelo 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer no comprimento de onda de 535 nm. Para essa análise, as amostras foram diluídas 20 vezes. O procedimento apresentado na Figura 8 foi executado em duplicata para cada amostra e a partir do modelo linear obtido pela curva de calibração foi possível quantificar o teor de alumínio.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia de determinação do teor de alumínio.



Fonte: O Autor.

4.6.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada com o auxílio de um condutivímetro de bancada da marca BEL ENGINEERING®, modelo W12D, resolução de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e precisão $\pm 1\%$. Para cada ensaio o equipamento foi verificado utilizando uma solução padrão de NaCl de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O método foi adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.6.5. pH

Os valores de pH das amostras foram medidos utilizando um pHmetro de bancada, marca MS TECNOPON®, modelo mPA210, com compensação automática de temperatura, resolução 0,01 e precisão $\pm 0,01\%$. O método foi adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.6.6. Turbidez

A turbidez das alíquotas foi medida com o auxílio de um turbidímetro portátil da marca HANNA® com precisão de $\pm 2\%$. O método foi adaptado do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.6.7. Temperatura

A temperatura foi monitorada durante todo o processo pelo sensor inserido no reator eletrolítico. A variação de temperatura (ΔT) foi calculada pela Equação 8.

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial} \quad (8)$$

Em que: ΔT representa a variação de temperatura, $T_{inicial}$ a temperatura da emulsão no tempo zero e T_{final} a temperatura da emulsão no final do processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo foram apresentados os resultados obtidos em relação ao preparo e análise da estabilidade da emulsão e o planejamento estatístico dos experimentos com as variáveis respostas: teor de óleos e graxas, demanda química de oxigênio, turbidez e consumo de energia elétrica. Foram exibidas as análises de condutividade, pH, temperatura e concentração de alumínio no efluente final, bem como um estudo conjunto das variáveis respostas. Os resultados experimentais foram discutidos e comparados com outros trabalhos da literatura.

5.1. PREPARO E ANÁLISE DA CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DE ÓLEO DA EMULSÃO

Nas Figuras 9(a) e 9(b) foram apresentados o aparato experimental utilizado para o preparo da emulsão sintética e o aspecto esbranquiçado característico, respectivamente.

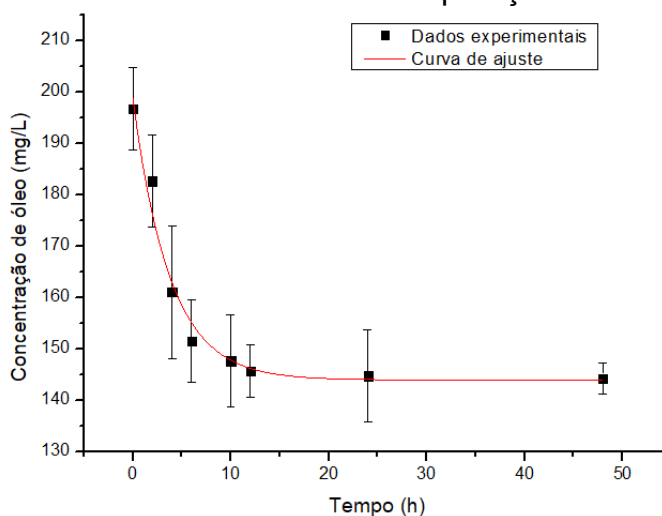
Figura 9 - Preparo da emulsão sintética.



Fonte: O Autor.

Para determinar o tempo necessário de estabilização da emulsão, a concentração de óleo em função do tempo foi apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Curva da cinética de separação da emulsão.



Fonte: O Autor.

Na Figura 10, foi evidenciado que a concentração de óleo diminuiu com o tempo de repouso, apresentando uma tendência exponencial. O decaimento da concentração de óleo com o tempo foi mais acentuado nas primeiras 10 horas, variando de 196,79 até 147,71 mg/L. A partir de 12 horas, foi observada uma tendência linear, de modo que o TOG foi de 145,77 para 144,31 mg/L no tempo de 48 h. A diferença entre as concentrações de 12, 24 e 48 h foi de aproximadamente 1 %. Portanto, a partir de 12 h de repouso foi considerado que a emulsão atingiu a sua estabilidade.

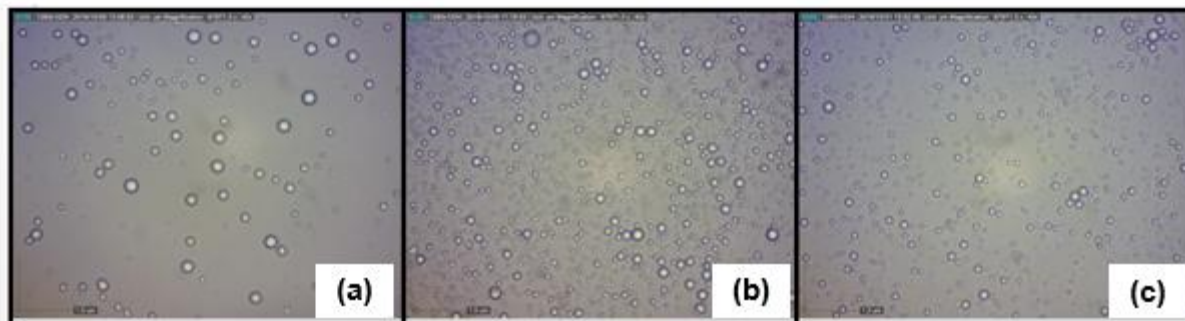
Mediante essa análise, foi determinado um tempo mínimo de repouso de 12 horas para utilização da emulsão nos experimentos de eletrofloculação. Após esse tempo, a camada oleosa que separou da emulsão foi devidamente retirada e, então, o TOG inicial da emulsão estável foi realizado. Essa análise de estabilidade foi importante para garantir que, a partir do início do processo de eletrofloculação, todo óleo separado foi devido a eletrofloculação e não pela tendência natural de separação da emulsão.

5.2.DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO

Nas Figuras 11(a), 11(b) e 11(c) foram apresentadas as imagens das gotas de óleo da emulsão obtidas nos tempos de 0, 10 e 48 h, respectivamente. Essas imagens

foram fotografadas utilizando uma câmera acoplada no microscópio ótico ajustado na objetiva de 40x.

Figura 11 - Imagens da emulsão por microscopia ótica em diferentes tempos.

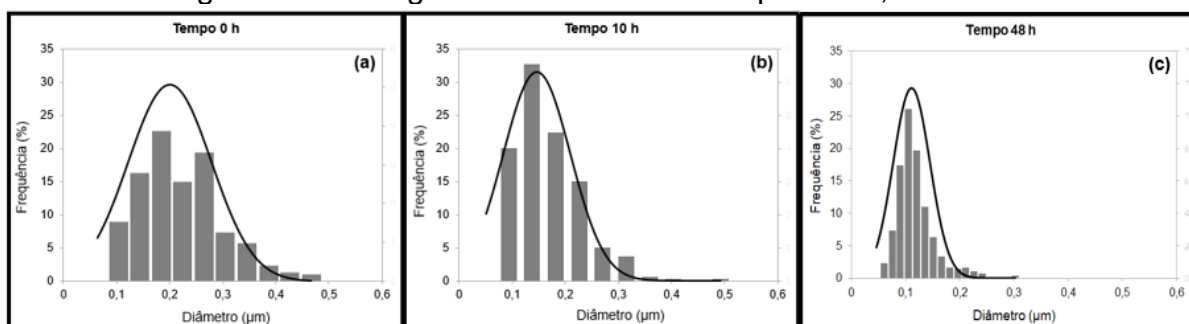


Fonte: O Autor.

A partir da análise das imagens da Figura 11, foi observado que a emulsão sintética é do tipo óleo em água (O/A), uma vez que consistiu em gotículas de óleo dispersas em uma fase contínua de água. Nesse tipo de emulsão (O/A), a fase aquosa é chamada de fase externa, enquanto o óleo é chamado de fase interna e descontínua (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Nas Figuras 12(a), 12(b) e 12(c), foi possível observar a distribuição do tamanho de gota (DTG) na emulsão por meio dos histogramas de frequência nos tempos de 0, 10 e 48 h, respectivamente. Os diâmetros variaram na faixa de 0,1 a 0,5 μm nos tempos de 0 e 10 h e entre 0,1 a 0,3 μm para 48 h.

Figura 12 - Histogramas de DTG nos tempos de 0, 10 e 48 h.



Fonte: O Autor.

A partir dos dados da DTG exibidos na Figura 12 foi realizada a análise de estabilidade da emulsão. A aplicação deste parâmetro para essa avaliação foi baseada nos relatos de Sjoblom et al. (2003). Os autores propuseram em sua pesquisa que a DTG é um

parâmetro que pode ser utilizado como um indicador da estabilidade de emulsões quando medida em função do tempo.

Coutinho et al. (2018) mencionaram que os mecanismos de desestabilização são favorecidos quando se tem uma ampla faixa de diâmetros na DTG. Isso ocorre porque os movimentos de decantação ou flotação das gotas maiores propiciam o choque com as gotas menores, o que contribui para a ocorrência do fenômeno de coalescência. Com base nesses autores e pela análise específica dos histogramas, a emulsão oleosa sintética foi considerada estável, pois a distribuição do tamanho das gotas foi restrita no intervalo de diâmetro que variou de 0,1 a 0,5 μm , cuja maior frequência foi situada na faixa de 0,1 a 0,2 μm .

Na Tabela 7 foram dispostos os dados referentes ao diâmetro médio de Sauter, faixas de diâmetro com maiores frequências na DTG e as respectivas frequências para cada tempo estudado.

Tabela 7 - Dados da emulsão ao longo do tempo.

Tempo (h)	Diâmetro médio de Sauter (d_{32}) (μm)	Faixas de diâmetro (μm)	Frequência (%)
0	0,31 \pm 0,08	0,1 a 0,2 / 0,2 a 0,3	22,67 / 19,33
10	0,25 \pm 0,06	0,1 a 0,2	32,67 e 22,33
48	0,20 \pm 0,03	0,1 a 0,2	26 e 19,67

Fonte: O Autor.

Pela análise da Tabela 7, foi verificado que as maiores frequências foram na faixa de diâmetro de 0,1 a 0,2 μm . O diâmetro médio de Sauter estimado para esta emulsão apresentou uma variação entre 0,31 \pm 0,08 e 0,20 \pm 0,03 μm , o que permitiu classificá-la como macroemulsão. Essa classificação em função do d_{32} foi realizada de acordo com a literatura que estabelece que o intervalo de 0,1 < d_{32} < 5 μm para macroemulsões, 0,02 < d_{32} < 0,1 μm para nanoemulsões e 0,005 < d_{32} < 0,05 μm para microemulsões. Dentre as características, as macroemulsões são também denominadas como emulsões opacas devido ao tamanho de gotícula relativamente grande que resulta em uma solução turva (Figura 9(b)) (CALLENDER et al., 2017; SCHICK; HUBBARD, 2006).

Rosen e Kunjappu (2012) relataram que as macroemulsões são cineticamente estáveis e termodinamicamente instáveis, devido aos maiores tamanhos de gota e alta energia interfacial. Dessa maneira, para formar uma macroemulsão, faz-se necessário energia para combinar os componentes (óleo, água e surfactante). As fases tendem a se separar com o tempo a fim de reduzir a energia interfacial através da coalescência. Por esse motivo, o uso de agentes emulsificantes e a aplicação de forte agitação durante o preparo desse tipo de emulsão foi importante para introduzir energia no sistema. Essas condições de preparo favoreceram o retardamento do processo natural de separação dos componentes.

5.3. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos de eletrofloculação foram executados em uma unidade de bancada monitorada em regime contínuo conforme metodologia descrita. A fim de estudar os efeitos dos fatores tempo espacial (T_{esp}), distância entre eletrodos (DE) e tempo de inversão de polaridade (T_{inv}) sobre a variável resposta, que é o percentual de remoção do teor de óleos e graxas (%TOG), foi proposto um planejamento inicial do tipo 2^3 com dois níveis a três fatores e três pontos centrais. Os resultados foram dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - %TOG em função das condições operacionais.

Experimento	T_{esp} (min)	DE (cm)	T_{inv} (s)	%TOG
1	24	1,0	10	68,74
2	36	1,0	10	83,94
3	24	2,0	10	69,17
4	36	2,0	10	87,02
5	24	1,0	30	81,85
6	36	1,0	30	88,34
7	24	2,0	30	77,78
8	36	2,0	30	91,46
9	30	1,5	20	76,61
10	30	1,5	20	75,59
11	30	1,5	20	74,51

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; DE: Distância entre eletrodos; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; %TOG: Percentual de remoção do teor de óleos e graxas. Fonte: O Autor.

A partir dos resultados experimentais foi realizada uma análise estatística dos dados. Os efeitos e as interações dos fatores estudados sobre o percentual de remoção de TOG foram apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados dos efeitos dos fatores sobre o %TOG.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor
Média/Interação	81,0375	0,3713	218,2643	<0,0001*
Curvatura	-10,9350	1,4219	-7,6904	0,0165*
Tempo espacial (T_{esp})	13,3050	0,7426	17,9177	0,0031*
Distância entre eletrodos (DE)	0,6400	0,7426	0,8619	0,4796
Tempo de inversão de polaridade (T_{inv})	7,6400	0,7426	10,2887	0,0093*
T_{esp} x DE	2,4600	0,7426	3,3128	0,0803
T_{esp} x T_{inv}	-3,2200	0,7426	-4,3363	0,0493*
DE x T_{inv}	-1,1150	0,7426	-1,5016	0,2720

Legenda: $R^2 = 0,9917$; R^2 – ajustado = 0,9724; * $p < 0,05$. Fonte: O Autor.

Pelo estudo da Tabela 9, foi possível notar que os fatores significativos para a remoção do teor de óleos e graxas foram o tempo espacial, tempo de inversão de polaridade e a interação dos mesmos (p -valor < 0,05). O tempo espacial apresentou o maior efeito na variável resposta e foi diretamente proporcional.

A distância entre eletrodos não foi significativa. Entretanto, através dos dados da Tabela 8 foi observado que na maioria dos experimentos, para um mesmo tempo espacial e de inversão de polaridade, a maior distância (2 cm) favoreceu o percentual de remoção do TOG.

Comportamento semelhante para a distância entre eletrodos foi observado nos trabalhos de Gobbi et al. (2018) e Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-Aghdam (2008). Foi verificado que quanto maior a distância, o movimento dos íons produzidos é mais lento, o que favorece a agregação e formação de flocos para remoção do contaminante. Além disso, um maior espaçamento possibilita um contato mais efetivo entre as placas do eletrodo e o efluente.

É importante ressaltar que a análise de curvatura foi significativa, o que inviabilizou o planejamento fatorial inicial do tipo 2^k , uma vez que esse supõe linearidade nos efeitos

dos fatores. Dessa forma, foi necessário incorporar efeitos quadráticos ao modelo. Para isso, foi realizado um novo planejamento do tipo 3^2 com três níveis a dois fatores e três pontos centrais. A distância entre eletrodos foi fixada em 2 cm e os fatores estudados foram o tempo espacial (24, 30 e 36 min) e o tempo de inversão de polaridade (10, 20 e 30 s).

Na Tabela 10 foram apresentadas as condições experimentais e os resultados em relação à porcentagem de remoção do TOG (%TOG), demanda química de oxigênio (%DQO), turbidez (%Turb) e consumo de energia elétrica (C_{en}).

Tabela 10 - %TOG, %DQO, %Turb e C_{en} em função das condições operacionais.

Experimento	T_{esp} (min)	T_{inv} (s)	%TOG	%DQO	%Turb	C_{en} (kW.h/m ³)
1	24	10	69,17	93,39	99,23	4,947
2	36	10	87,02	94,21	99,48	7,210
3	24	30	77,78	96,25	99,55	4,783
4	36	30	91,46	94,64	99,79	6,063
5	24	20	73,13	94,60	99,31	4,868
6	36	20	89,06	94,77	99,60	6,600
7	30	10	70,70	92,80	99,33	5,301
8	30	30	76,88	94,96	99,45	4,193
9	30	20	76,21	93,25	99,36	5,062
10	30	20	76,00	93,03	99,48	4,808
11	30	20	76,36	93,73	99,43	4,974

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; %TOG: Percentual de remoção do teor de óleos e graxas; %DQO: Percentual de remoção da demanda química de oxigênio; %Turb: Percentual de remoção da turbidez; C_{en} : Consumo de energia elétrica. Fonte: O Autor.

5.3.1. Modelo estatístico para %TOG

A partir dos dados da Tabela 10, foi verificado que a maior porcentagem de remoção de óleos e graxas do efluente oleoso sintético foi de 91,46 %. Esse resultado foi obtido com os maiores níveis do tempo espacial e do tempo de inversão de polaridade, 36 min e 30 s, respectivamente. Na Tabela 11 foi exposta a análise estatística dos efeitos e interações dos fatores sobre a variável resposta (%TOG).

Tabela 11 - Análise estatística para %TOG.

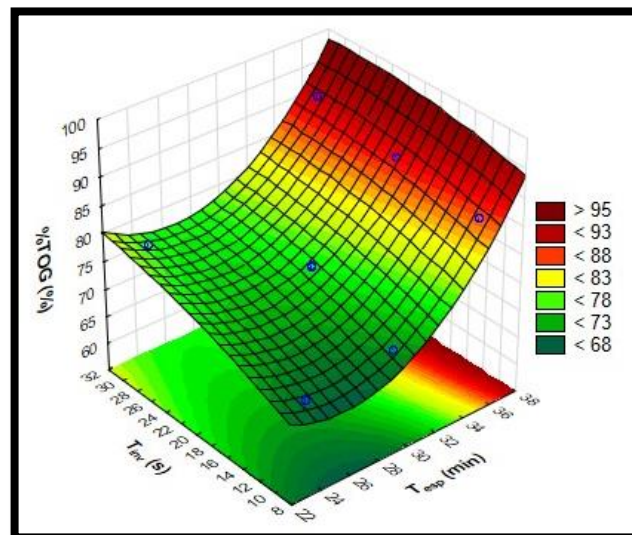
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor
Média/Interação	79,1679	0,0570	1388,5090	<0,0001*
(1) T _{esp} (L)	15,8200	0,1476	107,1470	<0,0001*
T _{esp} (Q)	-6,3063	0,1136	-55,5070	0,0003*
(2) T _{inv} (L)	6,4100	0,1476	43,4140	0,0005*
T _{inv} (Q)	0,9987	0,1136	8,7900	0,0127*
1L x 2L	-2,0850	0,1808	-11,5300	0,0074*

Legenda: R² = 0,9916; R² – ajustado = 0,9832; *p<0,05; T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático. Fonte: O Autor.

Conforme evidenciado na Tabela 11, todos os fatores e suas interações foram significativos (p-valor < 0,05). O fator tempo espacial mostrou ter o maior efeito sobre a %TOG de forma linear e diretamente proporcional. O efeito do tempo de inversão de polaridade foi diretamente proporcional tanto na forma linear quanto na quadrática. O tempo espacial na forma quadrática e a interação entre os fatores lineares foram inversamente proporcionais.

Considerando um intervalo de confiança de 95 %, na Figura 13 foi apresentado o gráfico da superfície de resposta ajustada aos dados experimentais.

Figura 13 - Superfície de resposta para %TOG.



Fonte: O Autor.

Em relação a máxima remoção de óleo, foi possível observar a região ótima quando foram utilizados maiores valores de tempo espacial e tempo de inversão de

polaridade. O modelo matemático que fundamentou os resultados experimentais obtidos foi gerado através dos coeficientes de regressão significativos, conforme Equação 9.

$$\%TOG = 79,1679 + 7,91.T_{esp} - 3,1532.T_{esp}^2 + 3,2050.T_{inv} + 0,4993.T_{inv}^2 - 1,0425.T_{esp}.T_{inv} \quad (9)$$

Essa equação foi válida para os intervalos dos fatores estudados nessa pesquisa, ou seja, valores de tempo espacial entre 24 e 36 min, e tempo de inversão de polaridade entre 10 e 30 s. A qualidade do modelo foi verificada pelo coeficiente de correlação (R^2 -ajustado = 0,9832), o qual deve ser maior ou igual a 0,90.

Foram realizados dois experimentos não previstos na matriz de planejamento, mas que estavam contidos no intervalo dos fatores estudados, a fim de verificar a confiabilidade do modelo estatístico. Os resultados comparativos foram dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %TOG.

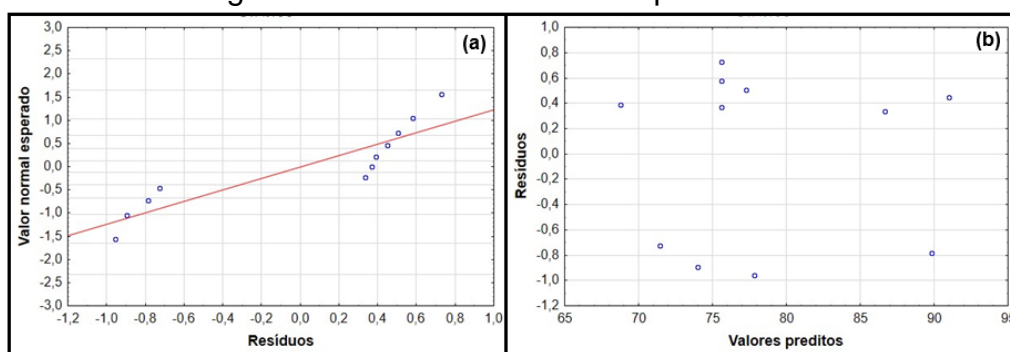
Experimento	T _{esp}	T _{inv}	%TOG experimental	%TOG prevista pelo modelo	%Erro relativo
1	33	25	81,39	83,80	-2,96
2	27	15	69,21	72,69	-5,03

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; %TOG: Porcentagem de remoção do teor de óleos e graxas. Fonte: O Autor.

Pela análise da Tabela 12 foi possível observar que os valores previstos pelo modelo estatístico foram coerentes e bem próximos aos valores experimentais, com erro relativo inferior a 6 %. Isso demonstrou a confiabilidade do modelo para prever resultados de testes com condições experimentais dentro do intervalo dos fatores investigados.

Pela Figura 14(a) foi observado o gráfico da probabilidade normal dos resíduos que comprovou a normalidade dos erros, visto que os dados experimentais foram próximos da linha contínua. A Figura 14(b) permitiu visualizar o gráfico da distribuição dos resíduos em função dos valores preditos, o que evidenciou a independência e variância constante dos erros, uma vez que os pontos se apresentaram de forma aleatória em torno do zero correspondente ao resíduo nulo.

Figura 14 - Análise de resíduos para %TOG.



Fonte: O Autor.

A partir das respostas obtidas, foi observado que maiores tempos espaciais (baixas vazões) e tempo de inversão de polaridade favoreceram a %TOG. Comportamento semelhante foi verificado no trabalho de Jiang et al. (2017). Nessa pesquisa, as melhores condições operacionais apontaram para uma remoção de óleo de 90 % com 60 minutos de tempo espacial, utilizando vazão mínima e eletrodos de alumínio. Tal fato pode ser entendido, pois vazões mais baixas (maiores tempos espaciais) favorecem o tratamento da emulsão, visto que permitem a formação de uma maior quantidade de $Al^{3+}_{(aq)}$ no meio, o que contribui para os mecanismos de coagulação e floculação.

Em relação ao tempo de inversão de polaridade, foi sugerido que no tempo de 30 s a reação de formação de $Al^{3+}_{(aq)}$ foi favorecida, o que resultou em uma maior capacidade de formação do agente coagulante. Além disso, como verificado em outros trabalhos da literatura, o uso do inversor de polaridade contribui para a diminuição da resistividade do eletrodo, visto que reduz o efeito de passivação, promovendo o aumento da eficiência da remoção de óleo (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004; PERTILE; BIRRIEL, 2017).

5.3.2. Modelo estatístico para %DQO

Através das informações da Tabela 10, foi observado que a %DQO variou de 92,80 a 94,96 % dependendo das condições experimentais. O estudo estatístico dos dados em relação aos efeitos e interações dos fatores sobre a variável resposta (%DQO) foi apresentado na Tabela 13.

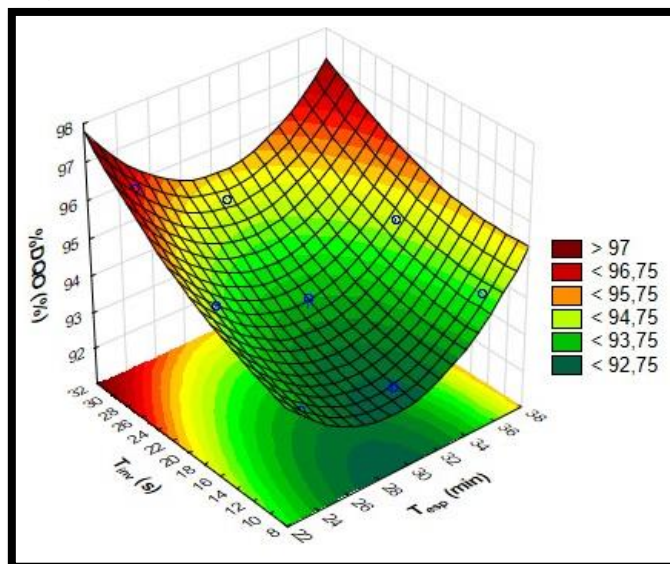
Tabela 13 - Análise estatística para %DQO.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor
Média/Interação	94,4644	0,1487	635,2517	<0,0001*
(1) T _{esp} (L)	0,2391	0,3930	0,6083	0,6049
T _{esp} (Q)	-1,2054	0,2477	-4,8671	0,0397*
(2) T _{inv} (L)	2,2624	0,3930	5,7561	0,0289*
T _{inv} (Q)	-0,4004	0,2477	-1,6168	0,2473
1L x 2L	-0,5464	0,5325	-1,0261	0,4127

Legenda: R² = 0,9694; R² – ajustado = 0,9312; *p<0,05; T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático. Fonte: O Autor.

Pela análise da Tabela 13, o tempo espacial na forma quadrática e o tempo de inversão de polaridade na forma linear foram significativos (p-valor < 0,05), inversamente e diretamente proporcionais, respectivamente. O fator tempo de inversão de polaridade apresentou o maior efeito sobre a %DQO de forma linear e diretamente proporcional. Para um intervalo de confiança de 95 %, a Figura 15 expôs o gráfico da superfície de resposta ajustada aos dados experimentais.

Figura 15 - Superfície de resposta para %DQO.



Fonte: O Autor.

A máxima remoção de matéria orgânica foi alcançada com o maior nível de tempo de inversão de polaridade. Em relação ao tempo espacial foi possível observar que os níveis inferiores e superiores nas extremidades do gráfico foram os que mais

contribuíram para %DQO. A Equação 10 representou o modelo matemático obtido a partir dos coeficientes de regressão significativos.

$$\%DQO = 94,4644 - 0,6027.T_{esp}^2 + 1,1312.T_{inv} \quad (10)$$

Essa equação foi válida para os intervalos de $24 < T_{esp} < 36$ min e $10 < T_{inv} < 30$ s. O coeficiente de correlação de 0,9312 indicou que o modelo se enquadrava de forma satisfatória aos dados experimentais.

A Tabela 14 dispõe os dados dos ensaios adicionais à matriz de planejamento com o objetivo de realizar uma análise comparativa entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo estatístico.

Tabela 14 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %DQO.

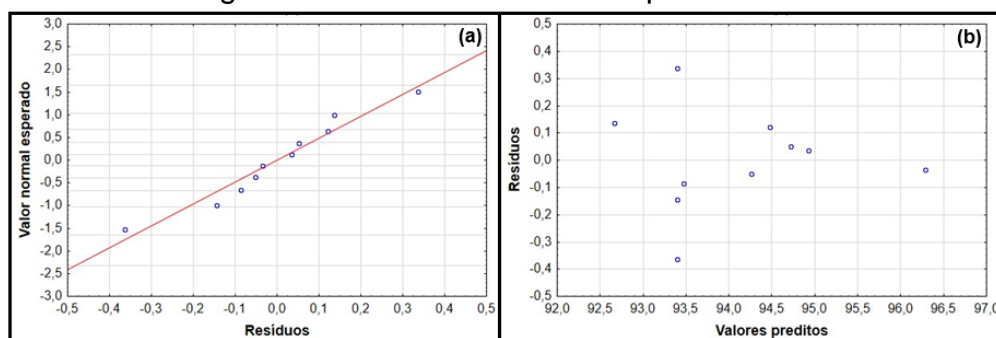
Experimento	T _{esp}	T _{inv}	%DQO experimental	%DQO prevista pelo modelo	%Erro relativo
1	33	25	92,96	94,88	-2,06
2	27	15	92,06	93,75	-1,83

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; %DQO: Porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio. Fonte: O Autor.

Pelo estudo da Tabela 14, foi verificada a confiabilidade do modelo na previsão de resultados de experimentos com variáveis contidas no intervalo analisado, visto que os valores calculados e experimentais foram similares com erro relativo menor que 3 %.

A análise de resíduos foi apresentada na Figura 16(a) com o gráfico da probabilidade normal dos resíduos que confirmou a normalidade dos erros, e pela Figura 16(b) que certificou a independência e variância constante dos resíduos.

Figura 16 - Análise de resíduos para %DQO.



Fonte: O Autor.

Segundo Tir e Moulai-Mostefa (2008), a densidade de corrente está diretamente relacionada a quantidade de coagulante produzido pela dissolução eletroquímica do ânodo de alumínio. A presença de coagulante na solução contribui para o aumento da eficiência da remoção de TOG e DQO. Na pesquisa realizada pelos autores, uma densidade de corrente de 25 mA/cm² foi suficiente para promover uma remoção de 89 % de DQO. Esse resultado foi compatível com o presente trabalho, uma vez que utilizando uma densidade de corrente fixa de 28 mA/cm² foram alcançados percentuais de remoção de DQO acima de 90 % em todos os experimentos.

Gonder et al. (2017) verificaram que a eficiência de remoção de DQO não apresentou um resultado expressivo com o aumento do tempo operacional, variando de 81 para 88 % para o eletrodo de alumínio com o tempo entre 5 e 50 min. Comportamento semelhante foi observado no gráfico da Figura 15, visto que a %DQO mostrou sua região de máximo nos níveis inferior e superior do tempo espacial. Entretanto, essa diferença não foi significativa a ponto de compensar o gasto energético do sistema.

A %DQO foi favorecida com o maior nível do tempo de inversão de polaridade. Isso pode ser explicado pois utilizando um maior tempo de inversão de polaridade nas placas do eletrodo, os íons formados tiveram maior chance de interação com as gotas de óleo para a formação de flocos, o que resultou em uma maior eficiência de remoção de DQO (GOBBI et al., 2018).

5.3.3. Modelo estatístico para %Turb

Conforme as informações da Tabela 10, foi notado que a remoção de turbidez foi maior que 99 % em todos os ensaios. O melhor resultado foi obtido com o tempo espacial de 36 min e do tempo de inversão de polaridade de 30 s. A Tabela 15 apresentou a análise estatística dos efeitos e interações dos fatores sobre a variável resposta (%Turb).

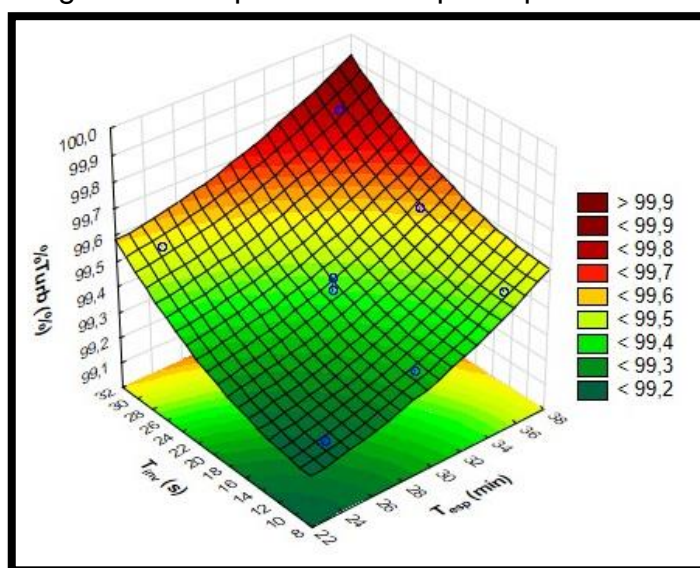
Tabela 15 - Análise estatística para %Turb.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor
Média/Interação	99,4836	0,0204	4865,1920	<0,0001*
(1) T _{esp} (L)	0,2600	0,0492	5,2830	0,0340*
T _{esp} (Q)	-0,0293	0,0441	-0,6640	0,5751
(2) T _{inv} (L)	0,3136	0,0569	5,5050	0,0314*
T _{inv} (Q)	-0,0596	0,0430	-1,3870	0,2998
1L x 2L	-0,0050	0,0603	-0,0830	0,9414

Legenda: R² = 0,9669; R² – ajustado = 0,9255; *p<0,05; T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático. Fonte: O Autor.

Pela Tabela 15 foi observado que o tempo espacial e o tempo de inversão de polaridade na forma linear foram significativos (p-valor < 0,05), ambos diretamente proporcionais. O fator tempo de inversão de polaridade apresentou o maior efeito sobre a %Turb. Para um intervalo de confiança de 95 %, a Figura 17 ilustrou o gráfico da superfície de resposta ajustada aos dados experimentais.

Figura 17 - Superfície de resposta para %Turb.



Fonte: O Autor.

A máxima remoção de turbidez foi atingida com os maiores níveis dos fatores estudados. A Equação 11 representou o modelo matemático obtido a partir dos coeficientes de regressão significativos.

$$\%Turb = 99,4836 + 0,13.T_{esp} + 0,1568.T_{inv} \quad (11)$$

Essa equação foi válida para os intervalos dos fatores estudados nessa pesquisa, ou seja, valores de tempo espacial entre 24 e 36 min, e tempo de inversão de polaridade entre 10 e 30 s. A qualidade do modelo foi verificada pelo coeficiente de correlação (R^2 -ajustado = 0,9255), o qual deve ser maior ou igual a 0,90.

Foram realizados dois experimentos não previstos na matriz de planejamento, mas que estavam contidos no intervalo dos fatores estudados, a fim de verificar a confiabilidade do modelo estatístico. Os resultados comparativos foram dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para %Turb.

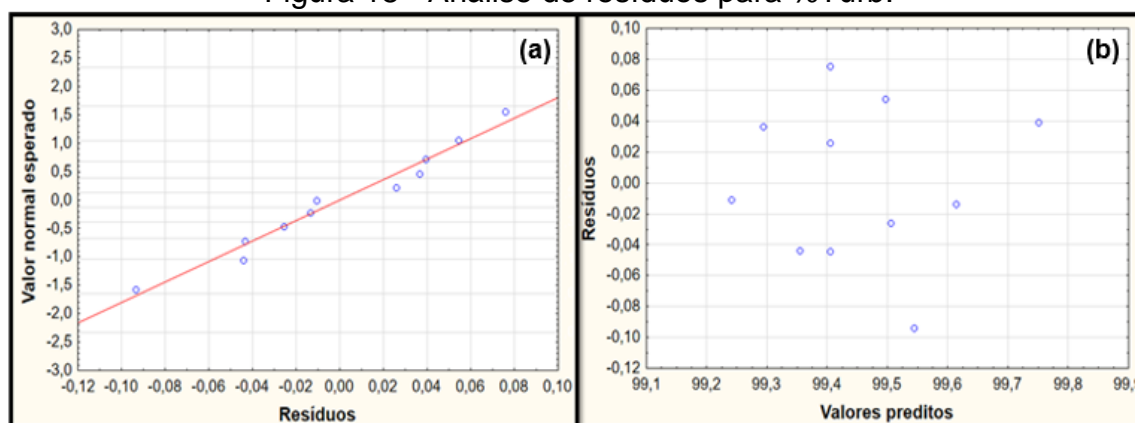
Experimento	T _{esp}	T _{inv}	%Turb experimental	%Turb prevista pelo modelo	%Erro relativo
1	33	25	99,43	99,63	-0,20
2	27	15	99,13	99,34	-0,21

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; %Turb: Porcentagem de remoção da turbidez. Fonte: O Autor.

Pela análise da Tabela 16 foi possível observar que os valores previstos pelo modelo estatístico foram coerentes e bem próximos aos valores experimentais, com erro relativo inferior a 1 %. Esse comportamento demonstrou a confiabilidade do modelo para prever resultados de testes com condições experimentais dentro do intervalo dos fatores investigados.

Pela análise dos resíduos foi verificada a normalidade dos erros na Figura 18(a) e a independência e variância constante dos erros pela Figura 18(b).

Figura 18 - Análise de resíduos para %Turb.



Fonte: O Autor.

Jiang et al. (2019) trataram um efluente oleoso e obtiveram uma remoção de turbidez superior a 98 %, após 40 min de eletrofloculação, a uma vazão de 5 L/h. Aumentando a vazão para 25 L/h, o resultado foi reduzido a 82 %. Os autores concluíram que uma vazão menor fornece um tempo de permanência maior para os flocos crescerem e adsorverem os poluentes, de modo que há uma maior eficiência da corrente elétrica aplicada, o que melhora a eficiência do tratamento. Esse dado foi coerente com o verificado no presente trabalho, em que utilizando uma vazão de 7,85 L/h, tempo espacial de 36 min, foi alcançada uma %Turb superior a 99 %.

Cerqueira, Souza e Marques (2014) verificaram que o aumento no tempo de eletrólise proporcionou melhores resultados para a eficiência de %Turb, atingindo 99 %. Entretanto, os pesquisadores constataram que a partir de determinado tempo, a eficiência da remoção permaneceu constante e a emulsão se tornou visualmente clarificada. Esse comportamento permitiu sugerir que nesse estudo o menor tempo espacial (24 min) já foi suficiente para remoção da turbidez, visto que atingiu uma %Turb superior a 99 %. Dessa forma, o aumento da eficiência de remoção ocasionado por um maior tempo espacial não foi compensada pelo gasto energético adicional.

O maior nível do tempo de inversão de polaridade promoveu a maior %Turb, bem como a %TOG e %DQO. Isso ocorreu devido ao favorecimento de uma maior capacidade de formação do agente coagulante, de modo que os íons formados tiveram maior chance de interação com as gotas de óleo para a formação de flocos, o que resultou em uma maior eficiência do tratamento na remoção da turbidez, que é causada pelo contaminante (GOBBI et al., 2018; PERTILE; BIRRIEL, 2017).

5.3.4. Modelo estatístico para o consumo de energia elétrica (C_{en})

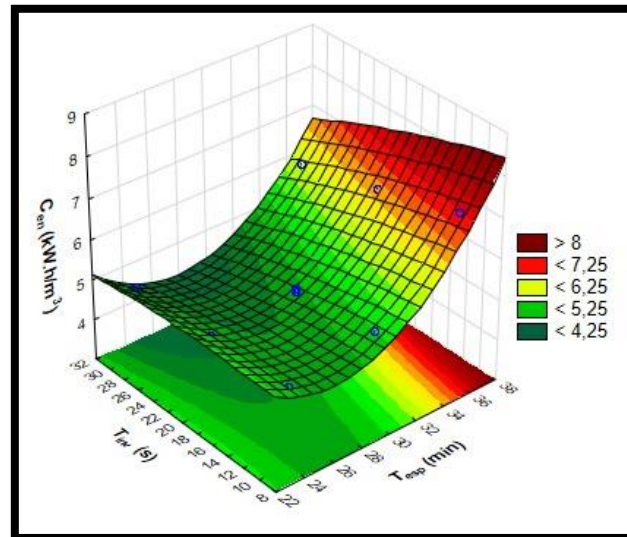
Através dos dados fornecidos na Tabela 10, foi averiguado que o maior consumo de energia elétrica foi de 7,210 kW.h/m³ com tempo espacial de 36 min e tempo de inversão de polaridade de 10 s. A Tabela 17 expressou os valores relativos aos efeitos e interações dos fatores sobre a variável resposta (C_{en}) obtidos a partir da análise estatística.

Tabela 17 - Análise estatística para C_{en} .

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p-valor
Média/Interação	5,4450	0,0407	133,8888	<0,0001*
(1) T_{esp} (L)	1,7583	0,1053	16,6964	0,0036*
T_{esp} (Q)	-0,9006	0,0810	-11,1136	0,0080*
(2) T_{inv} (L)	-0,8063	0,1053	-7,6566	0,0166*
T_{inv} (Q)	0,0864	0,0810	1,0661	0,3980
1L x 2L	-0,4915	0,1290	-3,8107	0,0625

Legenda: $R^2 = 0,9837$; R^2 – ajustado = 0,9674; * $p < 0,05$; T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático. Fonte: O Autor.

Pelo estudo da Tabela 17 foi constatado que o tempo espacial na forma linear foi o que apresentou o maior efeito sobre o gasto energético e foi diretamente proporcional. O tempo de inversão de polaridade na forma linear e o tempo espacial na forma quadrática foram significativos e inversamente proporcionais. A Figura 19 expõe o gráfico da superfície de resposta ajustada aos dados experimentais considerando um intervalo de confiança de 95 %.

Figura 19 - Superfície de resposta para C_{en} .

Fonte: O Autor.

O consumo de energia elétrica no processo foi superior com maior tempo espacial e menor tempo de inversão de polaridade. O modelo matemático que fundamentou os resultados experimentais obtidos foi gerado através dos coeficientes de regressão significativos, conforme Equação 12.

$$C_{en} \text{ (kW.h/m}^3\text{)} = 5,4450 + 0,8792.T_{esp} - 0,4503.T_{esp}^2 - 0,4032.T_{inv} \quad (12)$$

Essa equação foi válida para os intervalos dos fatores pesquisados nesse trabalho, ou seja, valores de tempo espacial entre 24 e 36 min, e tempo de inversão de polaridade entre 10 e 30 s. A qualidade do modelo foi verificada pelo coeficiente de correlação (R^2 -ajustado = 0,9674), o qual deve ser maior ou igual a 0,90.

A fim de verificar a confiabilidade do modelo estatístico, dois experimentos não previstos na matriz de planejamento foram realizados e os resultados comparativos foram expostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Comparação dos resultados experimentais e modelados para C_{en} .

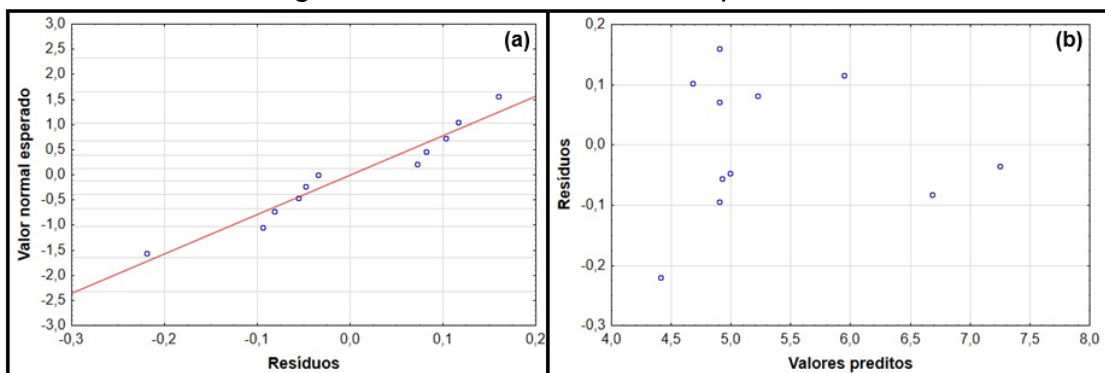
Experimento	T_{esp}	T_{inv}	C_{en} experimental (kW.h/m ³)	C_{en} prevista pelo modelo (kW.h/m ³)	%Erro relativo
1	33	25	5,692	5,570	2,14
2	27	15	4,775	5,094	-6,68

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; C_{en} : Consumo de energia elétrica. Fonte: O Autor.

A proximidade dos resultados experimentais e previstos pelo modelo, fornecidos na análise da Tabela 18, permitiram verificar a confiabilidade do modelo estatístico dentro do intervalo investigado com erro relativo inferior a 7 %.

Pela Figura 20(a) foi possível comprovar a normalidade dos erros através do gráfico da probabilidade normal dos resíduos, dado que os valores experimentais foram próximos da linha contínua. A Figura 20(b) evidenciou a independência e variância constante dos erros por meio do gráfico da distribuição dos resíduos em função dos valores preditos, demonstrando que os pontos se apresentaram de forma aleatória em torno do zero correspondente ao resíduo nulo.

Figura 20 - Análise de resíduos para C_{en} .



Fonte: O Autor.

Do ponto de vista energético, o consumo de energia durante o processo de eletrocoagulação é função da corrente elétrica aplicada e do tempo de operação. No presente trabalho, foi utilizada a densidade de corrente fixa de 28 mA/cm^2 e a condutividade média do efluente foi de $386,7 \text{ }\mu\text{S/cm}$. A energia consumida variou de $4,193$ a $7,210 \text{ kW.h/m}^3$.

Comportamento semelhante foi verificado na pesquisa de Tir e Moulai-Mostefa (2008). Os autores observaram que um aumento na densidade de corrente de 5 a 35 mA/cm^2 causou um aumento na tensão entre eletrodos de $2,3$ a $6,5 \text{ V}$, e conseqüentemente uma maior potência requerida que variou de $0,115$ a $11,38 \text{ kW.h/m}^3$. A condutividade do efluente foi de $1121 \text{ }\mu\text{S/cm}$ e os eletrodos de alumínio.

Jiang et al. (2019) alcançaram uma taxa de remoção de óleo e turbidez de $96,32$ e $97,3 \%$, respectivamente. Esses resultados foram obtidos para uma densidade de corrente de 14 mA/cm^2 , vazão de 5 L/h e condutividade de $9000 \text{ }\mu\text{S/cm}$. O consumo de energia foi de $2,32 \text{ kWh/m}^3$.

A discrepância dos valores de energia das pesquisas mencionadas e do estudo atual foi justificada pela diferença entre a condutividade do efluente, visto que quanto maior a condutividade, menor é a resistência total da solução. Isso faz com que a tensão necessária para atingir a densidade de corrente ideal seja diminuída e, conseqüentemente, a energia elétrica requerida é menor (UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009).

Em relação a um menor tempo de inversão de polaridade provocar um maior gasto energético, foi inferido que quando essa variável foi menor, o número de inversões durante o processo foi maior, o que exigiu uma demanda de energia mais expressiva.

5.4. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE, pH E TEMPERATURA

A Tabela 19 dispõe as informações acerca da condutividade e pH do efluente antes e depois do tratamento e variação de temperatura do sistema.

Tabela 19 - Dados de condutividade, pH e variação de temperatura.

Experimento	T _{esp} (min)	T _{inv} (s)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
1	24	10	371,0-376,6	7,40-8,16	3,4
2	36	10	387,6-391,0	7,41-8,92	4,9
3	24	30	319,0-326,3	7,74-8,22	3,3
4	36	30	425,0-430,3	7,52-8,45	3,8
5	24	20	354,0-364,6	6,55-8,02	3,1
6	36	20	349,0-354,0	7,61-8,98	5,2
7	30	10	414,0-419,0	6,90-7,97	4,0
8	30	30	359,0-382,6	7,16-8,00	3,4
9	30	20	419,0-424,0	7,54-8,10	3,7
10	30	20	398,0-404,0	7,35-7,98	3,9
11	30	20	415,0-422,7	7,16-8,00	3,6

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; pH: Potencial hidrogeniônico; ΔT : Variação de temperatura. Fonte: O Autor.

5.4.1. Condutividade

A condutividade sofreu pequenas variações no decorrer do tempo, sendo praticamente constante, conforme dados da Tabela 19. Isso foi associado a quantidade fixa de NaCl que foi adicionada no preparo do efluente sintético. Comportamento semelhante foi constatado nas pesquisas de Flores et al. (2018) e Genc e Bakirci (2015).

A condutividade elétrica está diretamente relacionada com a concentração de cloreto de sódio ([NaCl]) no meio. No estudo realizado por Abdel-Aziz et al. (2016), os pesquisadores verificaram que a porcentagem de remoção de óleo foi diretamente proporcional a quantidade de NaCl. O aumento da [NaCl] de 0,5 para 3,5 g/L aumentou %TOG por um fator que variou de 1,31 a 1,51.

Segundo os autores, a adição de NaCl desempenha duas funções importantes: aumentar a condutividade eletrolítica; e durante a eletrólise, é fundamental para produção de cloreto ativo, o que contribui para a desinfecção da água e também para evitar a formação de camada passiva no ânodo, o que melhora a eficiência do tratamento. Quando a condutividade eletrolítica é baixa, é necessário aplicar um alto

potencial, o que leva à passivação do eletrodo e diminui a eficiência da corrente, aumentando o custo do tratamento devido a maior demanda energética.

A adição de Cl^- também diminui o efeito negativo dos ânions CO_3^{2-} e SO_4^{2-} , uma vez que a presença desses provoca a deposição de Ca^{2+} e Mg^{2+} , o que leva a formação de uma camada de óxido que reduz a eficiência da corrente elétrica rapidamente. Dessa forma, recomenda-se que entre os ânions presentes haja 20 % de Cl^- . Utilizar uma maior quantidade de NaCl tem a vantagem de diminuir a tensão da célula e diminuir o consumo de energia (ABDELMOEZ; BARAKAT; MOAZ, 2013; CHEN, 2004). Entretanto, é importante lembrar que a $[\text{Cl}^-]$ máxima permitida pela legislação é 250 mg/L. Caso seja utilizado um valor maior que esse, um poluente está sendo adicionado ao efluente. Nessa pesquisa, a $[\text{Cl}^-]$ de 200 mg/L foi definida com o objetivo de respeitar o limite estabelecido (CONAMA, 2005).

5.4.2. pH

A partir dos dados da Tabela 19, foi observado que para todas as condições operacionais ocorreu um aumento do pH com o tempo. Esse comportamento foi semelhante aos trabalhos de Gobbi et al. (2018), Gonder et al. (2017) e Karhu et al. (2012).

Essa tendência é esperada durante o processo, visto que ocorre a formação de um excesso de OH^- no cátodo. Esse excesso de hidroxila é decorrente dos ânions que não se combinam com o Al^{3+} liberado pelo ânodo para formar os hidróxidos de alumínio responsáveis pela remoção do óleo (DIAS; MUNIZ; PORTO, 2019; GOBBI et al., 2018).

O pH inicial do efluente sintético variou entre 6,50 e 7,75. Esse fator influenciou o tratamento, pois dependendo dos valores de pH, diferentes espécies de alumínio podem predominar na solução. Segundo os estudos de Mouedhen et al. (2008) e Moussa et al. (2017), o $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ é a principal espécie presente em pH menor que 3,5, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ predomina para valores de pH entre 4 e 9,5, e o $\text{Al}(\text{OH})_{4}^{-}_{(\text{aq})}$ quando o pH é maior que 10 (MOUEDHEN et al., 2008; MOUSSA et al., 2017).

Dessa forma, a faixa de pH inicial desse trabalho entre 6 e 8 foi favorável para o tratamento, visto que a espécie predominante ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$) aprisionou os poluentes por meio do processo de coagulação à medida que este sedimentava (KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011). Vários pesquisadores concluíram que o desempenho máximo da eletrofloculação usando ânodos de alumínio ocorre quando o pH inicial é próximo do neutro. Isso foi constatado nos trabalhos de Kobya et al. (2006), El-Naas et al. (2009) e Abdelwahab, Amin e El-Ashtoukhy (2009).

A análise do pH do efluente no final do tratamento foi essencial, uma vez que a legislação vigente estabelece que o descarte de águas residuais devem apresentar o pH na faixa entre 5 e 9 (CONAMA, 2011). Os experimentos realizados nessa pesquisa atenderam a esse requisito, pois os pHs variaram entre 7,97 e 8,98.

5.4.3. Temperatura

A variação de temperatura apresentou um valor mínimo de 3,1 °C e máximo de 5,2 °C. Foi constatado que a temperatura do meio aumentou durante o processo devido a passagem de corrente elétrica. Karhu et al. (2012) fizeram a mesma observação e encontraram uma taxa de aquecimento variando entre 0,02 e 0,03 °C/min. Os pesquisadores concluíram que o aumento da temperatura foi insignificante e não apresentou nenhum efeito no processo de eletrocoagulação.

Geraldino et al. (2015) trataram águas residuais provindas de uma indústria de laticínios e averiguaram que a temperatura inicial do efluente foi de 24 °C, e durante o processo a temperatura foi elevada para cerca de 27 °C na média. Os estudiosos certificaram que esse valor atendeu ao previsto na legislação, que estabelece um limite de até 40 °C para a descarga de efluentes em corpos receptores. O presente trabalho também atendeu as normas vigentes, uma vez que a maior temperatura obtida foi de 26,7 °C. Porém essa variável foi monitorada, visto que pode afetar o processo de eletrocoagulação de várias maneiras, tais como taxa de reações, solubilidade de hidróxidos metálicos, condutividade elétrica e cinética das bolhas de gás (EL-ASHTOUKH; AMIN; FOUAD, 2015).

A temperatura apresenta efeitos positivos e negativos sobre o processo de eletrocoagulação. Como vantagem, temperaturas mais altas contribuem para a

destruição do filme de óxido de alumínio na superfície do eletrodo, favorecem as taxas de reação, e promovem uma maior condutividade, o que reduz o consumo energético. Entretanto, quando a temperatura é elevada, ocorre um encolhimento dos poros dilatados do gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que faz com que os flocos sejam mais compactos e apresentem maior probabilidade de se depositarem na superfície do eletrodo (CHEN, 2004).

Além disso, o movimento dos íons produzidos aumenta consideravelmente, dificultando a agregação e formação dos flocos de hidróxido metálico. Temperaturas mais altas também podem causar um aumento na solubilidade dos precipitados. Esses fatores prejudicam a eficiência do tratamento (CHEN, 2004; EL-ASHTOUKHY; AMIN; FOUAD, 2015; SONG et al., 2008).

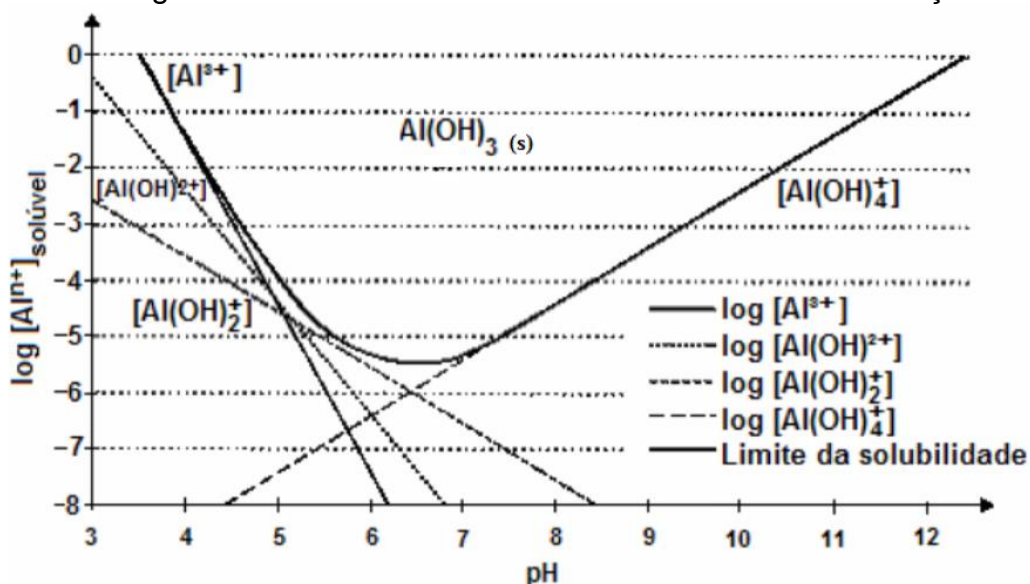
Segundo Chen (2004), as pesquisas relatadas na literatura mostram que a eficiência da eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio é favorecida até uma temperatura de cerca de 60 °C, de maneira que um aumento adicional resulta em desvantagem para o processo. Porém, é importante analisar se o gasto energético acrescido é economicamente viável.

El-Ashtoukhy, Amin e Fouad (2015) estudaram o efeito da temperatura no tratamento de efluentes oleosos provenientes de lavagem de carros usando a técnica de eletrocoagulação. Os autores perceberam que não houve efeito significativo na remoção de DQO e turbidez variando as temperaturas de 30 a 45 °C. De maneira análoga, Panizza e Cerisola (2010) investigaram a temperatura de 25 e 40 °C e averiguaram que a temperatura mais alta não forneceu melhoria para o tratamento.

5.5. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NO EFLUENTE FINAL

A solubilidade das espécies de alumínio dependem do pH do meio, conforme apresentado no gráfico da Figura 21. Destaca-se que o Al é tanto solúvel em meio ácido como alcalino, sendo menos solúvel em pH neutro devido a precipitação na forma de hidróxidos.

Figura 21 - Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH.



Fonte: Adaptado de Benzadok et al. (2008).

Segundo Abdel-Aziz et al. (2016), o pH da solução desempenha um papel importante no processo de eletrocoagulação. Sob certas condições, vários complexos e compostos poliméricos podem ser formados via hidrólise e por reações de polimerização de Al^{3+} dissolvidos eletroquimicamente. Na faixa de pH de 3-8, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al(OH)_3$ e $Al_{13}(OH)_{32}^{+7}$ são formados. A superfície desses compostos é neutra ou carregada positivamente, o que faz com que esses complexos de Al atuem como coagulantes e sejam adsorvidos nas partículas, neutralizando as cargas coloidais, o que resulta na desestabilização da emulsão.

Além disso, o fator pH é importante para determinar a solubilidade do alumínio no meio. A acidificação da amostra para pH 2 teve como objetivo promover a solubilização das espécies e permitir a sua quantificação na forma de $[Al^{3+}]$ total. A análise do efluente com pH ajustado para pH 7 foi realizada a fim de verificar a concentração de Al^{3+} que permaneceu solúvel no efluente final para comparação com o valor permitido pela legislação, que é de 1,5 mg/L (CONAMA, 2005).

Os dados referentes a concentração de alumínio determinada no efluente com pH ajustado, após a eletrofloculação nos diferentes pHs foram dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 - Dados do teor de alumínio.

Experimento	T _{esp} (min)	T _{inv} (s)	[Al ³⁺] mg/L pH 2	[Al ³⁺] mg/L pH 7	%Remoção de Al
1	24	10	39,6	4,4	88,89
2	36	10	36,6	2,8	92,34
3	24	30	66,0	3,0	95,45
4	36	30	49,8	3,6	92,73
5	24	20	41,4	7,0	83,09
6	36	20	48,2	2,6	94,61
7	30	10	28,2	8,8	70,92
8	30	30	52,0	3,2	93,85
9	30	20	50,0	5,6	88,80
10	30	20	47,7	5,6	88,26
11	30	20	63,2	6,6	89,56

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; [Al³⁺]: Concentração de alumínio. Fonte: O Autor.

Pela análise das informações da Tabela 20, foi observado que em pH 2, as concentrações de alumínio variaram de 28,2 a 66 mg/L e em pH 7, de 2,6 a 8,8 mg/L. Essa diferença em função do pH era esperada, visto que no meio ácido, a espécie Al³⁺ é mais solúvel. A remoção percentual de Al em função da alteração do pH de 2 para 7 variou entre 70,92 e 95,45 %.

A determinação do teor de alumínio no efluente final permitiu certificar de que a [Al³⁺] ficou acima do permitido pela legislação vigente. Dessa maneira, a técnica de eletrocoagulação constitui uma etapa do tratamento de águas residuais oleosas, sendo necessária outras operações para complementar o tratamento antes do descarte em corpos receptores.

5.6. ANÁLISE CONJUNTA DAS VARIÁVEIS RESPOSTAS

A partir do estudo estatístico realizado foi possível verificar a influência do tempo espacial e do tempo de inversão de polaridade no teor de óleos e graxas, demanda química de oxigênio, turbidez e consumo de energia elétrica. As melhores condições de %TOG, %DQO, %Turb e C_{en} foram obtidas no nível superior do tempo de inversão de polaridade (30 s). Em relação ao tempo espacial, o nível inferior (24 min) favoreceu

o C_{en} . O nível superior dessa variável (36 min) forneceu melhores valores de %TOG e %Turb. A %DQO apresentou bons resultados nos dois níveis.

Para as condições operacionais adotadas nessa pesquisa, foi constatado que a %TOG variou de 69,17 a 91,46 %, a %DQO de 92,80 a 96,25 %, a %Turb de 99,23 a 99,79 % e o C_{en} de 4,193 a 7,210 kW.h/m³. Os valores de condutividade do efluente se mantiveram praticamente constantes devido a quantidade de eletrólito ser fixa. O pH e a temperatura apresentaram um aumento durante o processo de eletrofloculação, porém atenderam os limites estabelecidos pela legislação (pH < 9 e temperatura < 40 °C). A concentração de alumínio foi superior ao valor permitido pela legislação ($[Al^{+3}] > 1,5$ mg/L) (CONAMA, 2005).

Dessa forma, para obter maior remoção de óleo do efluente (%TOG = 91,46 %), recomenda-se utilizar um T_{esp} de 36 min e T_{inv} de 30 s. Para essa condição, o consumo de energia elétrica foi de 6,063 kW.h/m³, %DQO de 94,64 % e %Turb de 99,79 %. Entretanto, do ponto de vista energético, foi verificado que é possível obter uma %TOG de 77,78 %, %DQO de 96,25 % e %Turb de 99,55 % adotando um T_{esp} de 24 min e T_{inv} de 30 s, com um consumo de energia elétrica de 4,783 kW.h/m³.

É importante notar que a condição operacional com o nível inferior do tempo espacial apresentou um valor de aproximadamente 1,3 vezes menor do consumo de energia elétrica, mantendo valores semelhantes de %DQO e %Turb. A diferença mais expressiva ocorreu na %TOG que variou 13,68 % em relação ao maior tempo espacial.

Segundo a literatura, um dos fatores que mais contribuem para o custo do processo é o consumo energético. Sendo assim, pode-se sugerir que é mais vantajoso utilizar um T_{esp} menor, pois minimiza o C_{en} , o que contribui para um tratamento menos custoso e que propicia boas taxas de %TOG, %DQO e %Turb.

6. CONCLUSÃO

A partir da análise cinética de separação de óleo da emulsão e da distribuição do tamanho de gotas foi possível verificar que as condições de preparo do efluente oleoso sintético permitiram obter uma emulsão estável. Entre os tempos de 0 e 48 h, o diâmetro médio de Sauter variou de $0,31 \pm 0,08$ a $0,20 \pm 0,03$ μm e as maiores frequências ficaram na faixa de 0,1 a 0,2 μm . A emulsão foi classificada como macroemulsão e do tipo óleo em água.

Por meio da técnica de planejamento de experimentos foram definidos modelos estatísticos para as variáveis respostas: %TOG ($R^2\text{-ajust}=0,9832$), %DQO ($R^2\text{-ajust}=0,9312$), %Turb ($R^2\text{-ajust}=0,9255$) e C_{en} ($R^2\text{-ajust}=0,9674$) durante o processo. A qualidade dos modelos foi verificada pelo coeficiente de correlação ajustado e análise de resíduos. Ensaio realizados dentro dos intervalos estudados para fins comparativos entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo possibilitaram concluir que as respostas foram substancialmente satisfatórias e certificaram a confiança do modelo estatístico com erro relativo menor que 7 %.

Através das condições experimentais dessa pesquisa alcançou-se 91,46 % de remoção de TOG com tempo espacial de 36 min e tempo de inversão de polaridade de 30 s. Para essa condição, o gasto energético foi de $6,063 \text{ kW.h/m}^3$, %DQO de 94,64 % e %Turb de 99,79 %. Do ponto de vista energético, verificou-se que é possível obter uma %TOG de 77,78 %, %DQO de 96,25 % e %Turb de 99,55 % adotando um T_{esp} de 24 min e T_{inv} de 30 s, com um consumo de energia elétrica de $4,783 \text{ kW.h/m}^3$.

O sistema de monitoramento projetado para atuar durante o processo forneceu dados conclusivos sobre o modo comportamental constante da condutividade, bem como os registros da tendência de elevação do pH e da temperatura no decorrer do tempo. A determinação analítica da concentração de alumínio no meio variou de 28,2 a 66 mg/L em pH 2 e de 2,6 a 8,8 mg/L em pH 7. Essa análise revelou que a $[\text{Al}^{3+}]$ foi superior ao valor permitido pela legislação vigente, o que faz necessária a implantação de outras operações posteriores no tratamento para o descarte em corpos receptores.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade a essa linha de pesquisa, seguem algumas sugestões para futuras investigações:

- Testar uma nova geometria de eletrodos;
- Adicionar uma etapa de remoção do alumínio do meio para limpeza completa do efluente e atendimento da legislação;
- Estudar o reaproveitamento da lama gerada no processo;
- Acoplar à planta um sistema de tratamento terciário;
- Utilizar outra fonte de energia para tornar o sistema autossuficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-AZIZ, M. H. et al. Oil-in-water emulsion breaking by electrocoagulation in a modified electrochemical cell. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 11, p. 9634–9643, 2016.
- ABDELMOEZ, W.; BARAKAT, N. A. M.; MOAZ, A. Treatment of wastewater contaminated with detergents and mineral oils using effective and scalable technology. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 5, p. 974–981, 2013.
- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K.; EL-ASHTOUKHY, E. Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 711–716, 2009.
- ADEYEMI, B. J.; SULAIMON, A. A. Investigating the kinetics of water-in-crude oil emulsion stability. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, n. 16, p. 7131–7136, 2015.
- ADHOUM, N. et al. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 207–213, 2004.
- ADHOUM, N.; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 10, p. 1281–1287, 2004.
- AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 214–222, 2011.
- AN, C. et al. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 537–556, 2017.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- BARRERA-DÍAZ, C. et al. Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 1, p. 34–38, 2006.
- BAZRAFSHAN, E. et al. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process - A systematic review. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 1–16, 2015.
- BENSADOK, K. et al. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 423–430, 2008.
- BILGILI, M. S. et al. Batch and continuous treatability of oily wastewaters from port waste reception facilities: A pilot scale study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 760, p. 119–126, 2016.
- BOUYER, E. et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? **International Journal of Pharmaceutics**, v. 436, n. 1, p. 359–378, 2012.
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. Disponível em:

<https://www.senado.leg.br/atividade/const/con1988/con1988_14.12.2017/art_23_a_sp>. Acesso em: 27 abr. 2019.

CALLENDER, S. P. et al. Microemulsion utility in pharmaceuticals : Implications for multi-drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 526, n. 1, p. 425–442, 2017.

CAN, O. T. et al. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 62, n. 2, p. 181–187, 2006.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 693–701, 2014.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

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

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation Science and Technology**, v. 19, p. 65–76, 2000.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2011.

COUTINHO, V. P. et al. Efeito da velocidade de homogeneização nas propriedades de emulsões cosméticas. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 2, p. 240–245, 2018.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente na indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387–392, 2004.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1, p. 116–122, 2006.

DIAS, O. A.; MUNIZ, E. P.; PORTO, P. S. da S. Electrocoagulation using perforated electrodes : An increase in metalworking fluid removal from wastewater. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 139, p. 113–120, 2019.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIN, N. K.; FOUAD, Y. O. Treatment of real wastewater produced from Mobil car wash station using electrocoagulation technique. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 10, p. 1–11, 2015.

EL-NAAS, M. H. et al. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 180–185, 2009.

FLORES, N. et al. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 58–66, 2018.

- FOX, C. H. et al. A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 799–809, 2016.
- GAO, S. et al. Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1, p. 827–834, 2010.
- GENC, A.; BAKIRCI, B. Treatment of emulsified oils by electrocoagulation: Pulsed voltage applications. **Water Science and Technology**, v. 71, n. 8, p. 1196–1203, 2015.
- GERALDINO, H. C. L. et al. Efficiency and operating cost of electrocoagulation system applied to the treatment of dairy industry wastewater. **Acta Scientiarum Technology**, v. 37, n. 3, p. 401–408, 2015.
- GOBBI, L. C. A. et al. Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 119–125, 2018.
- GOMES, A. J. et al. Treatment of truck wash water using electrocoagulation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 54, p. 1–12, 2016.
- GONDER, Z. B. et al. Electrochemical treatment of carwash wastewater using Fe and Al electrode: Techno-economic analysis and sludge characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 380–390, 2017.
- HAVOLINE. **Havoline Semissintético API SL SAE 15W-40**, 2017. Disponível em: <https://www.texaco.com.br/wp-content/uploads/2017/09/Hav-Semissint-SL-15W40_BR-PT_19jul2017.pdf> Acesso em 15 jul. 2019.
- HERNÁNDEZ-FRANCISCO, E.; PERAL, J.; BLANCO-JEREZ, L. M. 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, 2017.
- HUSSEIN, M.; AMER, A. A.; SAWSAN, I. I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 205–211, 2008.
- IMAGE J. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>> Acesso em: 25 dez. 2018.
- IZADI, A. et al. Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **International Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 16, p. 257–264, 2018.
- JAFARI, S. M. et al. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. **Journal Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1191–1202, 2008.
- JIANG, W. et al. Dynamic experimental study of a new electrocoagulation apparatus with settlement scheme for the removal process in oil field. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 14–21, 2017.
- JIANG, W. et al. Removal of emulsified oil from polymer-flooding sewage by an integrated apparatus including EC and separation process. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 259–268, 2019.

- KARHU, M. et al. Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 296–305, 2012.
- KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1, p. 199–205, 2011.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.
- KOBYA, M. et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, n. 1, p. 201–211, 2006.
- KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1, p. 163–178, 2003.
- KOREN, J. P. F.; SYVERSEN, U. State-of-the-art electroflocculation. **Filtration and Separation**, v. 32, n. 2, p. 153–156, 1995.
- LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3853–3859, 2009.
- LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; FIRDAUS, S. Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 104, p. 26–31, 2013.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3^a ed. São Paulo: Blucher, 2000.
- LINARES-HERNÁNDEZ, I. et al. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 97–105, 2009.
- LU, J. et al. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation : A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 86–92, 2015.
- MANILAL, A. M.; NAMPOOTHIRI, M. G. H.; SOLOMAN, P. A. Removal of oil and grease from automobile garage wastewater using electrocoagulation. In: **29th Symposium of Malaysian Chemical Engineers**, v. 206, n. 1, 2017.
- MANSOORIAN, H. J.; MAHVI, A. H.; JAFARI, A. J. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 165–175, 2014.
- MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; MOHAMMADI-AGHDAM, S. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 778–786, 2008.
- MOLLAH, M. Y. et al. Electrocoagulation (EC) - Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of

- electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1, p. 199–210, 2004.
- MOUEDHEN, G. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 124–135, 2008.
- MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.
- MUELLER, J.; CEN, Y.; DAVIS, R. H. Crossflow microfiltration of oily water. **Journal of Membrane Science**, v. 129, p. 221–235, 1997.
- NAMPOOTHIRI, M. G. H.; MANILAL, A. M.; SOLOMAN, P. A. Control of electrocoagulation batch reactor for oil removal from automobile garage wastewater. **Procedia Technology**, v. 24, p. 603–610, 2016.
- NOH, S. R. et al. Oxidative stress biomarkers in long-term participants in clean-up work after the Hebei Spirit oil spill. **Science of the Total Environment**, v. 515, p. 207–214, 2015.
- ORIGINLAB. *Software* versão 8.5. Disponível em: <<https://www.originlab.com/index.aspx?go=PRODUCTS/OriginStudentVersion>> Acesso em: 20 dez. 2018.
- PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 2, p. 282–290, 2012.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, n. 2, p. 236–240, 2010.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 1: Anodic oxidation with diamond and lead dioxide anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, n. 1, p. 28–32, 2010.
- PERTILE, T. S.; BIRRIEL, E. J. Treatment of hydrocyanic galvanic effluent by electrocoagulation: Optimization of operating parameters using statistical techniques and a coupled polarity inverter. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 10, p. 2631–2640, 2017.
- RINCÓN, G. J.; MOTTA, E. J. L.. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 144, p. 42–50, 2014.
- ROBERTS, C. H. M. A new theory of emulsions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 3087–3107, 1932.
- ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4^a ed. New Jersey: Wiley, 2012.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139–155, 2002.
- SABESP. **Norma Técnica Interna SABESP**, 1997. Disponível em: <<https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts004.pdf>> Acesso em: 10 ago. 2018.

SCHICK, M. J.; HUBBARD, A. T. **Emulsions and emulsion stability**. 2^a ed. Bergen: CRC, 2006.

SEK, J.; JOZWIAK, B. Application of the continuity theory for the prediction of creaming phenomena in emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 991–999, 2015.

SJOBLOM, J. et al. Our current understanding of water-in-crude oil Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 102, p. 399–473, 2003.

SONG, S. et al. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 204–210, 2008.

STATISTICA. *Software* versão 10. Disponível em: <<https://statistica.software.informer.com/Download-gr%C3%A1tis/>> Acesso em: 20 out. 2019.

TIR, M.; MOULAI-MOSTEFA, N. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 107–115, 2008.

UN, U. T.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 428–433, 2009.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A. Electrocoagulation of Potable Water. **Water Research**, v. 18, n. 11, p. 1355–1360, 1984.

XU, L. et al. Sulfite assisted rotating disc electrocoagulation on cadmium removal: Parameter optimization and response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 121–129, 2018.

YANG, T. et al. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions. **Desalination**, v. 363, p. 134–143, 2015.

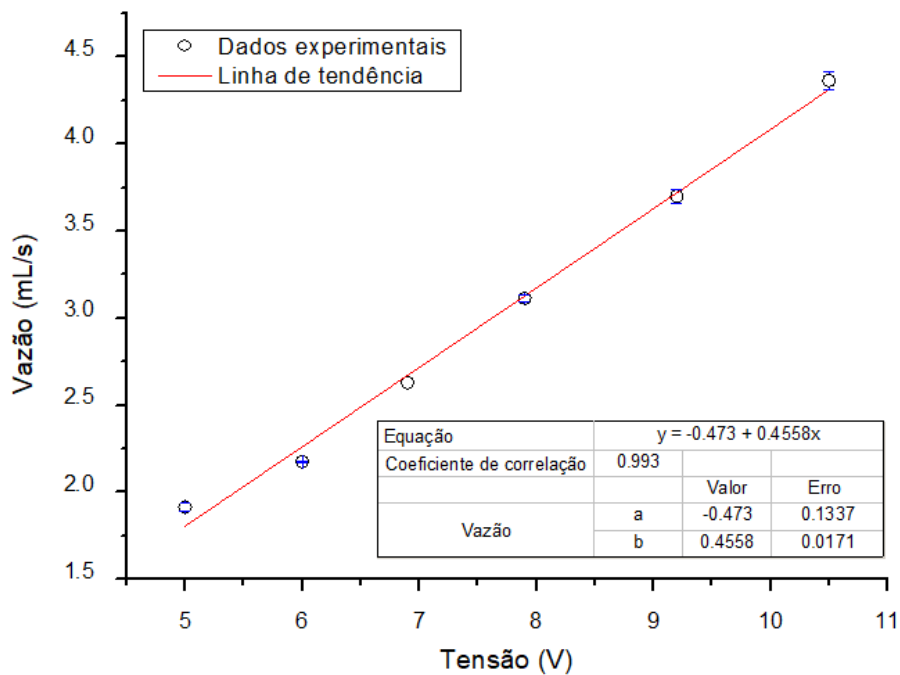
YUAN, T. L.; FISKELL, G. A. Aluminum Studies: Soil and Plant Analysis of Aluminum by Modification of the Aluminon Method. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 115–117, 1959.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2, p. 995–1000, 2009.

APÊNDICE A: Calibração dos sensores

Para avaliação do funcionamento eficiente do sistema e a obtenção correta dos valores das variáveis medidas foi necessária a calibração prévia e periódica de cada sensor envolvido no aparato. Inicialmente, mostra-se os dados experimentais (Figura A.1) da calibração da bomba peristáltica que relaciona a vazão volumétrica do efluente sintético em função da tensão.

Figura A.1 - Curva de calibração para vazão do efluente oleoso.



Fonte: O Autor.

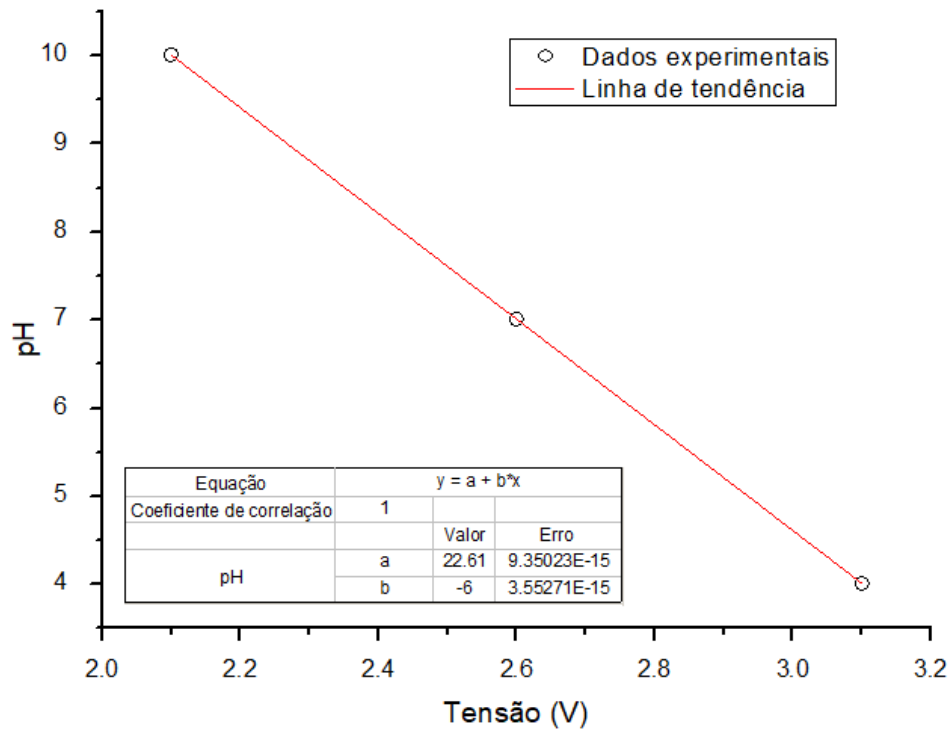
Verificou-se que a relação entre os dados experimentais da tensão cedida pela fonte e da vazão obtida pela bomba apresentou um ajuste linear satisfatório, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9930. Dessa forma, foi possível ajustar a vazão da bomba por meio da tensão a partir da Equação A.1.

$$Q = -0,473 + 0,4558.T \quad (\text{A.1})$$

Em que: Q é a vazão volumétrica em mL/s e T é a tensão cedida pela fonte em V.

A curva de calibração para o sensor de pH foi obtida pela relação entre os dados experimentais de pH e tensão (Figura A.2). Esta variável foi medida no tanque de armazenamento para avaliação do pH do efluente na saída do processo.

Figura A.2 - Curva de calibração do sensor de pH.



Fonte: O Autor.

A curva do ajuste linear apresentou um coeficiente de correlação (R^2) igual a 1, o que demonstrou a confiabilidade do ajuste dos dados experimentais. A Equação A.2 permitiu calcular o valor de pH a partir dos valores de tensão medidos. Os erros associados aos coeficientes da equação foram desprezados, visto que foram valores expressivamente inferiores aos dos coeficientes.

$$pH = 22,61 - 6.T \quad (A.2)$$

Em que: pH é o potencial hidrogeniônico e T é a tensão em V.

O sensor de temperatura DS18B20 foi calibrado com o auxílio de um termômetro. A Equação A.3 permitiu determinar o valor medido pelo sensor.

$$Temp = T_{med} + 0,6 \quad (A.3)$$

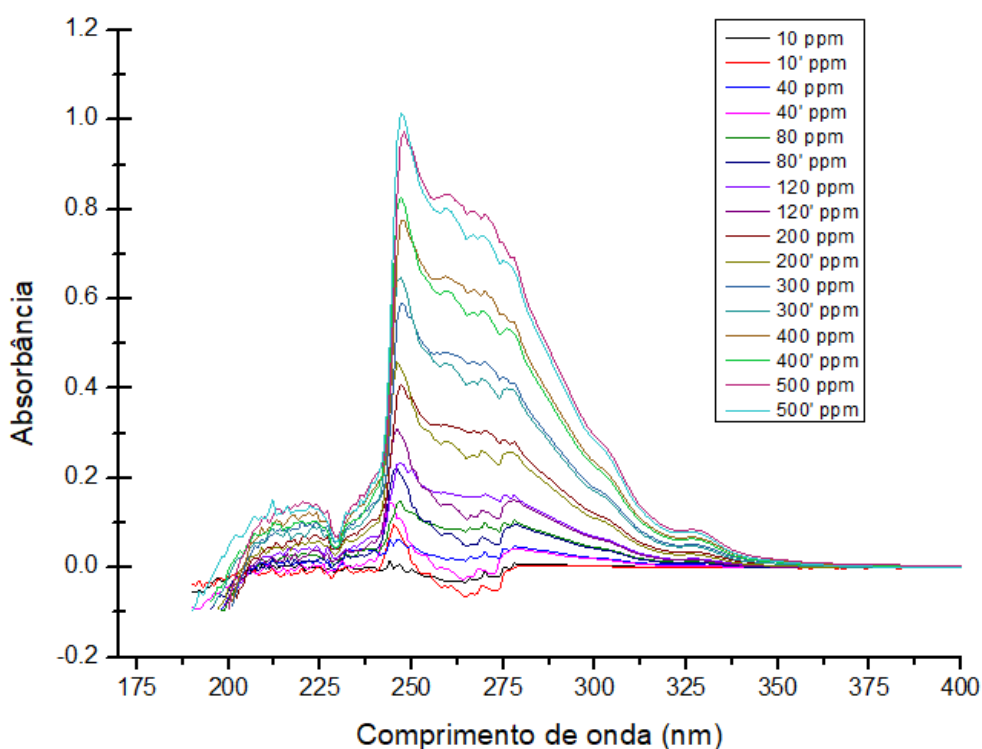
Em que: $Temp$ representa a variável temperatura corrigida em $^{\circ}C$ e T_{med} é a temperatura medida em $^{\circ}C$.

APÊNDICE B: Dados referentes ao TOG

Curva de calibração:

Na Figura B.1 observa-se o gráfico obtido a partir da varredura de soluções de diferentes concentrações do óleo de motor semissintético 15W-40 da marca Havoline®, utilizando o solvente hexano.

Figura B.1 - Gráfico da varredura do óleo de motor 15W-40.



Pela análise do comportamento dos dados, foi possível visualizar que o comprimento de onda que apresentou o maior pico de absorção foi o de 247 nm. Entretanto, houve muitos ruídos próximos desse pico, o que inviabilizou a utilização desse para a construção da curva de calibração do método.

Dessa forma, o comprimento de onda de 276 nm foi escolhido para plotar a curva de calibração, uma vez que esse representou um pico de absorção característico do óleo estudado e não apresentou ruídos na vizinhança.

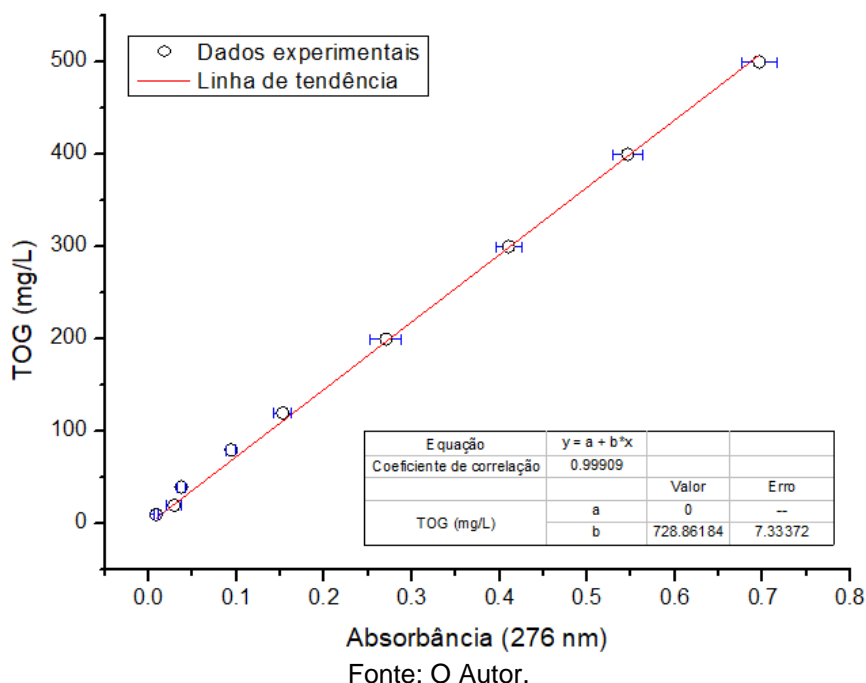
A Tabela B.1 apresenta as concentrações de óleo utilizadas e as respectivas absorvâncias no comprimento de onda de 276 nm para construção da curva de calibração do TOG (Figura B.2).

Tabela B.1 – Absorvâncias em 276 nm para TOG.

Concentração de TOG (mg/L)	Absorvância 1	Absorvância 2	Absorvância média
10	0,010	0,007	0,009
20	0,035	0,023	0,029
40	0,040	0,034	0,037
80	0,098	0,090	0,094
120	0,160	0,146	0,153
200	0,283	0,258	0,271
300	0,421	0,400	0,411
400	0,558	0,534	0,546
500	0,710	0,682	0,696

Legenda: TOG: Teor de óleos e graxas. Fonte: O Autor.

Figura B.2 - Curva de calibração do TOG em 276 nm.



O comportamento dos dados experimentais plotados na Figura B.2 apresentou um ajuste linear satisfatório, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9991. Dessa maneira, foi possível calcular o TOG a partir dos valores de absorvância das amostras por meio da Equação B.1.

$$TOG = 728,8618 \cdot Abs \quad (B.1)$$

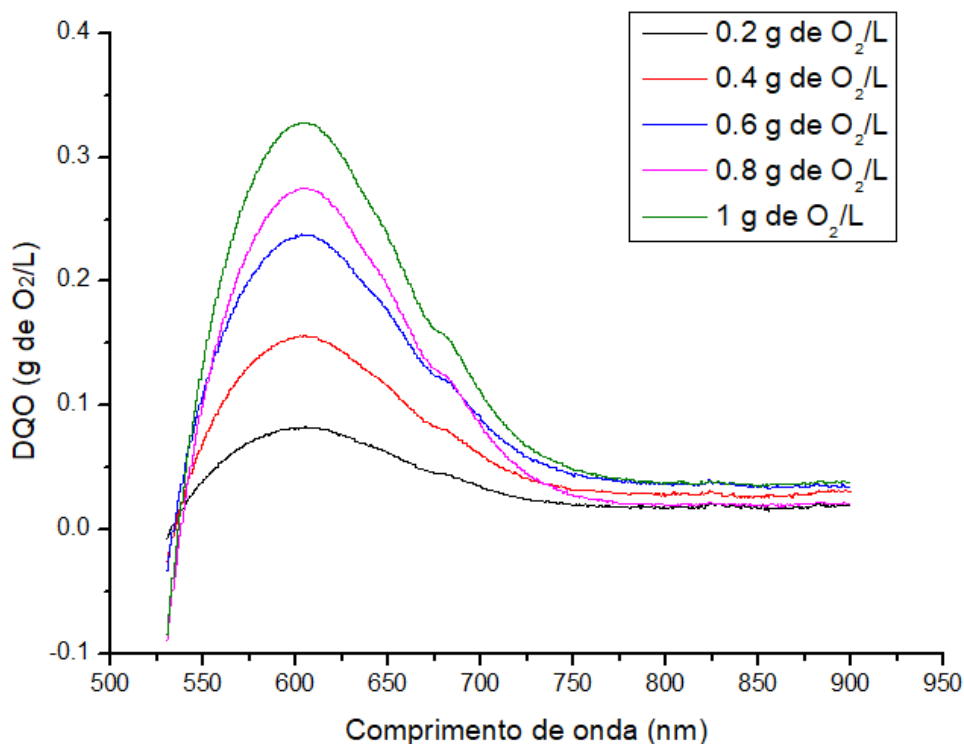
Em que: *TOG* é o teor de óleos e graxas em mg/L e *Abs* representa a absorvância.

APÊNDICE C: Dados referentes à DQO

Curva de calibração:

A Figura C.1 ilustra o gráfico obtido a partir da varredura das soluções padrão de biftalato de potássio após a digestão com DQO variando de 0,2 a 1 g de O₂/L.

Figura C.1 – Gráfico da varredura das soluções padrão de DQO.



Fonte: O Autor.

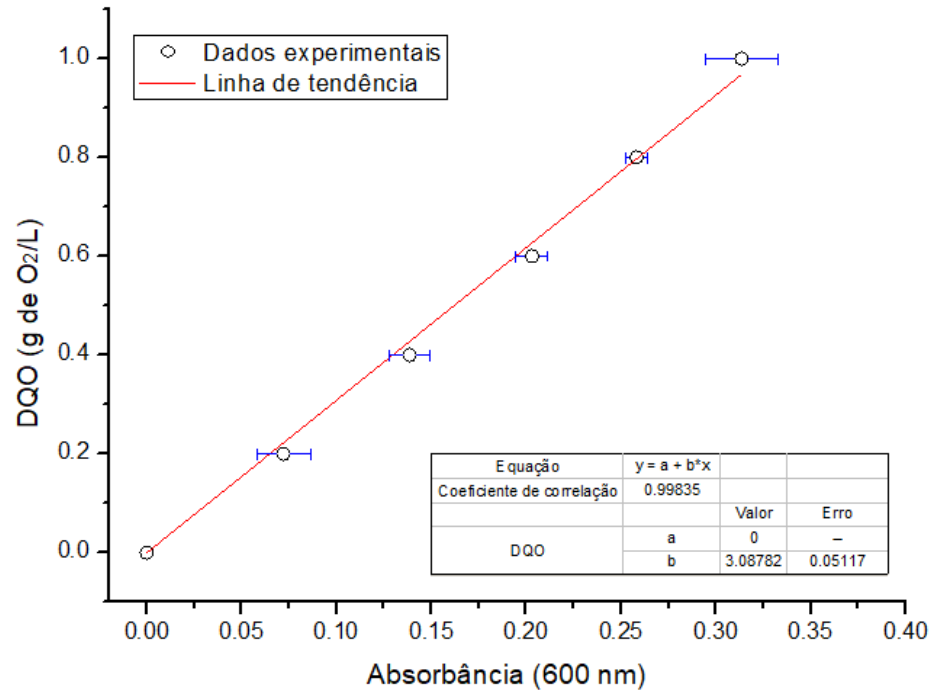
Observou-se que o pico de absorção máxima foi no comprimento de onda de 600 nm. A Tabela C.1 apresenta os valores de absorbância nesse comprimento de onda que foram utilizados para construção da curva de calibração da DQO (Figura C.2).

Tabela C.1 – Absorbâncias em 600 nm para DQO.

DQO (g de O ₂ /L)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
0	0,000	0,000	0,000
0,2	0,062	0,082	0,072
0,4	0,146	0,131	0,138
0,6	0,197	0,209	0,203
0,8	0,262	0,254	0,258
1	0,300	0,327	0,313

Legenda: DQO: Demanda química de oxigênio. Fonte: O Autor.

Figura C.2 - Curva de calibração da DQO em 600 nm.



Fonte: O Autor.

O ajuste linear obtido para os dados experimentais foi satisfatório, uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9983. Por meio da Equação C.1 calculou-se a demanda química de oxigênio das amostras a partir dos valores de absorbância.

$$DQO = 3,0878 \cdot Abs \quad (C.1)$$

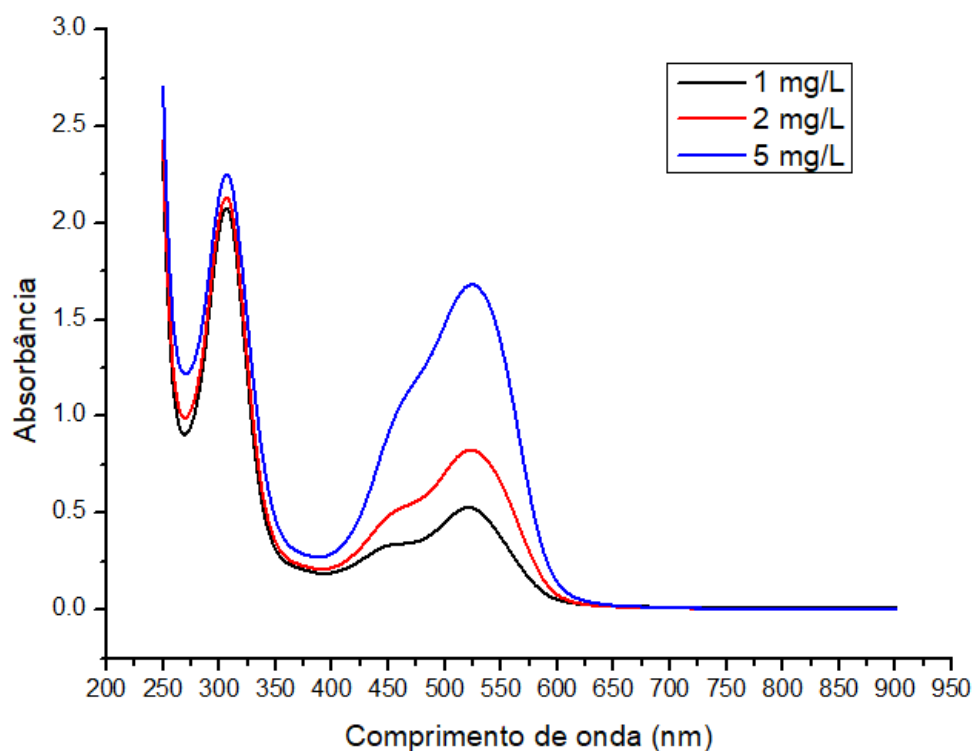
Em que: DQO é a demanda química de oxigênio em g de O_2/L e Abs representa a absorbância.

APÊNDICE D: Dados referentes ao Teor de Alumínio

Curva de calibração:

A Figura D.1 ilustra o gráfico obtido a partir da varredura do comprimento de onda de 250 a 900 nm das soluções padrão de alumínio.

Figura D.1 - Gráfico da varredura das soluções padrão de alumínio.



Fonte: O Autor.

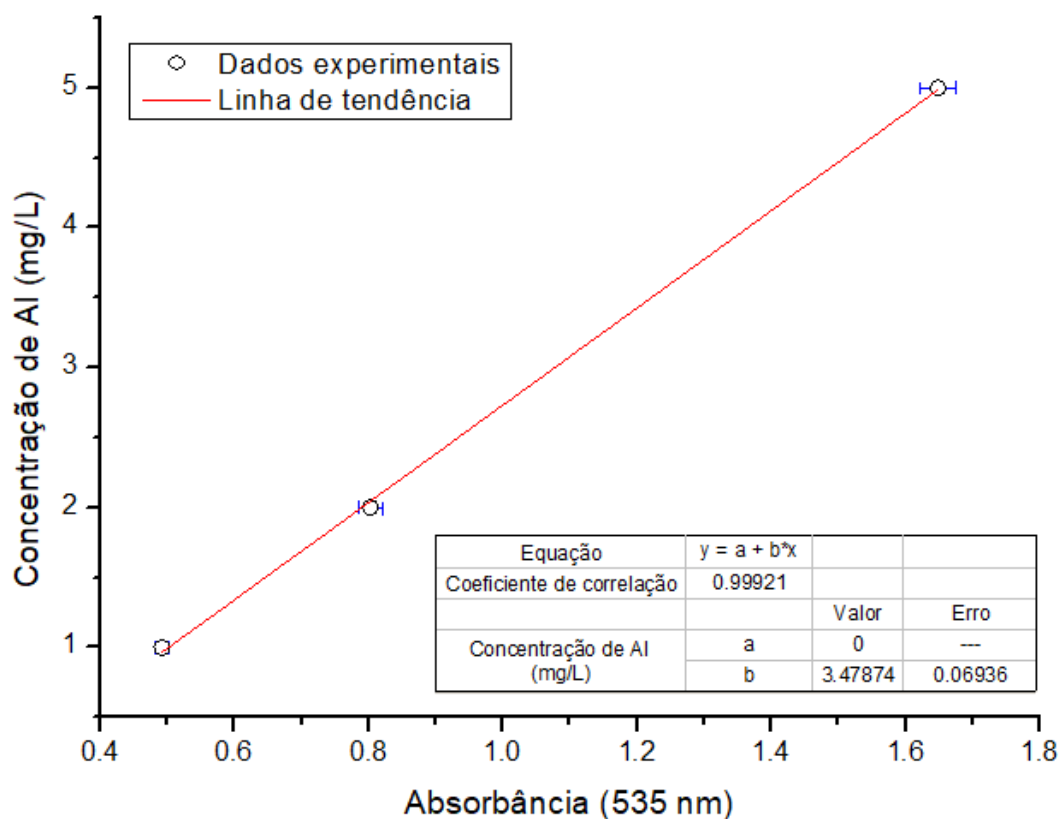
Observou-se que no comprimento de onda de 535 nm há um pico de absorção característico do alumínio. A Tabela D.1 apresenta os valores de absorbância nesse comprimento de onda que foram utilizados para construção da curva de calibração do teor de alumínio (Figura D.2).

Tabela D.1 – Absorbâncias em 535 nm para o teor de alumínio.

Concentração de Al (mg/L)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
1	0,486	0,493	0,489
2	0,790	0,800	0,795
5	1,629	1,634	1,632

Legenda: Al: Alumínio. Fonte: O Autor.

Figura D.2 - Curva de calibração do teor de alumínio em 535 nm.



Fonte: O Autor.

Os dados experimentais do teor de alumínio em função da absorvância apresentaram um ajuste linear adequado, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9992. Dessa forma, foi possível calcular o teor de alumínio presente nas amostras a partir dos valores de absorvância através da Equação D.1.

$$Al = 3,4787 \cdot Abs \quad (D.1)$$

Em que: Al é o teor de alumínio em mg/L e Abs representa a absorvância.

APÊNDICE E: Dados referentes ao Planejamento de Experimentos

Tabela E.1 – Valores observados e preditos para %TOG.

T_{esp} (min)	T_{inv} (s)	Valores observados	Valores preditos	Resíduos
24	10	69,1700	68,7796	0,3904
36	10	87,0200	86,6846	0,3354
24	30	77,7800	77,2746	0,5054
36	30	91,4600	91,0096	0,4504
24	20	73,1300	74,0258	-0,8958
36	20	89,0600	89,8458	-0,7858
30	10	70,7000	71,4258	-0,7258
30	30	76,8800	77,8358	-0,9558
30	20	76,2100	75,6295	0,5805
30	20	76,0000	75,6295	0,3705
30	20	76,3600	75,6295	0,7305

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade. Fonte: O Autor.

Tabela E.2 – Valores observados e preditos para %DQO.

T_{esp} (min)	T_{inv} (s)	Valores observados	Valores preditos	Resíduos
24	10	93,3900	93,4757	-0,0857
36	10	94,2100	94,2612	-0,0512
24	30	96,2500	96,2845	-0,0345
36	30	94,6400	94,9157	-0,2756
24	20	94,6000	94,4797	0,1203
36	20	94,7700	94,7188	0,0512
30	10	92,8000	92,6631	0,1370
30	30	94,9600	94,9255	0,0345
30	20	93,2500	93,3938	-0,1438
30	20	93,0300	93,3938	-0,3638
30	20	93,7300	93,3938	0,3362

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade. Fonte: O Autor.

Tabela E.3 – Valores observados e preditos para %Turb.

T_{esp} (min)	T_{inv} (s)	Valores observados	Valores preditos	Resíduos
24	10	99,2300	99,2239	0,0061
36	10	99,4800	99,4889	-0,0089
24	30	99,5500	99,5425	0,0075
36	30	99,7900	99,7975	-0,0075
24	20	99,3100	99,3236	-0,0136
36	20	99,6000	99,5836	0,0164
30	10	99,3300	99,3271	0,0029
30	30	99,4500	99,5437	-0,0937
30	20	99,3600	99,4243	-0,0643
30	20	99,4800	99,4243	0,0557
30	20	99,4300	99,4243	0,0057

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade. Fonte: O Autor.

Tabela E.4 – Valores observados e preditos para C_{en} .

T_{esp} (min)	T_{inv} (s)	Valores observados	Valores preditos	Resíduos
24	10	4,9470	4,9946	-0,0476
36	10	7,2100	7,2445	-0,0345
24	30	4,7830	4,6798	0,1032
36	30	6,0630	5,9466	0,1164
24	20	4,8680	4,9236	-0,0556
36	20	6,6000	6,6819	-0,0819
30	10	5,3010	5,2189	0,0821
30	30	4,1930	4,4126	-0,2196
30	20	5,0620	4,9022	0,1598
30	20	4,8080	4,9022	-0,0942
30	20	4,9740	4,9022	0,0718

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade. Fonte: O Autor.

Tabela E.5 – Coeficientes do modelo estatístico da %TOG.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	-95 % L.C.	+95 % L.C.
Média/Interação	79,1679*	0,0570	78,9226	79,4132
(1) T_{esp} (L)	7,9100*	0,0738	7,5924	8,2276
T_{esp} (Q)	-3,1532*	0,0568	-3,3976	-2,9087
(2) T_{inv} (L)	3,2050*	0,0738	2,8874	3,5226
T_{inv} (Q)	0,4993*	0,0568	0,2549	0,7438
1L x 2L	-1,0425*	0,0904	-1,4315	-0,6535

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático; L.C: Limite de confiança; *: Coeficiente significativo. Fonte: O Autor.

Tabela E.6 – Coeficientes do modelo estatístico da %DQO.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	-95 % L.C.	+95 % L.C.
Média/Interação	94,4644*	0,1487	93,8246	95,1042
(1) T_{esp} (L)	0,1195	0,1965	-0,7260	0,9651
T_{esp} (Q)	-0,6027*	0,1238	-1,1355	-0,0699
(2) T_{inv} (L)	1,1312*	0,1965	0,2856	1,9768
T_{inv} (Q)	-0,2002	0,1238	-0,7330	0,3326
1L x 2L	-0,2732	0,2662	-1,4187	0,8723

Legenda: T_{esp} : Tempo espacial; T_{inv} : Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático; L.C: Limite de confiança; *: Coeficiente significativo. Fonte: O Autor.

Tabela E.7 – Coeficientes do modelo estatístico da %Turb.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	-95 % L.C.	+95 % L.C.
Média/Interação	99,4836*	0,0204	99,3956	99,5716
(1) T _{esp} (L)	0,1300*	0,0246	0,0241	0,2359
T _{esp} (Q)	-0,0146	0,0221	-0,0196	0,0803
(2) T _{inv} (L)	0,1568*	0,0285	0,0343	0,2793
T _{inv} (Q)	-0,0298	0,0215	-0,1223	0,0627
1L x 2L	-0,0025	0,0301	-0,1322	0,1272

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático; L.C: Limite de confiança; *: Coeficiente significativo. Fonte: O Autor.

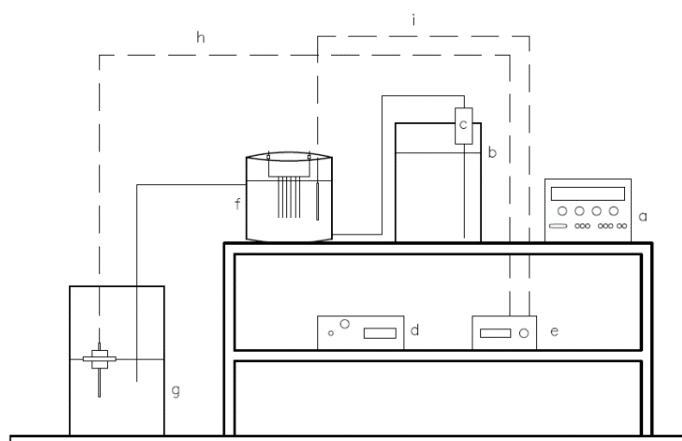
Tabela E.8 – Coeficientes do modelo estatístico do C_{en}.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	-95 % L.C.	+95 % L.C.
Média/Interação	5,4450*	0,0407	5,2700	5,6200
(1) T _{esp} (L)	0,8792*	0,0527	0,6526	1,1057
T _{esp} (Q)	-0,4503*	0,0405	-0,6246	-0,2760
(2) T _{inv} (L)	-0,4032*	0,0527	-0,6297	-0,1766
T _{inv} (Q)	0,0432	0,0405	-0,1311	0,2175
1L x 2L	-0,2457	0,0645	-0,5232	0,0317

Legenda: T_{esp}: Tempo espacial; T_{inv}: Tempo de inversão de polaridade; L: Linear; Q: Quadrático; L.C: Limite de confiança; *: Coeficiente significativo. Fonte: O Autor.

APÊNDICE F: Esquema representativo da bancada de eletrofloculação

Figura F.1 – Desenho representativo da bancada de eletrofloculação.



Legenda: (a) – Fonte de alimentação; (b) – Tanque de alimentação; (c) – Bomba; (d) – Inversor de polaridade; (e) – Aparelho para conexão dos sensores de pH e temperatura; (f) – Reator de eletrofloculação; (g) – Tanque de armazenamento; (h) – Sensor de pH e (i) – Sensor de temperatura. Fonte: O Autor.