

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

JOANA SARTORETTO LEÃO

**UTILIZAÇÃO DA ELETROFLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
OLEOSOS DO PROCESSO DE USINAGEM DA INDÚSTRIA METALMECÂNICA**

BLUMENAU

2016

JOANA SARTORETTO LEÃO

**UTILIZAÇÃO DA ELETROFLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
OLEOSOS DO PROCESSO DE USINAGEM DA INDÚSTRIA METALMECÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro de Ciências Tecnológicas da Fundação Universidade Regional de Blumenau, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Joel Dias da Silva, Dr.

BLUMENAU

2016

Utilização da eletroflotação no tratamento de efluentes oleosos da processo de usinagem da indústria metalmeccânica.

Por

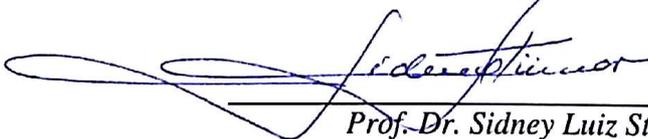
JOANA SARTORETTO LEÃO

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Regional de Blumenau – FURB.



Prof. Dr. Joel Dias da Silva

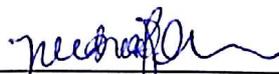
Orientador



Prof. Dr. Sidney Luiz Stürmer

Coordenador

Banca examinadora:

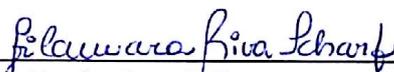


Prof. Dr. Joel Dias da Silva

Presidente



Profa. Dra. Mária aparecida de Souza
Examinadora externa (SENAI - BNU)



Profa. Dra. Dilamara Riva Scharf
Examinadora interna

Blumenau, 29 de Julho de 2016.

Aos meus pais e mestres.

AGRADECIMENTOS

Se hoje tenho a satisfação de encerrar mais um ciclo de estudos, é porque recebi apoio e incentivo de muitos colegas e amigos. Em primeiro lugar, agradeço à minha mãe e ao meu padrasto pelos ensinamentos sobre dedicação e persistência e por suportar, com muita paciência, meus dias difíceis. Também não posso deixar de agradecer-los, de forma alguma, pelo apoio financeiro recebido. Obrigada! Mãe, quero agradecer-la pela educação, em todos os sentidos que essa palavra pode assumir, e por ser tão forte. Obrigada mãe e Scarpa!

Ao meu pai, João Luiz Leão, hoje meu guia espiritual e minha referência de ética e honestidade. Tenho muito orgulho de você.

Agradeço ao meu namorado Gianluca, pelos incontáveis finais de semana ensolarados vividos dentro de casa e do laboratório, em frente aos livros e ao computador. Muito obrigada pela paciência, pelo apoio incondicional, pela parceria e por todo amor que recebo de você!

Ao casal Sérgio e Dalila, pela afetividade com que me recebem cotidianamente em sua casa e em sua rotina. Me sinto privilegiada por tê-los em minha vida!

Ao meu orientador, Prof. Joel, pela atenção, pela disponibilidade, pelos conselhos e pela paciência. Admiro o amor que você tem por sua profissão e a dedicação com a qual a exerce. Muito obrigada por me aceitar como sua orientanda.

Professor Marcel, só tenho a agradecer a força, o incentivo e os conselhos tão gentilmente compartilhados. Não posso deixar de lembrá-lo que foi por sua interferência que iniciei (e agora também concluí!) o mestrado. Torço pela conquista de seu doutorado!

Marcela, não tenho palavras para explicar o quanto sua ajuda com os ensaios de bancada foi importante pra mim! Muito obrigada por sua generosidade!

Agradeço à equipe da Umwelt Biotecnologia Ambiental, em especial ao Sr. Jörg, pelo apoio técnico e espiritual. Agradeço a oportunidade de aprendizado diário e reconhecimento que tenho trabalhando em nossa empresa.

A todos os membros do PPGEA, em especial ao Professor Adilson e à Professora Noemia, muito obrigada pelo carinho, atenção e compreensão que recebi durante esse dois anos de formação.

Ao André Gil, ao Ailson, ao Charles, à Professora Lorena, à Hayssa, ao Professor Atilano, ao Zé Carlos, ao Paolo Moser e a todos os colegas do mestrado e doutorado do PPGEA, meu muito obrigada! Cada um de vocês teve uma participação importante para a conclusão de meu trabalho.

Por fim, agradeço ao FUMDES (Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior), programa do Governo do Estado de Santa Catarina – pela confiança em meu trabalho e pela bolsa de estudos concedida, tornando esse momento possível.

*“Slow down, you crazy child,
you’re so ambitious for a juvenile”*

— Billy Joel

RESUMO

O efluente oleoso proveniente do processo de usinagem de peças, formado principalmente por fluido de corte em fim de vida útil, é considerado um dos maiores passivos ambientais da indústria metalmeccânica, devido à sua toxicidade e dificuldade de tratamento. Neste sentido, objetivou-se avaliar a tratabilidade eletroquímica do efluente oleoso, utilizando eletrodos de alumínio. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e em regime batelada, com aplicação de corrente contínua. Foram avaliados, com significância $p \leq 0,05$, os efeitos das variáveis pH (1,0; 3,0 e 5,0), intensidade de corrente (2, 4 e 6 A) e tempo de reação (10, 15 e 20 minutos) sobre a remoção dos parâmetros DQO, óleos e graxas totais, fósforo total e tensoativos aniônicos. A mesma avaliação foi realizada para o acréscimo de alumínio total ao efluente após o tratamento. A redução da ecotoxicidade para o organismo-teste *Daphnia magna* também foi avaliada, mas sem tratamentos estatísticos. Em geral, os tratamentos realizados com pH inicial do meio reacional igual ou inferior a 3,0 apresentaram os maiores percentuais de remoção, em comparação aos tratamentos realizados com pH inicial igual a 5,0. Dentre estes, os percentuais de remoção de DQO foram iguais ou superiores a 83 %. A remoção de óleos e graxas totais atingiu percentuais iguais ou superiores a 99,8 %, assemelhando-se aos valores obtidos para a remoção de tensoativos aniônicos e ecotoxicidade, que foram iguais ou superiores a 99,3 % e 99,9 %, respectivamente. A exceção foi para o fósforo total, que apresentou remoção igual ou superior a 90,4 %, atingindo o valor 98,6 %, nos tratamentos com intensidades de corrente iguais ou superiores a 4 A, independentemente do pH. Entretanto, o residual de alumínio no efluente tratado foi elevado, apresentando concentrações entre 195,4 e 708,5 mg.L⁻¹, sendo tais valores superiores àquele medido no efluente bruto, 8,1 mg.L⁻¹. Atribuiu-se tal ocorrência à corrosão provocada pelo próprio meio reacional, além da corrosão eletroquímica, devido aos baixos valores de pH utilizados. Dentre as variáveis estudadas, o pH inicial do meio exerceu maior efeito sobre a remoção de DQO, óleos e graxas e tensoativos, sendo que valores iguais ou inferiores a 3,0 apresentaram maiores percentuais de remoção. Para o fósforo total, a variável isolada que exerceu maior influência sobre os resultados foi a intensidade de corrente, de forma que quanto maior foi o seu valor, maior foi o percentual de remoção. Os melhores resultados foram obtidos com intensidades de corrente superiores a 3,5 A. O tempo de reação, analisado isoladamente, não exerceu influência significativa sobre a remoção de DQO e fósforo total; seu efeito foi pequeno para os resultados de óleos e graxas e tensoativos, quando comparado às demais variáveis independentes. Por fim, verifica-se a importância de considerar a agressividade do meio reacional quando realizadas estimativas de custos operacionais para sistemas eletrolíticos, visto que este influencia o tempo de vida útil do eletrodo.

Palavras-chave: indústria metalmeccânica; fluido de corte; efluente; tratamento; eletroflotação.

ABSTRACT

The oily effluent from machining parts process, mainly consists of cutting fluid in end of life, is considered one of the greatest environmental liabilities of the metalworking industry, because of its toxicity and difficulty of treatment. In this sense, it was aimed to evaluate the electrochemical treatability of oily wastewater using aluminum electrodes. Trials were carried out in bench scale batch system and, applying direct current. They were evaluated, with significance at $p \leq 0.05$, the effect of varying pH (1.0, 3.0 and 5.0), current intensity (2, 4 and 6) and reaction time (10, 15, 20 minutes) on the removal of COD parameters, oils and total greases, total phosphorus and anionic surfactants. The same evaluation was performed for the total addition of aluminum to the effluent after treatment. The reduction of ecotoxicity for the test-organism *Daphnia magna* was also evaluated, with no statistical treatments. In general, the treatments carried out with initial pH of the reaction medium, less than, or equal to 3.0 had the highest percentages of removal compared to the treatments carried out with an initial pH of 5.0. Among these, the COD removal rates were greater than or equal to 83 %. The oils and greases removals reached the total percentage equal to or higher than 99.8 %, similar to the values obtained for the removal of anionic and eco toxicity which were equal or superior to 99.3 % and 99.9 %, respectively. The exception was for total phosphorus which showed removal equal or superior to 90.4 % reaching the value of 98.6 %, in treatments with current intensities equal to or greater than 4 A, independently of pH. However, the residual aluminum in the treated effluent was high, with concentrations between 195.4 and 708.5 mg.L⁻¹, with higher values such that measured in raw effluent, 8.1 mg. L⁻¹. Such occurrence was assigned to corrosion by the medium itself reaction, besides the electrochemical corrosion due to the low pH values used. Among the variables, the initial pH of the medium exerted greater effect on the removal of COD, oil and lubricants and surfactants, and values equal to or less than 3.0 showed higher percentages of removal. For total phosphorus, the variable which had greater influence on the results was the current intensity from values equal to or greater than 3.5 A, so that the higher the value, the greater the removal percentage. The reaction time did not exert significant influence on the removal of total phosphorus and COD; its effect was small for the results of oils and lubricants and surfactants, when compared to other independent variables. Finally, it is important for considering the aggressiveness of the reaction medium when operating costs estimates made to electrolytic systems, since it influences the electrode lifetime.

Keywords: metalworking, cutting fluid, wastewater, treatment, electroflotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Usinagem de peça com uso de fluido de corte.	27
Figura 2 - Tipos de emulsões: O/A, A/O e A/O/A.	29
Figura 3 - Efluente contaminado por fluido de corte.	31
Figura 4 - Hidrólise do alumínio em função do pH.	40
Figura 5 - Lodo formado durante a eletroflotação.	41
Figura 6 - Conjunto monopolar de eletrodos conectados em paralelo.	42
Figura 7 - Conjunto monopolar de eletrodos conectados em série.	42
Figura 8 - Conjunto bipolar de eletrodos.	43
Figura 9 - Comportamento da remoção de óleo de uma emulsão A/O em função da densidade de corrente.	49
Figura 10 - Ensaios de eletroflotação de bancada realizados a partir da matriz de planejamento fatorial.	57
Figura 11 - Conjunto monopolar de eletrodos de alumínio utilizado nos ensaios de eletroflotação - arranjo em paralelo.	61
Figura 12 - Unidade retificadora de corrente utilizada nos ensaios de eletroflotação de bancada.	61
Figura 13 - Balanço volumétrico do ensaio de eletroflotação.	62
Figura 14 - Imagem do efluente bruto obtida por microscópio óptico (aumento de 1000 vezes).	66
Figura 15 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 9,9.	66
Figura 16 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 7,2.	67
Figura 17 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 2,0.	67
Figura 18 - Efluente bruto, seguido dos efluentes provenientes dos tratamentos 1, 2, 3 e 4.	71

Figura 19 - Efluente bruto, seguido dos efluentes provenientes dos tratamentos 5, 6, 7, 8 e 9.	71
Figura 20 - DQO dos efluentes bruto e tratados em função do pH.	73
Figura 21 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de DQO.	74
Figura 22 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução de DQO.	75
Figura 23 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de óleos e graxas.	78
Figura 24 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de óleos e graxas.....	79
Figura 25 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de fósforo total.....	82
Figura 26 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de fósforo.....	83
Figura 27 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de tensoativos aniônicos.	86
Figura 28 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de tensoativos.....	87
Figura 29 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de alumínio total.	90
Figura 30 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para o incremento de alumínio ao efluente.	91
Figura 31 - Comparação dos percentuais de aumento do valor do pH nos ensaios de eletroflotação.....	93
Figura 32 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o pH dos efluentes após a eletroflotação.....	94
Figura 33 - Comparativo entre os consumos de eletrodos calculados e o residual de alumínio total medidos.	95

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características físico-químicas de efluente oriundo da usinagem de peças da indústria metalmeccânica.....	21
Quadro 2 - Características ecotoxicológicas de efluente originado da usinagem de peças da indústria metalmeccânica.	22
Quadro 3 - Aditivos presentes nos fluidos de corte e os danos provocados à saúde e ao meio ambiente.....	30
Quadro 4 - Comparação entre os processos utilizados para desestabilização de emulsões.....	36
Quadro 5 - Análises físico-químicas e avaliação ecotoxicológica realizadas no efluente bruto.	55
Quadro 6 - Análises laboratoriais e procedimentos para caracterização dos efluentes bruto e tratado pela eletroflotação.....	58
Quadro 7 - Principais características e condições operacionais do sistema.	63
Quadro 8 - Caracterização físico-química e avaliação ecotoxicológica do efluente estudado.....	65
Quadro 9 - Consumo dos eletrodos e de energia elétrica para os tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9.	95
Quadro 10 - Custo da energia elétrica consumida nos tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores absolutos e codificados para o planejamento fatorial 2^3	56
Tabela 2 - Matriz dos ensaios para o planejamento fatorial 2^3 utilizando o software <i>Statistica</i> ® 7.0.	56
Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas e ecotoxicológicas realizadas nos efluentes após a eletroflotação.	69
Tabela 4 - Concentrações médias de DQO dos efluentes tratados e percentuais de remoção.	72
Tabela 5 - Resumo da ANOVA dos resultados de DQO, ao nível de significância $p \leq 0,05$	72
Tabela 6 - Teste de Tukey para as concentrações médias de DQO após a eletroflotação.	73
Tabela 7 - Concentrações médias de óleos e graxas totais nos efluentes tratados e percentuais de remoção.	76
Tabela 8 - Resumo da ANOVA dos resultados de óleos e graxas totais, ao nível de significância $p \leq 0,05$	76
Tabela 9 - Teste de Tukey para as concentrações médias de óleos e graxas totais após a eletroflotação.	77
Tabela 10 - Concentrações médias de fósforo total nos efluentes tratados e percentuais de remoção.	80
Tabela 11 - Resumo da ANOVA dos resultados de fósforo total, ao nível de significância $p \leq 0,05$	80
Tabela 12 - Teste de Tukey para as concentrações médias de fósforo total após a eletroflotação.	81
Tabela 13 - Concentrações médias de tensoativos nos efluentes tratados e percentuais de remoção.	84
Tabela 14 - Resumo da ANOVA dos resultados de tensoativos aniônicos, ao nível de significância $p \leq 0,05$	84

Tabela 15 - Teste de Tukey para as concentrações médias de tensoativos após a eletroflotação.....	85
Tabela 16 - Concentrações médias de alumínio total nos efluentes tratados e percentuais de acréscimo no efluente.....	88
Tabela 17 - Resumo da ANOVA dos resultados de alumínio total, ao nível de significância $p \leq 0,05$	88
Tabela 18 - Teste de Tukey para as concentrações médias de alumínio total após a eletroflotação.....	89
Tabela 19 - Resultados das análises de ecotoxicidade aguda nos tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9 e percentuais de redução do fator de toxicidade (FT).	92
Tabela 20 - Valores de pH medidos nos efluentes após a eletroflotação e seus respectivos percentuais de aumento.....	93

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A – Ampère

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – análise de variância

A/O – emulsão de água em óleo

A/O/A – emulsão de água em óleo em água

CELESC – Central Elétrica de Santa Catarina

CIMM – Centro de Informação Metalmeccânica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

e⁻ – elétron

ETE – Estação de Tratamento de Efluente

FAD – Flotação por Ar Dissolvido

FATMA – Fundação do Meio Ambiente

FIESC – Federação das Indústrias de Santa Catarina

FT – Fator de Toxicidade

kWh – Quilowatt-hora

FURB – Universidade Regional de Blumenau

gI – graus de liberdade

h – hora

QM – Quadrado Médio

NBR – Norma Brasileira

NP – Não Previsto

O/A – emulsão de óleo em água

O.G.T – Óleos e Graxas Totais

pH – potencial hidrogeniônico

Pt – fósforo total

SM – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

SQ – Soma de Quadrados

VMP – Valor Máximo Permitido

W – Watts

$A_{\text{ânodo}}$ – área total dos ânodos	m^2
C_{energia} – consumo de energia	Wh/m^3
C_i – concentração inicial	mg
C_f – concentração final	$mg L^{-1}$
d – distância entre eletrodos	m
F – constante de Faraday	$C mol^{-1}$
I – intensidade de corrente elétrica	A
k – condutividade elétrica	$S m^{-1}$
M – massa molar	$g mol^{-1}$
M_{el} – massa de eletrodo consumida durante a eletrólise	g
n – número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento no ânodo	
R – resistência elétrica	ohm
t – tempo de reação	$minuto$
U – tensão	V
V – volume	m^3
δ – densidade de corrente elétrica	$A m^{-2}$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 PROBLEMA	22
1.2 HIPÓTESES	23
1.3 OBJETIVOS	23
1.3.1 Objetivo geral	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
1.4 JUSTIFICATIVA	24
2 REFERENCIAL TEÓRICO	27
2.1 USINAGEM E FLUIDOS DE CORTE	27
2.1.1 Tratamento e descarte dos fluidos de corte	31
2.1.1.1 Coagulação e floculação convencionais.....	33
2.1.1.2 Separação gravitacional	33
2.1.1.3 Centrifugação	34
2.1.1.4 Ajuste de pH.....	34
2.1.1.5 Flotação por ar dissolvido (FAD)	34
2.1.1.6 Filtração por membranas.....	35
2.2 ELETROFLOTAÇÃO.....	37
2.2.1 Conceitos básicos	37
2.2.2 Lodo formado durante eletrólise	41
2.2.3 Tipos de arranjos de eletrodos	42
2.2.4 Parâmetros que influenciam a eficiência da eletroflotação.....	43
2.2.4.1 Condutividade elétrica	44
2.2.4.2 Potencial hidrogeniônico (pH)	44
2.2.4.3 Temperatura	45
2.2.4.4 Tensão elétrica	46

2.2.4.5 Intensidade e densidade de corrente elétrica.....	47
2.2.4.6 Tempo de reação	49
2.2.4.7 Espaçamento entre os eletrodos.....	50
2.2.5 Consumo dos eletrodos.....	50
2.2.6 Passivação dos eletrodos e inversão de polaridade	51
2.2.7 Consumo de energia	52
2.2.8 Custo de operação do sistema.....	52
2.2.9 Vantagens e desvantagens da eletroflotação.....	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.....	55
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	55
3.3 CÁLCULO DOS CUSTOS OPERACIONAIS.....	58
3.4 APARATO EXPERIMENTAL.....	59
3.4.1 Reator eletrolítico	59
3.4.2 Eletrodos de sacrifício	59
3.4.3 Fonte de alimentação de corrente contínua	61
3.5 COLETA E DESCARTE DE AMOSTRAS APÓS A ELETROFLOTAÇÃO	61
3.6 LIMPEZA DO APARATO EXPERIMENTAL.....	63
3.7 DADOS GERAIS DO SISTEMA DE ELETROFLOTAÇÃO DE BANCADA	63
3.8 TRATAMENTO DOS DADOS	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.....	65
4.1.1 Análises físico-químicas e avaliação ecotoxicológica	65
4.2 REMOÇÃO DOS POLUENTES	68
4.2.1 Remoção de DQO.....	72
4.2.2 Remoção de óleos e graxas totais	75
4.2.3 Remoção de fósforo total	79

4.2.4 Remoção de tensoativos aniônicos	83
4.2.5 Residual de alumínio total	87
4.2.6 Remoção de ecotoxicidade	91
4.2.7 O pH após a eletrólise	92
4.3 CÁLCULO DOS CUSTOS OPERACIONAIS.....	94
5 CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

Um dos processos mais conhecidos na indústria metalmeccânica é a usinagem de peças. A usinagem consiste em dar forma e dimensão pré-estabelecida a uma peça metálica através de uma ferramenta de corte. O contato entre a peça e a ferramenta produz uma grande quantidade de calor que, se não controlada, diminui a vida útil da ferramenta de corte, além de provocar um acabamento defeituoso à peça usinada (BRASIL, 2006). Para refrigerar, lubrificar e remover os cavacos das peças, desobstruindo a região de corte, fluidos de corte são utilizados, sendo seu consumo anual mundial estimado em $2 \cdot 10^9$ L (CHENG; PHIPPS; ALKHADDAR, 2005).

Segundo Novaski e Rios (2002), as principais funções dos fluidos de corte são:

- lubrificar a região de corte, diminuindo o atrito entre a peça e a ferramenta;
- diminuir o desgaste da ferramenta e, conseqüentemente, o consumo de energia;
- eliminar o calor gerado sem permitir que ocorram alterações dimensionais nas peças;
- remover os cavacos das peças;
- proteger o maquinário contra a corrosão pela exposição a atmosfera.

O uso dos fluidos de corte no processo de usinagem faz da indústria metalmeccânica uma atividade potencialmente degradadora do meio ambiente, conforme a Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 01/1986 (BRASIL, 1986). São vários os problemas decorrentes desta utilização, que vão desde a geração de efeitos nocivos ao operador (problemas de pele, sistema respiratório e trato digestivo) até a geração de resíduos e efluentes contaminantes ao meio ambiente (OLIVEIRA; ALVES, 2007; EDLINGER *et al.*, 2012).

Em geral, os fluidos de corte são classificados como integrais, solúveis (emulsionados), semissintéticos (emulsionados) e sintéticos (soluções) (FOGO, 2008). Os tipos integrais, solúveis e semissintéticos levam óleos e graxas em sua composição e são os de interesse para esse trabalho. Entretanto, não é permitido tratamento para os óleos integrais, com o objetivo de lançá-los aos corpos hídricos; estes deverão ser coletados por empresas especializadas, onde serão reciclados, conforme estabelece a Resolução CONAMA Nº 362, de 23 de junho de 2005. Dessa

forma, entende-se por fluidos de corte, daqui em diante, todos aqueles classificados como solúveis e semissintéticos.

Para melhorar as propriedades dos fluidos de corte ou até mesmo atribuir-lhes novas características, são adicionados aditivos químicos às suas formulações, como antioxidantes, emulsionantes (produtos químicos tensoativos; sabões e detergentes com características iônicas e não iônicas), inibidores de corrosão, biocidas, complexantes, entre outros (BRASIL, 2006). Dentre estes, os emulsionantes recebem destaque na fundamentação desta pesquisa, pois são utilizados para estabilizar a emulsão óleo/água dos fluidos de corte, dificultando ainda mais a etapa do tratamento dos efluentes gerados pelo processo de usinagem.

Após o término da vida útil, os fluidos de corte devem receber tratamento em estação preparada para tal ou disposição final em aterro industrial. O lançamento desses resíduos sem tratamento nos corpos d'água pode causar a formação de uma película em sua superfície, dificultando a passagem do ar e da luz, elementos indispensáveis para a respiração e a fotossíntese de alguns organismos. Além disso, os fluidos de corte contêm em sua formulação metais pesados (como boro, cromo, ferro e zinco) e compostos altamente tóxicos e, desta forma, são classificados como resíduo perigoso (ABNT, 2004; MONTEIRO, 2006).

Os efluentes oleosos da indústria metalmeccânica possuem elevada concentração de carga orgânica, metais e, claro, óleos emulsionados (QUEISSADA; SILVA; PAIVA, 2011). No Brasil, o lançamento de efluentes industriais é regulamentado pela Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011). No Estado de Santa Catarina, a Lei Nº 14.675 de 13 de abril de 2009 (SANTA CATARINA, 2009) institui os padrões de lançamento, em conjunto com a Portaria Nº 17, de 18 de abril de 2002 da Fundação do Meio Ambiente – FATMA (SANTA CATARINA, 2002), que estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes industriais de diferentes origens.

No Quadro 1 são apresentados os resultados de uma caracterização físico-química de um efluente contendo fluido de corte, proveniente da indústria metalmeccânica. Os parâmetros em **negrito** não atendem as legislações nacional e estadual vigentes. Os resultados foram publicados por Queissada, Silva e Paiva (2011).

Quadro 1 - Características físico-químicas de efluente oriundo da usinagem de peças da indústria metalmeccânica.

Parâmetros	Resultados	VMP* CONAMA Nº 430/2011	VMP* Lei 14.675/2009
Temperatura (°C)	25	< 40	NP**
pH	1,7 +/- 0,1	5 a 9	6 a 9
Cor (UPt.Co ⁻¹)	1495 +/- 149	NP	NP
DQO*** (mg.L ⁻¹)	9147 +/- 514	NP	NP
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	2,5 +/- 0,2	NP	NP
Óleos minerais (mg.L⁻¹)	887 +/- 55	20	NP
Cromo total (mg.L⁻¹)	9,94	Cr VI = 0,1 Cr III = 1,0	Cr VI = 0,1
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,57	1	1
Zinco (mg.L⁻¹)	30,96	5	1
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,317	1	0,5
Prata (mg.L⁻¹)	0,160	0,1	0,02
Arsênio (mg.L ⁻¹)	0,018	0,5	0,1
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,146	0,5	NP
Ferro (mg.L ⁻¹)	7,85	15	NP
Alumínio (mg.L ⁻¹)	43,1	NP	NP
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0,001	0,2	0,1
Mercurio (mg.L ⁻¹)	<0,001	0,01	0,005

* VMP - Valor Máximo Permitido.

** NP - Não Previsto.

*** DQO – Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: adaptado de Queissada, Silva e Paiva (2011).

No Quadro 2, apresenta-se a caracterização ecotoxicológica de efluente de origem semelhante, realizada pela empresa Umwelt Biotecnologia Ambiental, de Blumenau, em Santa Catarina.

A ecotoxicidade é uma medida desejável para avaliação do potencial poluidor de um efluente, uma vez que somente as análises físico-químicas tradicionalmente utilizadas, cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente e, por isso, não são suficientes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes (COSTA *et al.*, 2008).

Quadro 2 - Características ecotoxicológicas de efluente originado da usinagem de peças da indústria metalmeccânica.

Organismo-teste	Resultado	VMP Portaria 17/2002 – FATMA
<i>Daphnia magna</i> (FT)	262144	4
<i>Vibrio fischeri</i> (FT)	16384	6

FT - Fator de toxicidade. Fonte: banco de dados da Umwelt Biotechnologia Ambiental (2011).

Os resultados do Quadro 2 indicam que o efluente analisado precisa ser diluído 262.144 vezes para deixar de ser tóxico ao microcrustáceo de água doce *Daphnia magna*. Analogamente, esse mesmo efluente precisa ser diluído 16.384 vezes para deixar de ser tóxico a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, o que não significa que um efluente com tais características possa ser diluído para lançamento em corpo receptor.

O processo eletrolítico para separação de óleos em efluentes começou a ser estudado em 1903 e consiste na passagem de uma corrente elétrica contínua através de placas de material condutor (eletrodos), geralmente ferro ou alumínio, submersas no efluente a ser tratado. Devido às reações eletroquímicas que ocorrem, há a geração de um agente coagulante e dos gases hidrogênio e oxigênio, que transportam as impurezas floculadas para a superfície (flotação) (FERREIRA, 2006; NASCIMENTO, 2011).

A complexidade e a variedade da constituição dos efluentes contaminados por fluidos de corte criaram dificuldades imensas para sua disposição final e, por essa razão, a busca por novos tratamentos e alternativas para os já existentes é imprescindível (QUEISSADA; SILVA; PAIVA, 2011). Neste contexto, a eletroflotação aparece como alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental, além de ser versátil e competitiva para instalações em tanques que requerem grandes volumes de água a ser tratada (MOLLAH *et al.*, 2001; CRESPILO; SANTANA; REZENDE, 2004 *apud* CERQUEIRA; MARQUES; RUSSO, 2011).

1.1 PROBLEMA

A eletroflotação, sem o uso de produtos coagulantes auxiliares, é um processo eficiente para tratamento do efluente oleoso, fortemente emulsionado, proveniente do processo de usinagem de peças da indústria metalmeccânica?

1.2 HIPÓTESES

- 1) A eletroflotação, sem o uso de produtos coagulantes auxiliares, é um processo eficiente para tratamento do efluente oleoso da usinagem da indústria metalmeccânica.
- 2) O uso de eletrodos de alumínio no processo de eletroflotação aplicado ao tratamento de efluentes oleosos da indústria metalmeccânica reduz consideravelmente as concentrações dos parâmetros DQO, óleos e graxas, fósforo total e tensoativos aniônicos.
- 3) O pH inicial do efluente, a intensidade de corrente e o tempo de reação são variáveis com efeitos significativos sobre a remoção dos poluentes em um processo de eletroflotação aplicado ao tratamento de efluentes oleosos da usinagem de peças da indústria metalmeccânica.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a tratabilidade eletroquímica do efluente oleoso emulsionado da usinagem de peças da indústria metalmeccânica, com uso de eletrodos de alumínio e sem adição de produtos coagulantes auxiliares.

1.3.2 Objetivos específicos

- construir um reator eletrolítico, em escala de bancada, para operação em regime batelada;
- realizar testes iniciais para avaliação da eficiência do processo de eletroflotação na separação das fases sólido/líquido do efluente;
- avaliar os resultados dos testes iniciais para determinação dos valores das variáveis de estudo: pH, intensidade de corrente e tempo de reação;

- realizar experimentos com a finalidade de reduzir a concentração dos poluentes DQO, óleos e graxas, fósforo total e tensoativos aniônicos, assim como avaliar o efeito da eletroflotação sobre o pH e a ecotoxicidade do efluente;
- verificar o efeito das variáveis de estudo sobre a remoção dos poluentes e sobre a concentração de alumínio residual nos efluentes tratados pela eletroflotação, através de metodologias estatísticas;
- identificar a condição operacional (pH, intensidade de corrente e tempo de reação) com maior eficiência de tratamento;
- calcular o custo operacional teórico para obtenção dos tratamentos com os maiores percentuais de remoção de poluentes.

1.4 JUSTIFICATIVA

O efluente oriundo da usinagem de peças na indústria metalmeccânica é contaminado por fluidos de corte. Na maior parte dos casos, os fluidos de corte possuem em sua composição tensoativos e emulsificantes que permitem a formação de uma emulsão estável, que não se desfaz satisfatoriamente por simples separação gravitacional, redução de pH, coagulação ou outros processos físico-químicos convencionais atualmente aplicados (GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010; MOTTA *et al.*, 2013; SARLES *et al.*, 2014).

Além disso, o efluente emulsionado da usinagem de peças apresenta elevada toxicidade, o que inviabiliza o tratamento biológico deste sem tratamento preliminar (QUEISSADA; SILVA; PAIVA, 2011). Inclusive, segundo Runge e Duarte (1989), o conceito de biodegradabilidade não pode ser aplicado a um fluido de corte; pelo contrário: este deve ser bioestável, a fim de durar o maior tempo possível em uma máquina operatriz.

Neste cenário, o processo de eletroflotação apresenta-se como alternativa para o tratamento de efluentes fortemente emulsionados, sem estar necessariamente associado ao uso de produtos químicos, como coagulantes e polímeros, como ocorre com as tecnologias mais amplamente aplicadas para realização desta função. Isso é importante pois, segundo Crespilho e Rezende (2004), tratamentos com polímeros e coagulantes podem causar impactos ambientais negativos devido a toxicidade de algumas substâncias utilizadas, podendo, mesmo em pequenas concentrações,

desequilibrar o meio ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Um coagulante amplamente utilizado em tratamento de efluentes, como o sulfato de alumínio, por exemplo, pode alterar a qualidade da água do corpo receptor pois “o excesso de sulfato no leito poderá precipitar íons cálcio presentes no sedimento e na água ou participar de processos de oxi-redução, gerando sulfetos em condições anaeróbias” (CRESPILHO; REZENDE, 2004, p. 2).

Segundo Ferreira (2006), as principais vantagens apresentadas pela eletroflotação e que justificam seu estudo mais aprofundado são o pequeno requisito de área, o pequeno tempo de reação, a remoção das partículas coloidais, a realização simultânea de coagulação e flotação e a simplicidade operacional.

Além disso, por ser uma técnica de tratamento de efluentes ainda em desenvolvimento, a eletroflotação está em contínuo aperfeiçoamento, tanto na tecnologia de reatores quanto no entendimento dos conceitos eletroquímicos e hidrodinâmicos (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Segundo concluíram Yu, Han e He (2013), os estudos sobre tratamentos de águas residuárias oleosas devem focar na maximização das vantagens dos vários métodos existentes, a fim de minimizar suas limitações, assim como fornecerem uma base teórica sólida, objetivando melhorar a performance dos tratamentos atuais, reduzindo seus custos. Sendo assim, este trabalho pretende contribuir para o aperfeiçoamento da técnica de eletroflotação, principalmente para aplicações da indústria metalmeccânica.

Tir e Moulai-Mostefa (2008) estudaram o processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para separar o óleo de uma emulsão de águas residuais oleosas. Os resultados experimentais indicaram que o processo eletrolítico foi muito eficiente, com 99 % de remoção de turbidez e 90 % de remoção de DQO. Resultados semelhantes foram obtidos por Cruz *et al.* (2007), que estudaram o tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método de eletroflotação. A eficiência na remoção de DQO e óleos e graxas dos efluentes foi de 90 % para ambos os parâmetros.

De qualquer forma, quando o assunto é tratamento de efluentes, faz-se necessário saber que cada matriz (efluente têxtil, efluente da indústria alimentícia, efluente sanitário, efluente de aterros, entre outros) reage de uma forma diferente a

um mesmo tratamento aplicado. Os resultados obtidos com o uso da eletroflotação no tratamento de um efluente têxtil não serão os mesmos obtidos com o uso dessa mesma tecnologia no tratamento de um efluente da indústria alimentícia – não sob as mesmas condições operacionais. Por essa razão, os estudos das tecnologias de tratamento de efluentes aplicados a matrizes específicas são importantes para concluir sobre a aplicabilidade dos processos para fins específicos, auxiliando diretamente a indústria e, conseqüentemente, a sociedade, a resolver ou minimizar seus problemas ambientais.

Segundo a Federação das Indústrias de Santa Catarina (FIESC) (2014), a indústria metalmeccânica corresponde a 17,82 % de toda a indústria catarinense, levando em consideração o valor da transformação industrial em 2011, empregando 56,2 mil trabalhadores. Além disso, ainda segundo a FIESC (2014), em 2013 a indústria metalmeccânica brasileira totalizou US\$ 1.598 milhões em exportações, sendo 18,4 % das exportações totais catarinenses.

Diante de todo este contexto, o processo de eletroflotação tem potencial para transformar-se em uma tecnologia estratégica para minimizar os impactos negativos provocados pelos efluentes oleosos provenientes da indústria metalmeccânica e, conseqüentemente, para proteção do meio ambiente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 USINAGEM E FLUIDOS DE CORTE

A indústria metalmeccânica congrega os segmentos de produtos de metal e metalurgia. É responsável pela transformação de metais em produtos finais, como máquinas, equipamentos, tanques, reservatórios e veículos, por exemplo, assim como por serviços intermediários, como fundições, usinagens, forjarias e oficinas de corte e soldagem (FIESC, 2016).

A usinagem de metais é a técnica mais utilizada pela indústria metalmeccânica para a fabricação de peças (ROSA; DINIZ, 1999). Este termo “[...] é aplicado a todos os processos de fabricação onde ocorre a retirada de material – cavaco – pela ferramenta, conferindo à peça: forma, dimensão e acabamento” (DIN 8580, 2009 *apud* LISBOA; MORAES; HIRASHITA, 2013, p. 2).

Durante a formação do cavaco, a energia gerada é transformada em calor que, se não dissipado, pode provocar danos às peças (surgimento de fissuras, distorções, tensões residuais elevadas e não conformidades dimensionais (KOVACEVIC; MOHAN, 1995 *apud* CATAI *et al.*, 2003). Neste contexto, o uso de fluidos de corte minimiza a geração de calor (por minimizar o atrito entre a peça e a ferramenta de corte - lubrificação) e, conseqüentemente, minimiza os danos provocados por este. Além disso, o uso de fluidos de corte aumenta a produtividade e reduz os custos de produção das peças pois possibilita o aumento da velocidade e da profundidade de corte (GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010).

Figura 1 - Usinagem de peça com uso de fluido de corte.



Fonte: Reynol (2009).

Os fluidos de corte podem ter diferentes composições químicas, podendo ser classificados em (GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010; CIMM, 200?):

- 1) óleos de corte (integral ou aditivado);
- 2) fluidos solúveis em água:
 - emulsionáveis convencionais (emulsões);
 - emulsionáveis semissintéticos;
 - fluidos sintéticos (soluções);
- 3) gases e névoas;
- 4) sólidos (pasta de bissulfeto de molibdênio – MoS₂).

Os óleos de corte ou fluidos integrais são constituídos, basicamente, por óleos graxos (de origem animal ou vegetal) e óleos minerais, sendo estes últimos os mais utilizados [CIMM, 200?].

Os fluidos solúveis em água possuem maior poder de refrigeração (quando comparados aos óleos de corte, que tem maior poder lubrificante) e, por essa razão, são utilizados em processos com alta velocidade. São formados pela mistura de água e óleos, ou sais orgânicos e inorgânicos. Essas misturas podem ser classificadas como emulsões ou soluções, dependendo de sua constituição e da presença e da quantidade de emulsificantes (BARADIE, 1996 *apud* GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010).

As soluções (fluidos sintéticos) não possuem óleo em sua composição [CIMM, 200?].

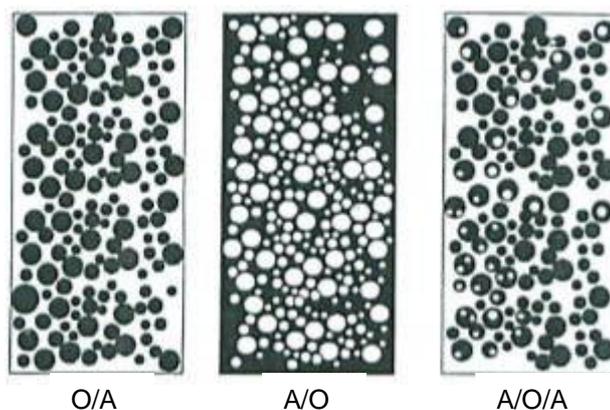
Os fluidos semissintéticos também são formados por emulsões. Entretanto, a concentração de óleo nestes é menor que nos fluidos de corte caracterizados como emulsões (emulsionáveis convencionais) (CIMM, 200?; GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010).

Os tipos 1 e 2 são os de interesse para este trabalho, com exceção da subdivisão fluidos sintéticos.

Emulsões podem ser definidas como “[...] uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, onde um dos líquidos está disperso no outro e mantém-se estabilizado pela ação de agentes emulsificantes, formando gotículas de 0,1-10 µm de diâmetro” (SJOBLOM, 1996 *apud* COUTINHO, 2005, p. 5). Segundo

Sarles *et al.* (2014), uma emulsão pode ser do tipo O/A (óleo em água), A/O (água em óleo) e A/O/A (água em óleo em água).

Figura 2 - Tipos de emulsões: O/A, A/O e A/O/A.



Fonte: Sarles *et al.* (2014).

Na emulsão do tipo O/A, a fase aquosa consiste na fase contínua, estando o óleo disperso sob a forma de gotículas. Já na emulsão A/O ocorre o contrário: a fase contínua é formada pelo óleo, sendo a água dispersa no meio.

Para conferir melhores características aos fluidos de corte, alguns aditivos químicos são incorporados às suas formulações. Os principais são (GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010):

- antiespumantes;
- anticorrosivos;
- antioxidantes;
- detergentes;
- biocidas;
- emulsificantes.

O Quadro 3 apresenta os principais grupos de aditivos presentes nos fluidos de corte e os danos que estes provocam à saúde e ao meio ambiente.

Quadro 3 - Aditivos presentes nos fluidos de corte e os danos provocados à saúde e ao meio ambiente.

Aditivos	Função	Composição	Modos de ação	Inconvenientes ambientais e para a saúde humana
Emulsificantes	Estabilidade da emulsão.	Sabões iônicos, sulfonatos, óxidos de etileno.	Favorecer a formação de micelas.	Toxicidade aquática, dificuldade na transferência de oxigênio.
Inibidores de corrosão	Proteção contra a corrosão de peça-ferramenta.	Nitritos, sais de ácidos orgânicos, aminas, amidas, componentes de boro.	Formar largas cadeias atraídas e retidas pelo metal.	Formação de nitrosaminas e boro muito tóxico.
Estabilizadores, solubilizadores, agentes antiespumantes	Estabilizar o concentrado e evitar espumas.	Álcoois, glicoses, fosfatos e silicones.	Variam a tensão superficial.	Aumento de DQO e eutrofização.
Aditivos de extrema pressão	Formar capas intermediárias lubrificando a área de corte.	Parafinas cloradas, enxofre e compostos de fósforo.	Utilizar a temperatura e a pressão para reagir e formar capas.	Derivados clorados muito tóxicos e eutrofização.
Biocidas	Impedir o desenvolvimento de bactérias no fluido armazenado.	Isotiazolonas, triazinas, formilas, fenoles.	Bactericida e bacteriostático.	Atacam a microflora dos ecossistemas, são muito tóxicos, ocasionam dermatites ocupacionais.

Fonte: adaptado de CIMM, [200?].

2.1.1 Tratamento e descarte dos fluidos de corte

Fluidos de corte, assim como qualquer resíduo gerado pela indústria, não devem ser lançados sem tratamento no solo ou nos corpos hídricos, pois seu potencial de contaminação é significativo (MONTEIRO, 2006).

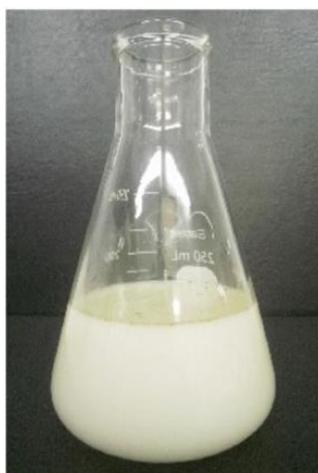
Uma tonelada de óleo lubrificante representa o equivalente a uma carga poluidora de 40.000 habitantes, e apenas 1 litro de óleo lubrificante é capaz de esgotar o oxigênio de 1 milhão de litros de água, além disso, cada litro de óleo lubrificante descartado no solo leva de 100 a 120 anos para se deteriorar (CEMPRE, 1995 *apud* MONTEIRO, 2006).

Os efluentes contaminados com fluidos de corte oriundos do processo de usinagem de peças contêm, principalmente, carga orgânica, metais (como boro, cromo, ferro e zinco), óleos e graxas, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxido de potássio, refrigerantes sintéticos, surfactantes, inibidores de corrosão e biocidas (HERSCH, 2001; SONG *et al.*, 1999 *apud* MONTEIRO, 2006; QUEISSADA; SILVA; PAIVA, 2011).

Segundo Nascimento (2011), o derrame voluntário ou involuntário de diferentes tipos de óleo em águas pode provocar a absorção da luz necessária a processos fotobiológicos, impacto visual negativo, odor característico, gosto ruim, mudanças na viscosidade e na condutividade, entre outros.

Na Figura 3 é apresentada uma imagem de uma amostra de efluente originado da usinagem de peças de uma indústria metalmeccânica.

Figura 3 - Efluente contaminado por fluido de corte.



Fonte: a autora.

Devido aos elevados custos e grandes riscos ambientais, os usuários de fluidos de corte têm escolhido seus produtos de acordo com a facilidade de tratamento/descarte que estes oferecem após o fim de sua vida útil, mesmo que essa escolha implique em perda de performance no processo de usinagem (GANIER, 1993; DICK, 1997 *apud* DANDOLINI, 2001). Devido a isso, os fluidos solúveis em água (emulsões) ganharam maior espaço no mercado, frente ao uso de óleos integrais, cuja disposição final é rigorosamente controlada.

De acordo com Dandolini (2001), a descarga direta em sistemas públicos de tratamento de esgoto e o depósito em aterros industriais são os sistemas e métodos mais utilizados para descarte de fluidos de corte. No primeiro caso, os usuários de fluidos de corte devem controlar o volume diário de efluente despejado nos sistemas públicos de coleta de esgoto, visando não sobrecarregar a estação de tratamento do município. Normalmente, as estações de tratamento de esgoto municipais operam com sistemas biológicos, que podem ser impactados negativamente com a presença de médio ou grande volume de efluente contaminado por fluido de corte. Já o depósito em aterro industrial, ainda segundo o autor, é um método desaconselhável, pois proporciona impacto negativo desastroso ao solo circunvizinho, que se torna infértil, desprovido de vida vegetal e estéril por muitos anos.

O descarte de fluidos de corte, apesar de aparentar simplicidade, é um processo indesejável, tanto pelo seu alto custo como pelos procedimentos legais que o envolvem (MONICI, 1999 *apud* FOGO, 2008). Sendo assim, muitas indústrias optam por realizar o tratamento deste resíduo para, posteriormente, lançá-lo em corpo hídrico receptor.

Atualmente, os principais processos utilizados para o tratamento dos efluentes oleosos da usinagem são de base física, química ou físico-química (GONÇALVES; YAGINUMA; YAMAMOTO, 2010). Para o tratamento destes, a quebra da estabilidade das emulsões é fundamental para obtenção de duas fases líquidas (água e óleo) (SCHONS, 2008). Para isso, os seguintes processos podem ser empregados: coagulação e floculação convencionais, separação gravitacional, centrifugação, ajuste de pH, flotação por ar dissolvido (FAD) e filtração por membranas, conforme segue.

2.1.1.1 Coagulação e floculação convencionais

Segundo Cerqueira, Marques e Russo (2011), a coagulação consiste essencialmente na adição de produtos químicos (íons inorgânicos altamente carregados – Al^{3+} , Fe^{3+}) à água residuária com o objetivo de anular as cargas geralmente eletronegativas dos coloides presentes, de forma a eliminar ou reduzir as forças que mantêm a suspensão. São exemplos de produtos com ação coagulante: sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, sulfato férrico e cloreto férrico.

A floculação consiste na aglomeração dos coloides neutralizados pela coagulação, tendo como resultado final a formação de flocos com tamanho suficiente para decantar. Para que a floculação ocorra, é necessária agitação mecânica do meio que, evidentemente, deve ser em nível moderado (mistura lenta) pois, do contrário, poderá provocar a desagregação dos flocos já formados, o que dificultará a sua remoção por decantação (CPRH, 2001 *apud* VAZ *et al.*, 2010).

Segundo Cerqueira, Marques e Russo (2011), um auxiliar de floculação pode ser utilizado, visando acelerar a formação dos flocos e aumentar a coesão e a densidades destes. Os polímeros aniônicos e catiônicos são os auxiliares de coagulação mais utilizados.

A coagulação e a floculação são os métodos mais utilizados para a separação da água do óleo (juntamente com o método gravitacional) (SARLES *et al.*, 2014).

2.1.1.2 Separação gravitacional

Neste método o efluente fica armazenado em tanques até que a separação da mistura óleo/água ocorra. Apesar de simples, o uso de separadores gravitacionais pode se tornar caro quando grandes volumes de efluente precisam ser armazenados por longos períodos (NASCIMENTO, 2011). Além disso, os separadores gravitacionais são eficientes apenas para a remoção de óleo livre (não emulsionado). Suspensões finamente dispersas, com gotas de óleo de pequenos diâmetros, não são separadas eficientemente por este processo (MOTTA *et al.*, 2013).

2.1.1.3 Centrifugação

Um hidrociclone trabalha utilizando a força centrífuga. Pode-se dizer, dessa forma, que consiste em uma otimização dos separadores gravitacionais (MOTTA *et al.*, 2013). Neste equipamento, o efluente emulsionado é introduzido tangencialmente na sua porção inicial (que possui formato cônico) de modo que a água, mais densa que o óleo, gira em seu interior e próximo às suas paredes à medida que é encaminhada para a saída inferior. O óleo, por sua vez, gira pelo centro do hidrociclone à medida que é encaminhado para a saída superior (SAIDI *et al.*, 2012; AMINI *et al.*, 2012).

2.1.1.4 Ajuste de pH

Este método alternativo consiste em reduzir o pH da emulsão para 2 (dois), utilizando ácido sulfúrico ou clorídrico. A queda de pH modifica a carga do surfactante presente no meio de forma que este deixa de atuar como agente emulsificante (WILKS ENTERPRISE, 201? *apud* MOTTA *et al.*, 2013). Assim, tem-se a desestabilização da emulsão e a separação de fases. Entretanto, segundo Sarles *et al.* (2014), essa técnica não é eficiente para a quebra de emulsões do tipo A/O.

Além disso, segundo Dandolini (2011), a emulsão acidificada ainda deve ser tratada com a adição de sulfato de alumínio ou outros agentes coagulantes e agitada por cerca de 30 (trinta) minutos. Após a agitação, a mistura deve permanecer em repouso por cerca três a seis horas, visando a separação das fases óleo/água. Após a separação, a fase aquosa ainda necessita de tratamento, visto a presença de contaminantes dissolvidos.

Dependendo da vazão de efluente da metalmecânica, este método de tratamento pode ser inviável devido à grande demanda de área.

2.1.1.5 Flotação por ar dissolvido (FAD)

A técnica de flotação a ar está ligada diretamente à coagulação e à floculação. Antes de entrar no flotador, o efluente recebe produtos coagulantes e auxiliares de floculação para promover a formação do floco que, posteriormente, sofrerá flotação

(oposto da decantação). A FAD é a técnica de flotação mais recomendada pois minimiza a ruptura dos flocos formados na etapa de coagulação/floculação (ZHENG *et al.*, 2006; YANATOS; HENRIQUEZ, 2007 *apud* CECCHET *et al.*, 2010). No caso de efluentes emulsionados, os produtos adicionados são de ação desemulsificante (MOTTA *et al.*, 2013).

O processo de flotação por ar dissolvido para separação de emulsões ocorre em quatro etapas: geração de bolhas de ar no interior do efluente a ser tratado; contato entre as bolhas de ar e as gotas de óleo suspensas na água; união das gotas de óleo às bolhas de ar; elevação da combinação ar/óleo até a superfície, onde o óleo (juntamente com todo o material particulado) é removido por um raspador (SANTOS *et al.*, 2007 *apud* ANDRADE; SOLETTI; CARVALHO, 2009).

As bolhas de ar são normalmente obtidas por meio da liberação do gás dissolvido na massa líquida em virtude da queda de pressão na entrada do tanque de flotação (CECCHET *et al.*, 2010). O diâmetro das bolhas formadas situa-se entre 0,01 e 0,1 mm.

2.1.1.6 Filtração por membranas

Membranas podem ser definidas como uma “barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”. Na filtração por membranas, o fluido é transportado através destas pela ação de uma força motriz, que pode ser provocada por diferentes gradientes: de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de pressão hidráulica, sendo este último o mais utilizado no tratamento de água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Neste contexto, os principais processos que representam a filtração por membranas são a microfiltração (para separação de sólidos suspensos); a ultrafiltração (para separação de macromoléculas); a nanofiltração (para separação íons multivalentes de íons univalentes) e a osmose inversa (para separação de componentes dissolvidos e iônicos) (MADAENNI, 1999; JUDD; JEFFERSON, 2003 *apud* MOTTA *et al.*, 2013).

Os processos de membranas podem reter gotículas de óleo com dimensões inferiores a 10 µm. Conforme vai sendo retido pela membrana, a concentração do óleo

na corrente de alimentação aumenta, facilitando a coalescência entre as gotas de óleo de dimensões micro e submicrons em gotas maiores, facilitando a separação posterior por gravidade (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

A filtração por membranas ainda demanda pesquisas para superar os principais problemas operacionais desse processo, principalmente os decorrentes dos fenômenos de polarização e *fouling* (deposição – reversível ou irreversível – de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas e sais dentro ou sobre a superfície da membrana) (MULDER, 1996; MOTTA *et al.*, 2013).

Para finalizar, o Quadro 4 apresenta algumas características dos processos de desestabilização de emulsões apresentados até aqui, para fins de comparação.

Quadro 4 - Comparação entre os processos utilizados para desestabilização de emulsões.

	Separadores gravitacionais	Hidrociclones	Flotadores por ar dissolvido	Membranas
Princípio operacional	Separação gravitacional	Separação gravitacional aprimorada	Flotação a gás natural	Filtração
Capacidade de remoção, em diâmetro de gota (μm)	100 a 150	10 a 30	10 a 20	1
Requerimento de área superficial	Elevado	Baixo	Baixo	Baixo
Requerimento por produtos químicos	Não	Não	Sim	Não
Principais desvantagens	Tamanho e peso muito elevados; baixa eficiência para diâmetro de gotas menores	Bloqueio da porta de rejeito por areia ou incrustação e erosão por areia	Pouco efeito em gotas entre 2 e 5 μm ; uso de químicos e geração de lodo	<i>Fouling</i> e necessidade por limpeza química

Fonte: adaptado de Motta *et al.* (2013).

A fase oleosa obtida pelos processos de separação deve ser considerada como óleo integral para planejamento de sua disposição final (RUNGE, 1990 *apud* FOGO, 2008).

O processo de eletroflotação, apresentado a seguir, é uma alternativa promissora aos processos supracitados sendo, frequentemente, mais rápido e eficiente que os tratamentos convencionais para a quebra de emulsões estáveis (NASCIMENTO, 2011).

Por propor a desestabilização da emulsão do efluente da indústria metalmeccânica através do uso de eletrodos de alumínio, esse trabalho apresenta, a seguir, as reações e características de sistemas eletrolíticos que operam com eletrodos do referido material.

2.2 ELETROFLOTAÇÃO

2.2.1 Conceitos básicos

A eletroflotação é um processo eletroquímico composto por eletrodos metálicos submetidos a uma corrente elétrica, onde a geração do coagulante ocorre *in situ*, através da dissolução do ânodo (SASSON; ADIN, 2002 *apud* FLECK; TAVARES; EYNG, 2013). O coagulante, por sua vez, pode ser definido como um agente de desestabilização que provoca neutralização da carga do substrato para remoção do contaminante (EL-KAYAR *et al.*, 1993).

Um reator de eletroflotação é composto por eletrodos que apresentam polaridades diferentes, constituindo-se em ânodos (polos positivos) e cátodos (polos negativos) (BRITO *et al.*, 2012). Durante a aplicação de determinada intensidade de corrente elétrica, o ânodo sofre oxidação, liberando para o meio íons metálicos que, em contato com a água, se hidrolisam e formam espécies químicas que atuam como agentes coagulantes (similares aos sais de alumínio e ferro comumente utilizados na coagulação convencional) (FERREIRA, 2014). Devido à oxidação, o ânodo é consumido durante a eletroflotação, necessitando reposição após determinado período de reação. Por essa razão, também é chamado de ânodo de sacrifício. Segundo Neto *et al.* (2011), os ânodos mais utilizados são os de ferro ou de alumínio, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e eficácia.

Todo o processo de eletroflotação, seja em reatores mono ou bipolares - conforme será visto adiante -, ocorre em três etapas distintas (NETO *et al.*, 2011):

- geração do coagulante pela oxidação do ânodo. Os cátions gerados na fase anódica reagem com a água formando hidróxidos e poli-hidróxidos de alumínio. Paralelamente, tem-se a eletrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo. As microbolhas provocarão a flotação do material floculado ao final do processo (eletroflotação);
- eletrocoagulação e eletrofloculação: os hidróxidos formados adsorvem-se em partículas coloidais, originando os flocos (floculação). A remoção dos poluentes ainda pode ocorrer por complexação ou por atração eletrostática e posterior coagulação;
- flotação dos flocos formados devido à influência das bolhas de oxigênio e hidrogênio formadas durante a geração do agente coagulante. O lodo flotado forma uma espécie de espuma que pode ser facilmente removida do reator eletrolítico por raspagem.

Para Crespilho e Rezende (2004), o fenômeno de eletrocoagulação, propriamente dito (atração eletrostática), no qual o alumínio carregado positivamente reage com partículas de cargas negativas, ocorre apenas para baixas concentrações de alumínio no meio reacional. Como a formação dos hidróxidos e poli-hidróxidos de alumínio é muito rápida, a coagulação - como definida acima - é limitada. Neste contexto, predominam os efeitos de adsorção e neutralização, cujo principal responsável (e mais eficiente) é o hidróxido de alumínio – $\text{Al}(\text{OH})_3$. Por essa razão, é importante que a formação desse composto seja favorecida.

A eletrocoagulação, de maneira geral, é auto-eficiente do ponto de vista de tecnologia de coagulação e não exige o acoplamento de uma câmara de mistura rápida ao sistema, como ocorre para o processo convencional de coagulação (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Segundo os autores, as microbolhas geradas durante a eletrólise são suficientes para promover a mistura do meio. Entretanto, a baixas densidades de corrente, a implantação de um agitador/misturador pode ser necessária para promover uma maior transferência de massa no sistema. Neste contexto, é importante que a agitação/mistura seja suficiente apenas para homogeneização do meio. Se for intensa, poderá haver a desestabilização dos coágulos e flocos formados e, conseqüentemente, uma remoção insuficiente de contaminantes.

As reações químicas envolvidas no processo de geração do hidróxido de alumínio são (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012):

No ânodo

Oxidação do alumínio sólido:



Formação do agente coagulante:



Formação das microbolhas do gás oxigênio:



ou

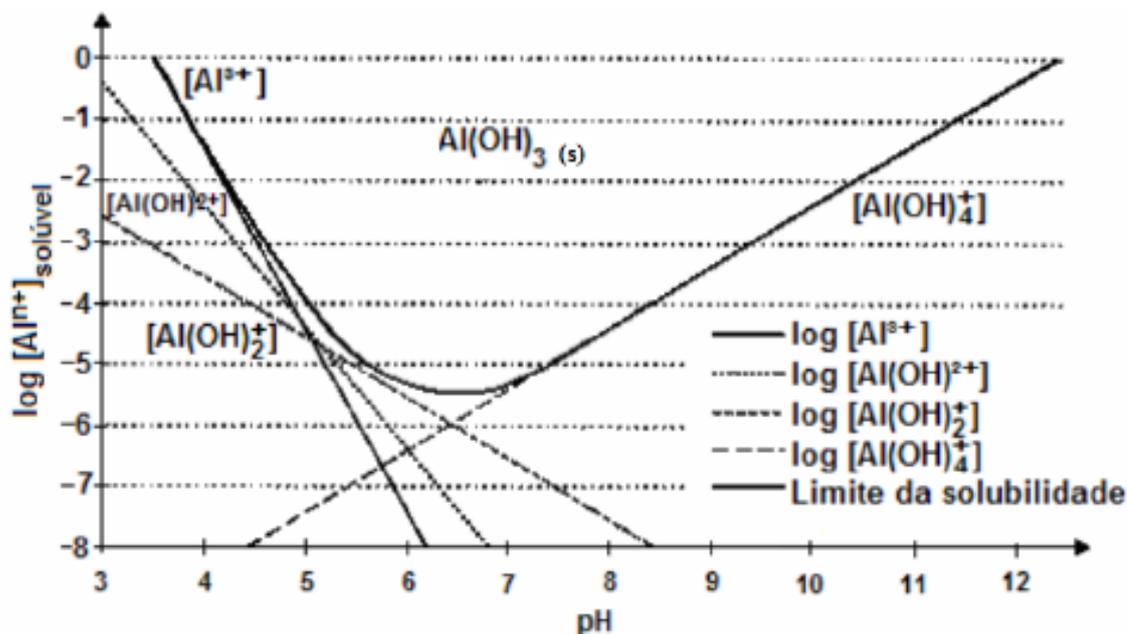


Reações secundárias, que também geram agentes coagulantes:



Dependendo do pH do meio reacional, outras espécies iônicas (além do $\text{Al}(\text{OH})_3$) também podem estar presentes no sistema, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ - formadas pelas reações secundárias mostradas na Reação 5. Esses complexos de alumínio, em solução aquosa, conferem uma característica gelatinosa ao meio e também são capazes de remover poluentes por adsorção (CRESPILO; REZENDE, 2004). Na Figura 4 é apresentado o diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH.

Figura 4 - Hidrólise do alumínio em função do pH.



Fonte: Crespillo e Rezende (2004).

A região de pH ótima para formação dos flocos está situada entre 6,0 e 7,0. Meios reacionais que apresentam valores de pH superiores ou inferiores a esta faixa, apresentam reduzido poder de coagulação, devido à formação de espécies solúveis de alumínio (DALLAGO *et al.*, 2012; FOGO, 2008).

As espécies iônicas formadas durante a eletrólise influenciam a eficiência de remoção de contaminantes, as propriedades do lodo gerado, assim como a concentração de alumínio remanescente no efluente tratado (NASCIMENTO, 2011).

Conforme já mencionado, durante a eletroflotação também são formadas microbolhas do gás hidrogênio que são responsáveis pela flotação de óleos, graxas e outros compostos particulados. A Reação 6 demonstra como este fenômeno ocorre (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012).

No cátodo



2.2.2 Lodo formado durante eletrólise

A eletroflotação, assim como grande parte dos processos de tratamento de efluentes (separação gravitacional, coagulação convencional, centrifugação, filtração, entre outros), consiste em um processo de separação das fases líquida e sólida presentes na água residuária. Sendo assim, ao final do processo, a água tratada é lançada ao meio ambiente e os sólidos (lodo) precisam sofrer disposição adequada.

Em geral, tanto após o tratamento do efluente por processo convencional tanto por eletrólise, o lodo é encaminhado a aterros industriais.

O lodo formado durante a eletroflotação de efluentes é, inicialmente, pouco denso. Sua aparência assemelha-se a uma espuma, conforme apresentado na Figura 5, devido à quantidade de bolhas de hidrogênio e oxigênio presas aos sólidos. Em sistemas de eletroflotação que operam sob regime contínuo, o lodo pode ser removido da superfície do reator através do uso de pás raspadoras, semelhantes àsquelas utilizadas em sistemas de flotação por ar dissolvido (FAD).

Figura 5 - Lodo formado durante a eletroflotação.



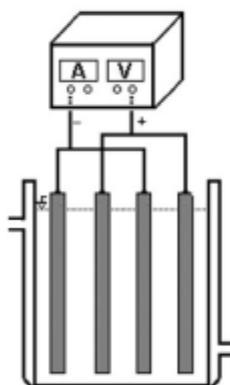
Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

Segundo Linares-Hernández *et al.* (2007), os processos eletrolíticos formam menos lodo que os processos convencionais de tratamento de efluentes, especialmente se nenhum produto químico for utilizado, principalmente polímeros.

2.2.3 Tipos de arranjos de eletrodos

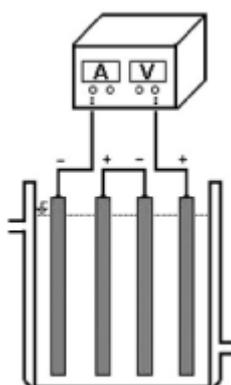
A eletroflotação pode ocorrer tanto em reatores denominados *monopolares* quanto em reatores *bipolares*. No caso dos reatores monopolares, os eletrodos podem ser conectados em série ou em paralelo, conforme apresentado nas Figura 6 e 7. Segundo Mollah *et al.* (2004), o reator monopolar é o mais utilizado em tratamentos de efluentes industriais.

Figura 6 - Conjunto monopolar de eletrodos conectados em paralelo.



Fonte: adaptada de Romero (2009).

Figura 7 - Conjunto monopolar de eletrodos conectados em série.



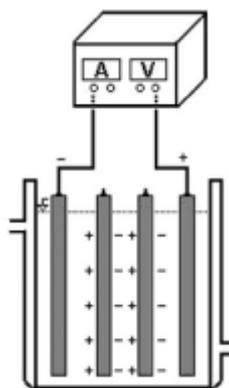
Fonte: adaptada de Romero (2009).

No arranjo em paralelo, representado na Figura 6, a corrente elétrica é dividida igualmente entre todos os eletrodos. Já no arranjo em série, representado na Figura 7, apenas dois eletrodos são ligados à fonte de energia, enquanto os outros dois são conectados apenas entre si (GERALDINO, 2014). No arranjo em série, a resistência

é maior do que aquela observada no arranjo em paralelo, sendo necessária uma maior diferença de potencial (tensão) para uma mesma corrente fluir em todos os eletrodos (MOLLAH *et al.*, 2004).

No caso dos reatores bipolares, os eletrodos de sacrifício são colocados entre dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem nenhuma conexão elétrica ou entre si. Somente as placas condutoras são conectadas à eletricidade (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Na Figura 8 é apresentado um desenho esquemático de um conjunto bipolar de eletrodos.

Figura 8 - Conjunto bipolar de eletrodos.



Fonte: adaptada de Romero (2009).

Reatores de eletroflotação que utilizam essa configuração são chamados de bipolares pois os eletrodos centrais possuem a capacidade de gerar cargas positivas e negativas, quando em contato com o meio aquoso (GERALDINO, 2014). Segundo Crespilho e Rezende (2004), esse arranjo facilita a manutenção do sistema durante o uso pois as conexões elétricas existem apenas nas duas placas condutoras (eletrodos periféricos).

2.2.4 Parâmetros que influenciam a eficiência da eletroflotação

A eficiência do processo de eletroflotação para tratamento de efluentes depende de, pelo menos, nove parâmetros: condutividade, pH e temperatura do efluente, tensão e intensidade e densidade de corrente elétrica, distância e material dos eletrodos e tempo de reação (CERQUEIRA, 2006; MOLLAH *et al.*, 2001). A seguir, a influência de cada um destes parâmetros será abordada para maior compreensão.

2.2.4.1 Condutividade elétrica

A condutividade das águas e efluentes está relacionada com a capacidade destes de conduzir corrente elétrica. É dependente das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na amostra [CETESB, 200?].

Nos processos eletrolíticos, a condutividade do meio afeta a eficiência de corrente, a tensão da célula, o consumo de energia elétrica e a geração de microbolhas (quanto maior for a concentração iônica do meio, maior será a corrente elétrica do sistema e, conseqüentemente, maior será a quantidade de microbolhas produzidas). Um alto valor de condutividade associado a um pequeno distanciamento entre os eletrodos é capaz de minimizar o consumo de energia, entretanto não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes (CRESPILHO; REZENDE, 2004; FERREIRA, 2014).

Para aumentar a condutividade de uma amostra de água ou efluente, é comum o uso de cloreto de sódio (NaCl) - sal de cozinha. Em solução, o NaCl sofre dissociação e passa a ser Na^+ e Cl^- , conduzindo eletricidade.

Neste contexto, é importante mencionar que em efluentes que contém íons cloreto (Cl^-), poderá haver a formação de Cl_2 no ânodo que, em presença de água, reagirá e formará ácido hipocloroso ou íon hipoclorito (ambos agentes de desinfecção), dependendo do pH do meio. Este fenômeno é benéfico para o tratamento de efluentes contaminados por micro-organismos patogênicos devido ao poder desinfetante do cloro (BERNARDO, 1993).

De acordo com Gao *et al.* (2005), o consumo de energia não diminui significativamente quando a condutividade da solução for superior a $1,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ (FERREIRA, 2014). Ou seja, efluentes que possuem condutividade superior a $1,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ não necessitam de correção da condutividade para maximizar consideravelmente a eficiência energética do processo eletroquímico.

2.2.4.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH do meio reacional é um importante parâmetro a ser monitorado nos processos de eletroflotação pois este interfere na condutividade do meio, na

dissolução dos eletrodos, na especiação dos hidróxidos (conforme abordado anteriormente) e no potencial zeta das partículas coloidais (FERREIRA, 2014).

Efluentes com pH ácido ou alcalino consomem menor potência no tratamento realizado por eletroflotação quando comparados a efluentes com pH neutro (CHEN, 2004; GOBBI, 2013). Entretanto, segundo Giordano e Filho (2000), é recomendável que o pH esteja controlado na faixa de 6,5 a 7,0, que é a faixa onde são obtidas as maiores velocidades de reação.

Devido às reações que ocorrem durante a eletrólise, o pH tende a variar com o decorrer do tempo: para efluentes ácidos, por exemplo, o valor do pH tende a subir devido à redução de hidrogênio no cátodo (CHEN, 2004; GOBBI, 2013). Além disso, o pH final do efluente tratado por eletroflotação também depende do material do eletrodo. Para eletrodos de alumínio, o pH final é mais elevado para valores de pH inicial menores que 8, e acima deste ponto o pH final é mais baixo. Para os eletrodos de ferro, o pH final é sempre superior ao inicial. A diferença entre pH final e inicial diminui para valores de pH inicial maiores que 8 (KOBAYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003).

Alguns fenômenos podem ser responsáveis pelas variações de pH que ocorrem durante a eletrólise, são eles: hidrólise do alumínio ou ferro (eletrodo), formação de oxigênio no ânodo, liberação de CO₂ e formação de hidróxidos insolúveis (CERQUEIRA, 2006).

2.2.4.3 Temperatura

A temperatura influencia o resultado de qualquer reação química, física, físico-química ou eletroquímica. No geral, quanto maior a temperatura (até determinado limite), maior é a velocidade da reação (CERQUEIRA, 2006). Segundo Santos *et al.* (2006), o aumento da eficiência da reação eletroquímica com o aumento da temperatura pode ser explicado da seguinte forma:

- reações envolvendo a evolução de produtos gasosos podem ser favorecidas, produzindo um aumento efetivo na eletroflotação;
- a taxa de oxidação dos compostos orgânicos no eletrodo pode ser aumentada, em virtude do caráter cinético da reação e;

- os agregados da amostra em suspensão podem ser quebrados mais facilmente, aumentando assim a solubilidade do material e da sua oxidação direta no eletrodo.

Outra particularidade envolvendo a temperatura em processos eletrolíticos é que o aumento desta provoca um aumento da condutividade do efluente, reduzindo a necessidade energética do processo (TETERICZ, 2011 *apud* GOBBI, 2013).

Entretanto, conforme Ferreira (2014), os pesquisadores Daneshvar *et al.* (2004) observaram que, quando a temperatura do meio reacional atingiu 27°C, a eficiência de remoção dos contaminantes diminuiu devido à formação de flocos indesejados e ao aumento da solubilidade dos precipitados. Já alguns trabalhos na Rússia, segundo Crespilho e Rezende (2004), revelaram que a eficiência da eletroflotação com eletrodos de alumínio aumenta com a temperatura até 60°C. Dessa forma, pode-se dizer que a influência da temperatura, sendo ela positiva ou negativa, depende da matriz submetida à eletrólise.

É importante mencionar, neste momento, que a temperatura em um reator de eletroflotação tende a aumentar durante o processo de eletrólise, devido ao efeito *Joule* – transformação da energia elétrica em energia térmica, conforme será visto a seguir (FERREIRA, 2014). Sendo assim, a temperatura inicial do meio reacional é, em geral, menor que a temperatura final.

2.2.4.4 Tensão elétrica

A tensão elétrica, também conhecida como a *diferença de potencial* (ddp), é a diferença de energia potencial entre dois pontos. Sua unidade é o Volts (V). Segundo a Lei de Ohm, a tensão pode ser calculada através da Equação 1.

$$U = R \times I \quad (1)$$

Onde:

U = tensão (V);

R = resistência (ohms);

I = intensidade de corrente elétrica (A).

Sendo assim, pode-se perceber que a tensão é diretamente proporcional à resistência do meio (oposição à passagem de corrente elétrica) e à intensidade de corrente. Visto isso, em se tratando de eletroflotação, podemos dizer que a tensão é diretamente proporcional à densidade de corrente e ao espaçamento entre os eletrodos e inversamente proporcional a condutividade do meio (quanto maior a condutividade do meio, menor será a resistência e, conseqüentemente, menor será a tensão e o consumo de energia).

2.2.4.5 Intensidade e densidade de corrente elétrica

A corrente elétrica consiste na quantidade de carga que flui a cada segundo através de um circuito. A unidade correspondente à corrente elétrica é o ampère (A). Uma corrente de 1 A corresponde a 1 C.s⁻¹.

Já a densidade de corrente é definida como a razão entre a intensidade de corrente pela área total dos ânodos, conforme a Equação 2 (SCOTT, 1995).

$$\delta = I/A_{\text{ânodo}} \quad (2)$$

Onde:

δ = densidade de corrente (A.m⁻²);

I = corrente elétrica (A);

$A_{\text{ânodo}}$ = área total dos ânodos (m²).

Segundo Nascimento (2011), a densidade de corrente aplicada em células eletrolíticas é pequena: 1 a 100 A.m⁻² e a tensão da célula varia entre 5 e 10 V. Para Crespilho e Rezende (2004), a densidade de corrente sugerida é de 20 a 25 A.m⁻² para reatores que operam por um longo tempo sem manutenção. O uso de densidades mais elevadas requer maior manutenção dos eletrodos.

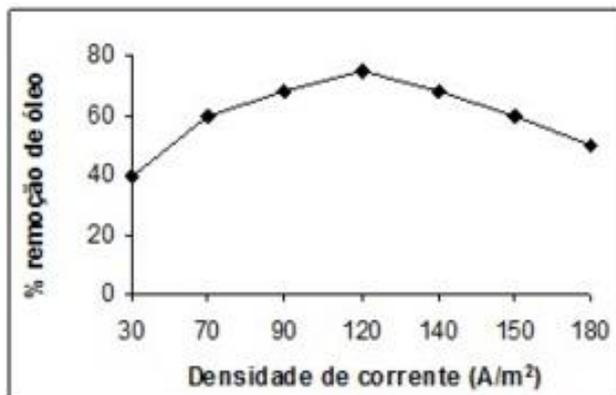
No processo de eletroflotação, a densidade de corrente influencia na eficiência de remoção dos contaminantes pois ela controla a taxa de produção do agente coagulante, a quantidade de bolhas de gás hidrogênio e oxigênio gerada e o tamanho destas (FERREIRA, 2014). Ainda segundo a autora, é a densidade de corrente que definirá se os flocos de contaminantes formados irão sedimentar ou flotar, pois quando

a densidade de corrente for baixa, pouco gás será gerado e, conseqüentemente, a flotação de sólidos será prejudicada, favorecendo a sedimentação; quando a densidade de corrente for alta, a densidade de bolhas será elevada e, conseqüentemente, a flotação será favorecida. Entretanto, o excesso de bolhas geradas na célula eletrolítica pode conduzir à coalescência (aumento do tamanho das bolhas por incorporação de bolhas menores) entre estas e não à sua agregação com os contaminantes. Este fenômeno reduz a eficiência de remoção de poluentes dos efluentes tratados por eletroflotação (MANSOUR; CHALBI, 2006 *apud* FERREIRA, 2014). Além disso, segundo Crespilho e Rezende (2004), valores muito elevados de densidade de corrente podem significar perda de potência, pois parte desta se dissipará pelo efeito *Joule*. Adicionalmente, quanto maior for a intensidade de corrente elétrica, maior será o consumo/desgaste dos eletrodos e o consumo de energia elétrica; conseqüentemente, o custo de operação será elevado.

Hosny (1996), verificou que o aumento da densidade de corrente fornece uma maior geração de bolhas de gás e que, quando o poluente a ser removido são óleos e graxas, este fenômeno permite uma maior aderência entre as bolhas do gás e as gotas do óleo. Conseqüentemente, mais gotas de óleo são arrastadas para o topo do reator e separadas do efluente.

Ainda segundo Hosny (1996), a corrente elétrica é a variável-chave do controle da performance do processo de eletroflotação. Além disso, afirma que é desejável diminuir a tensão da célula (e não a densidade de corrente) para minimizar o consumo de energia elétrica, se necessário. Para diminuir a tensão da célula é necessário reduzir a resistência do meio através do aumento da condutividade deste, por exemplo, com a adição de NaCl ao sistema, conforme já mencionado. Já Mansour e Chalbi (2006) observaram que o aumento da densidade de corrente ao tratar água oleosa é eficiente até determinado ponto. Após atingir o limite, a eficiência de remoção de óleo é reduzida, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Comportamento da remoção de óleo de uma emulsão A/O em função da densidade de corrente.



Fonte: Mansour e Chalbi (2006) *apud* Ferreira (2014).

Segundo Pletcher e Walsh (1990) *apud* Nascimento (2011), o tamanho das bolhas de gás geradas no processo de eletroflotação não é apenas uma função da densidade de corrente, mas também das propriedades do efluente. Por essa razão, é importante avaliar cada matriz individualmente quando se fala em tratamento de efluentes pois, em geral, cada uma apresenta um comportamento diferente frente às mesmas condições de operacionais.

2.2.4.6 Tempo de reação

Segundo Cerqueira, Marques e Russo (2011), a eficiência de remoção de cor, turbidez e óleos e graxas depende diretamente da concentração de íons produzidos pelos eletrodos. Com o aumento do tempo de eletrólise, ocorre um aumento na concentração de íons produzidos. Dessa forma, pode-se dizer que a eficiência de remoção dos poluentes foi diretamente proporcional ao tempo de reação nos estudos realizados pelos autores.

Além disso, Nascimento (2011) afirma que, no geral, as gotas de óleo dentro de uma emulsão possuem uma certa faixa de tamanho e, uma vez que as gotas maiores são removidas, a eficiência do processo retarda um pouco. Consequentemente, na teoria, as gotículas menores necessitam de um tempo maior de reação para serem removidas. Mais uma vez, a eficiência do processo de eletroflotação e o tempo de reação mostraram-se diretamente proporcionais.

2.2.4.7 Espaçamento entre os eletrodos

Os efluentes, em geral, apresentam maior ou menor resistividade à passagem de corrente elétrica, dependendo de sua composição. A distância entre os eletrodos é mais uma variável de processo que pode ser controlada para aumentar a eficiência da eletroflotação. Quanto maior a condutividade, por exemplo, maior poderá ser a distância entre os eletrodos. Caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado da potência, para uma mesma eficiência de remoção de contaminantes (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Entretanto, o tamanho do reator de eletroflotação é afetado pelo espaçamento entre os eletrodos: quanto maior a distância entre estes, maior o tamanho da célula eletrolítica. Sendo assim, mesmo em efluentes com condutividade elevada, é sensato o uso de pequenos espaçamentos para não inviabilizar ou tornar muito custosa a construção do reator de eletrólise.

2.2.5 Consumo dos eletrodos

A massa de eletrodo consumida durante a eletrólise (M_{el}) pode ser calculada através da Equação 3 (SOUZA, 2012):

$$M_{el} = (I \times t \times M) / F \times n \quad (3)$$

Onde:

M_{el} = massa de eletrodo consumida durante a eletrólise (g);

I = corrente elétrica aplicada (A);

t = tempo de aplicação da corrente (s);

M = massa molar do elemento predominante do eletrodo ($M = 26,98$ para o alumínio) ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

F = constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$);

n = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento no ânodo ($n = 3$ para eletrodos de alumínio).

Ao observar a Equação 3, pode-se perceber a relação diretamente proporcional entre a intensidade de corrente aplicada, o tempo de reação e o consumo dos eletrodos. Para que o valor calculado tenha boa concordância com aquele determinado experimentalmente, é importante que o reator opere próximo às suas condições ótimas (MOLLAH *et al.*, 2004). Segundo Crespilho e Rezende (2004), a massa equivalente obtida via eletroquímica para o alumínio é de $335,6 \text{ mg} \cdot (\text{A} \cdot \text{h})^{-1}$.

2.2.6 Passivação dos eletrodos e inversão de polaridade

Durante a eletrólise, há excesso de íons OH^- na região próxima ao cátodo. Esses ânions atacam a superfície do cátodo, provocando a formação de um filme passivo de óxido de alumínio sobre esta superfície, conforme apresentado pelas reações 7 e 8 (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).



Em decorrência deste fenômeno, há um aumento da resistividade do sistema e, conseqüentemente, a redução da eficiência do processo (perda da capacidade do reator de gerar o agente coagulante) (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Para minimizar esse problema - principal limitação ainda existente nos processos de eletroflotação -, recorre-se à inversão de polaridade. Com a inversão, o eletrodo que se comporta como cátodo passa a se comportar como ânodo, diminuindo a resistividade do sistema (MOLLAH *et al.*, 2001; CERQUEIRA, 2006).

A inversão de polaridade deve ser realizada em intervalos regulares de tempo e, segundo Mollah *et al.* (2004), aumenta a vida útil do eletrodo em, pelo menos, duas vezes. Entretanto, é importante mencionar que a inversão de polaridade ainda é muito discutida (como alternativa para minimizar a passivação dos eletrodos) entre os pesquisadores (CERQUEIRA; SANTANA; REZENDE, 2004).

Segundo Mollah *et al.*, a agitação/mistura do meio reacional em um sistema de eletroflotação também pode ajudar a reduzir a formação do filme passivo sobre os eletrodos, visto o favorecimento do transporte de massa no interior do reator.

2.2.7 Consumo de energia

O consumo de energia em um reator batelada de eletroflotação pode ser calculado através da Equação 4 (KOBYA *et al.*, 2006).

$$C_{energia} = (U \times I \times t) / V \quad (4)$$

Onde:

$C_{energia}$ = consumo de energia (Wh.m⁻³);

U = tensão elétrica aplicada no sistema (V);

I = corrente elétrica aplicada (A);

t = tempo de aplicação da corrente (h);

V = volume de efluente tratado (m³).

A energia elétrica específica consumida por um processo de eletroflotação realizado com eletrodos de alumínio é de aproximadamente 20-80 kWh.(kgAl)⁻¹, para densidades de correntes entre 10-60 A.m⁻², considerando um sistema com capacidade de tratamento de 0,01 m³.h⁻¹ (JIANG *et al.*, 2002 *apud* NASCIMENTO, 2011).

2.2.8 Custo de operação do sistema

Segundo Kobya *et al.* (2006), os custos referentes ao material dos eletrodos e à energia elétrica correspondem a cerca de 80 % do custo operacional total de um sistema de eletroflotação. O custo operacional total pode ser calculado através da Equação 5.

$$C_{operacional} = a \times C_{energia} + b \times C_{eletrodo} \quad (5)$$

Onde:

$C_{operacional}$ = custo de operação (R\$.m⁻³ efluente)

a = custo de energia elétrica (R\$.kWh⁻¹)

$C_{energia}$ = consumo de energia elétrica (kWh.m⁻³ efluente)

b = custo do material que compõe o eletrodo (R\$.kg⁻¹)

$C_{eletrodo}$ = consumo mássico do eletrodo (kg.m⁻³ efluente)

2.2.9 Vantagens e desvantagens da eletroflotação

A eletroflotação, comparada com outras técnicas de tratamento de efluentes, apresenta as seguintes vantagens e desvantagens (CRESPILHO; REZENDE, 2004; SILVA, 2005; RAJESHWAR; IBAÑEZ, 1997 *apud* SOUZA, 2012).

Vantagens

- Os equipamentos são simples e de fácil operação.
- Aumenta a capacidade de tratamento do processo físico-químico convencional, possibilitando o tratamento de substâncias de difícil degradação, por exemplo, espécies químicas (Cr⁶⁺) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
- Há maior controle na liberação do agente coagulante.
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração.
- A eletroflotação reduz a necessidade de aplicação de substâncias químicas ao efluente a ser tratado, minimizando o impacto negativo provocado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química é empregada no tratamento de efluentes.
- A unidade eletroquímica pode ser acoplada como uma operação unitária, dentre outras, em uma planta de tratamento de efluentes.
- Reduz ou degrada compostos químicos que podem influenciar na eficiência do tratamento biológico.
- As plantas de tratamento de efluentes que empregam a eletroflotação são relativamente compactas.
- Alta eficiência na remoção de partículas em suspensão (como óleos e graxas, por exemplo), inclusive de colóideis, devido ao campo elétrico aplicado.
- Menor geração de lodo.

- Seletividade (possibilidade de escolha do eletrodo específico para remoção de um determinado contaminante).
- Flexibilidade na automação.
- A técnica pode ser utilizada em áreas remotas, onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel solar seja acoplado à unidade.

Desvantagens

- Baixa atuação em compostos que não são eletroquimicamente degradados, como fenóis.
- Necessidade de alta tensão elétrica para remoção de contaminantes que requerem potencial de redução elevado, como o bário por exemplo. O uso de elevados potenciais resulta em elevado consumo de energia elétrica.
- Os eletrodos são consumidos e necessitam de substituição regular, especialmente se houver passivação.
- É requerida alta condutividade do efluente.
- A eletricidade, em alguns locais, pode ter custo elevado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de bancada foram conduzidos no Laboratório de Engenharia de Biomassas II (LEBIO II), localizado no campus 2 da Universidade Regional de Blumenau (FURB), nos dias 14 e 15 de maio de 2016. O efluente para estudo foi coletado no dia 13 de maio, em uma indústria metalmeccânica instalada no interior de Santa Catarina. Após coletado, o efluente foi enviado ao laboratório Umwelt Biotecnologia Ambiental, localizado em Blumenau, para realização de análises físico-químicas e avaliação ecotoxicológica

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Os parâmetros analisados e as respectivas metodologias de análise são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 - Análises físico-químicas e avaliação ecotoxicológica realizadas no efluente bruto.

Parâmetro de análise	Método
pH	Potenciométrico (SM* 2310 B)
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Potenciométrico (SM 2510 B)
DQO (mg.L ⁻¹)	Fotométrico (SM 5220 D)
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	Fotométrico (adaptado de SM 4500 P E)
Tensoativos aniônicos (mg.L ⁻¹)	Fotométrico (adaptado de SM 5540 C)
Óleos e graxas totais (mg.L ⁻¹)	Extração em Soxhlet (SM 5520 D)
Alumínio total (mg.L ⁻¹)	Espectrométrico (SM 3120 B)
Ecotoxicidade para o organismo-teste <i>Daphnia magna</i> (FT)	ABNT NBR 12713:2009

*SM = Standard Methods – APHA, 2012.

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliação da influência do pH, da intensidade de corrente (I) e do tempo de eletrólise (t) na remoção dos poluentes do efluente oleoso proveniente da indústria metalmeccânica, foi realizado um planejamento fatorial 2³, com ponto central. Sendo assim, cada variável independente foi avaliada em dois níveis (-1 e +1), além do ponto central (0), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores absolutos e codificados para o planejamento fatorial 2³.

Variáveis	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
pH inicial do efluente	1	3	5
Intensidade de corrente (A)	2	4	6
Tempo de reação (min.)	10	15	20

Para a determinação do valor das variáveis independentes descritas (níveis -1 e +1), foram realizados ensaios preliminares de eletroflotação com a matriz de interesse. Para isso, diferentes valores de pH inicial e diferentes intensidades de corrente foram aplicadas ao efluente de estudo, aleatoriamente. A formação de flocos, indicativo de que a eletroflotação está ocorrendo, foi observada para adoção dos valores apresentados na Tabela 1.

Por se tratar de um planejamento fatorial 2³ com ponto central, foram planejados 9 ensaios de eletroflotação em condições operacionais diferentes, conforme apresentado na Tabela 2. A matriz dos ensaios foi gerada por meio do software *Statistica*® versão 7.0.

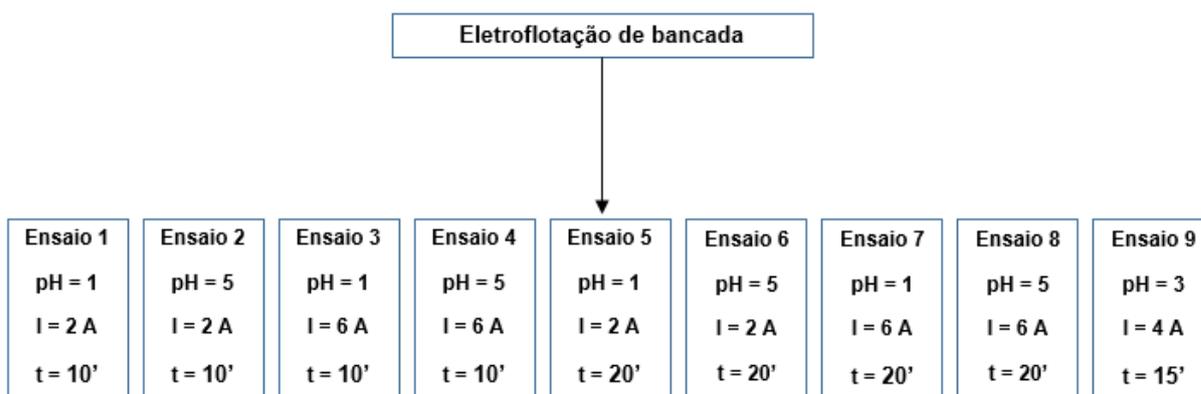
Tabela 2 - Matriz dos ensaios para o planejamento fatorial 2³ utilizando o software *Statistica*® 7.0.

Tratamento	pH inicial do efluente	Intensidade de corrente (A)	Tempo de reação (min.)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9 (ponto central)	0	0	0

O pH inicial do efluente foi ajustado, a cada batelada de teste, através de solução de ácido clorídrico (HCl 50 %). A intensidade de corrente foi ajustada através de um retificador de corrente, conforme mostrado adiante. O tempo de reação foi controlado por um cronômetro regressivo.

Na Figura 10 é apresentado um diagrama esquemático, baseado na matriz do planejamento fatorial, para melhor compreensão dos ensaios realizados.

Figura 10 - Ensaios de eletroflotação de bancada realizados a partir da matriz de planejamento fatorial.



Cada ensaio foi realizado em triplicata. Portanto, no total, foram realizados 27 ensaios de eletroflotação.

As variáveis resposta (variáveis dependentes), analisadas após cada batelada de eletrólise, foram: pH, DQO, óleos e graxas totais, fósforo total, tensoativos aniônicos e alumínio total.

Adicionalmente, para as cinco melhores bateladas de teste, a ecotoxicidade também foi determinada. Para isso, foi utilizado o organismo-teste *Daphnia magna*, um microcrustáceo de água doce.

No Quadro 6, para facilitar a compreensão, é apresentado um resumo das análises e os métodos laboratoriais que foram utilizados para atendimento ao planejamento fatorial e, conseqüentemente, dos objetivos deste trabalho.

Quadro 6 - Análises laboratoriais e procedimentos para caracterização dos efluentes bruto e tratado pela eletroflotação.

Parâmetro de análise	Método	Nº de amostragens do efluente bruto	Nº de amostragens após eletroflotação	Total de amostras
pH	Potenciométrico (SM 2310 B)	1	27	28
Condutividade	Potenciométrico (SM 2510 B)	1	0	1
DQO	Fotométrico (SM 5220 D)	1	27	28
Fósforo total	Fotométrico (SM 4500 P E adaptado)	1	27	28
Tensoativos aniônicos	Fotométrico (SM 5540 C adaptado)	1	27	28
Óleos e graxas totais	Extração em Soxhlet (SM 5520 D)	1	27	28
Alumínio total	Espectrométrico (SM 3120 B)	1	27	28
Ecotoxicidade <i>Daphnia magna</i>	ABNT NBR 12713:2009	1	5	6

As análises dos efluentes tratados pela eletroflotação também foram realizadas pelos laboratórios da Umwelt Biotecnologia Ambiental.

Para evitar o desgaste excessivo dos eletrodos, foi realizada a inversão de polaridade do sistema a cada 3 bateladas. A inversão foi realizada manualmente.

3.3 CÁLCULO DOS CUSTOS OPERACIONAIS

Adicionalmente, ao final dos ensaios, foram calculados o consumo teórico dos eletrodos e o de energia elétrica para os 5 tratamentos que apresentaram os maiores percentuais de remoção de poluentes. Para isso, foram utilizadas as Equações 3 e 4, respectivamente, apresentadas no referencial teórico. Por meio destes resultados, foram calculados os custos operacionais totais, também para os 5 melhores tratamentos, por meio da Equação 5.

3.4 APARATO EXPERIMENTAL

As principais unidades que compõem o sistema utilizado para realização dos ensaios de eletroflotação de bancada foram: reator eletrolítico, eletrodos de alumínio, unidade retificadora de corrente e fios e terminais elétricos.

O dimensionamento das unidades para realização deste trabalho foi realizado com base nos trabalhos de Souza (2012) e Meneses *et al.* (2012), conforme segue.

3.4.1 Reator eletrolítico

Como reator, foi utilizado um béquer de borossilicato, marca Uniglas, com volume nominal igual a 3 L. São dimensões do reator:

- Diâmetro interno = 16 cm
- Altura total = 21,5 cm

Para cada ensaio de eletroflotação, foram utilizados 2,25 L do efluente bruto da metalmecânica. Optou-se por um volume pequeno de amostra para que a logística de coleta e de descarte do efluente fossem viáveis.

Visando a retirada de amostras após a eletrólise, uma torneira foi instalada a 4cm acima da base do reator. Essa configuração foi adotada pois o lodo gerado na eletroflotação, usualmente, sofre flotação. Entretanto, se por alguma razão ocorresse a decantação, a retirada de amostras a 4 cm acima da base do reator evitaria o arraste de sólidos para o efluente tratado.

3.4.2 Eletrodos de sacrifício

O conjunto de eletrodos foi formado por 8 placas de alumínio, com espaçamento igual a 1 cm entre estas, conforme os trabalhos de Souza (2012) e Meneses *et al.* (2012). Dos 8 eletrodos, 4 são ânodos e 4 são cátodos. São dimensões de cada placa:

- Altura = 11,5 cm

- Largura = 8 cm
- Espessura = 0,2 cm

Desta forma, a área de cada eletrodo foi 92 cm². Considerando que a intensidade de corrente variou entre 2 A e 6 A (Tabela 1) e que a área total de ânodos ($A_{\text{ânodo}}$) foi, então, igual a 368 cm², calculou-se as densidades de corrente através da Equação 2, apresentada no referencial teórico.

Para $I = 2 \text{ A}$ (nível -1)

$$\delta = \frac{2}{0,0368} \cong 54 \text{ A/m}^2 \quad (6)$$

Para $I = 4 \text{ A}$ (ponto central)

$$\delta = \frac{4}{0,0368} \cong 109 \text{ A/m}^2 \quad (7)$$

Para $I = 6 \text{ A}$ (nível +1)

$$\delta = \frac{6}{0,0368} \cong 163 \text{ A/m}^2 \quad (8)$$

Dessa forma, a densidade de corrente variou entre 54 A.m⁻² e 163 A.m⁻².

Os eletrodos ficaram totalmente submersos no efluente e centralizados em relação à base do reator.

O material dos eletrodos (alumínio) foi escolhido devido ao baixo custo e disponibilidade no mercado. Além disso, de acordo com Ferreira (2006), os eletrodos de alumínio não deixam cor residual no efluente e são bastante eficazes, devido à capacidade superior de adsorção do hidróxido de alumínio em relação aos hidróxidos de ferro (II) e (III) quando usados como eletrodos no processo.

Na Figura 11 apresenta-se o conjunto de eletrodos, classificado como monopolar, conectado aos fios e terminais elétricos.

Figura 11 - Conjunto monopolar de eletrodos de alumínio utilizado nos ensaios de eletroflotação - arranjo em paralelo.



Fonte: a autora.

3.4.3 Fonte de alimentação de corrente contínua

Para transformar a corrente elétrica alternada em corrente contínua, bem como ajustar a intensidade de corrente, foi utilizada uma unidade retificadora da marca Icel, modelo PS-1001, com tensão e corrente ajustáveis (0 ~ 30 V ; 0 ~ 10 A), apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Unidade retificadora de corrente utilizada nos ensaios de eletroflotação de bancada.



Fonte: ICEL (2016).

3.5 COLETA E DESCARTE DE AMOSTRAS APÓS A ELETROFLOTAÇÃO

Para atendimento ao planejamento experimental, foram coletados, em bombonas plásticas, 80 L de efluente proveniente da usinagem de peças de uma indústria metalmeccânica localizada no interior do estado de Santa Catarina. Este trabalho não considerou o uso de amostra sintética para que todas as particularidades

do efluente em estudo fossem contempladas na avaliação; pois sabe-se que a seleção de um método para tratamento de determinado efluente depende da natureza e das características particulares da água residuária.

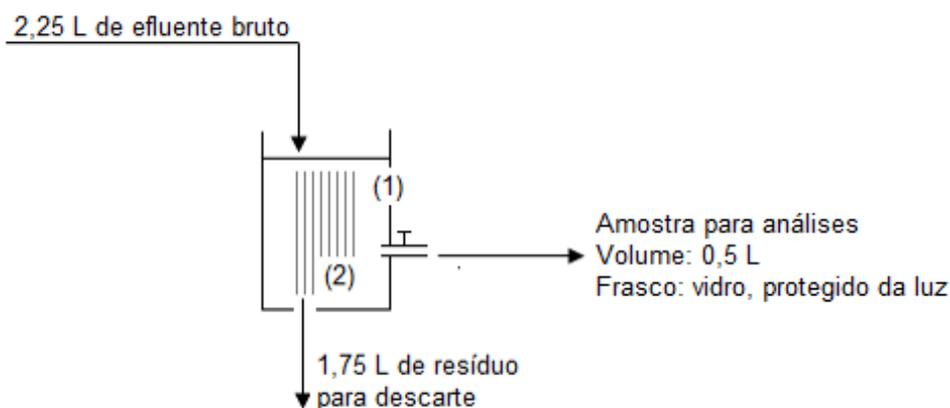
Todos os ensaios de eletroflotação de bancada previstos na matriz de planejamento fatorial foram realizados em até 2 dias após a data da coleta do efluente na indústria metalmeccânica. Dessa forma, o efluente não sofreu qualquer adição de insumos químicos ou refrigeração para preservação. Essa metodologia de trabalho foi definida pois qualquer processo de preservação da amostra poderia alterar a estabilidade desta (estabilidade da emulsão) e, conseqüentemente, prejudicar os resultados deste trabalho.

Após cada ensaio de eletroflotação no reator de bancada, foram coletados 500mL de amostra do efluente tratado para realização das análises laboratoriais. Esperou-se 3 (três) minutos entre o desligamento do retificador de corrente e a coleta das amostras, que foram armazenadas em frascos de vidro, protegidas da luz – a fim de evitar a fotodegradação – e preservadas conforme preconiza a norma ABNT NBR 9.898 (ABNT, 1987) - Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores.

Na Figura 13 é apresentado um desenho esquemático dos procedimentos citados.

Figura 13 - Balanço volumétrico do ensaio de eletroflotação.

1) reator eletrolítico; 2) conjunto de eletrodos.



Fonte: a autora.

Após os ensaios de bancada e realização das análises, os resíduos foram enviados a um aterro industrial credenciado da região.

3.6 LIMPEZA DO APARATO EXPERIMENTAL

Após cada ensaio, o reator eletrolítico e os eletrodos de sacrifício foram limpos com auxílio de esponja, escova tubular e detergente comum. Os enxágues foram realizados com água corrente, proveniente da rede de distribuição do município. Após a lavagem, o reator foi seco com toalha limpa para continuidade dos ensaios programados.

3.7 DADOS GERAIS DO SISTEMA DE ELETROFLOTAÇÃO DE BANCADA

No Quadro 7 é apresentado um resumo do conteúdo apresentado neste capítulo para melhor visualização das principais características e condições operacionais aplicadas ao sistema de eletroflotação de bancada.

Quadro 7 - Principais características e condições operacionais do sistema.

Característica / Parâmetro operacional	Valor
Material dos eletrodos	Alumínio
Arranjo dos eletrodos	Monopolar, paralelo
Volume de amostra utilizado para cada ensaio (L)	2,25
Volume de efluente tratado coletado para análises (L)	0,5
pH iniciais do efluente	1 / 3 / 5
Intensidades de corrente aplicadas (A)	2 / 4 / 6
Tempos de reação aplicados (minutos)	10 / 15 / 20
Densidades de corrente resultantes (A.m ⁻²)	54 / 109 / 163

3.8 TRATAMENTO DOS DADOS

Para avaliação dos resultados, os percentuais de remoção do teor de DQO, fósforo total, óleos graxos e tensoativos aniônicos foram calculados através da Equação 9.

$$\% \text{ Remoção} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (9)$$

Onde:

C_f = Concentração final (mg.L⁻¹);

C_i = Concentração inicial (mg.L⁻¹).

Estatisticamente, os resultados foram avaliados por meio da verificação dos efeitos significativos dos fatores pela análise de variância (ANOVA), por meio do teste de Tukey, através de gráficos de Pareto e pela metodologia de superfície de resposta, utilizando o *software Statistica*® versão 7.0. A significância utilizada foi $p \leq 0,05$.

Nenhum método estatístico foi aplicado sobre os resultados da avaliação ecotoxicológica, apenas o percentual de redução do fator de toxicidade (FT) foi calculado (ver Equação 9) e avaliado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

4.1.1 Análises físico-químicas e avaliação ecotoxicológica

Os resultados das análises físico-químicas e da avaliação ecotoxicológica realizadas para caracterização do efluente bruto são apresentados no Quadro 8.

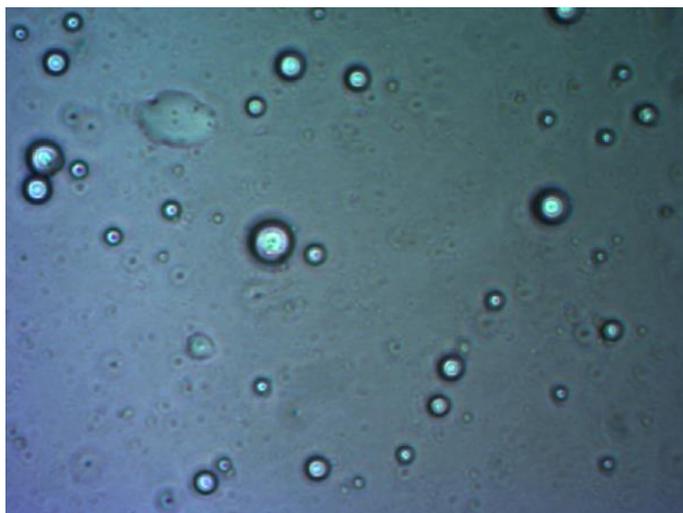
Quadro 8 - Caracterização físico-química e avaliação ecotoxicológica do efluente estudado.

Parâmetro de análise	Resultado
pH	9,93
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	5,6
DQO (mg.L ⁻¹)	55000
Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	10228
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	176
Tensoativos aniônicos (mg.L ⁻¹)	864
Alumínio total (mg.L ⁻¹)	8,1
Ecotoxicidade p/ <i>Daphnia magna</i> (FT)	1.048.000

O efluente proveniente da usinagem de peças mostrou-se bastante concentrado em DQO, óleos e graxas e tensoativos aniônicos, além de possuir ecotoxicidade bastante elevada, quando as concentrações dos poluentes são comparadas com aquelas permitidas pelas legislações vigentes. Se lançado sem qualquer tratamento, com fator de toxicidade igual a 1.048.000, significaria dizer que o efluente em questão precisa ser diluído um milhão e quarenta e oito mil vezes para deixar de ser tóxico ao organismo-teste *Daphnia magna*, conforme a metodologia aplicada.

Na Figura 14 é apresentada uma imagem de uma amostra do efluente bruto, com ampliação de 200 vezes, obtida por meio de microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axio Lab. A1. É possível observar os glóbulos dispersos que formam a emulsão homogênea e estável que compõe o efluente em estudo.

Figura 14 - Imagem do efluente bruto obtida por microscópio óptico (aumento de 1000 vezes).



Fonte: a autora.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

Para determinação das variáveis independentes (níveis -1 e +1), foram realizados ensaios preliminares e aleatórios de eletroflotação com a matriz de interesse, onde verificou-se que a eletrocoagulação - identificada por meio da formação de flocos - ocorreu apenas em amostras com o pH inicial ácido, ou seja, abaixo de 7. Para amostras com o pH inicial básico ou neutro, não houve eletrocoagulação. Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas imagens do efluente após ensaios de eletroflotação com pH inicial 9,9 e 7,2, respectivamente. Ambos os ensaios foram conduzidos com intensidade de corrente igual a 6 A e tempo de reação igual a 10 minutos. Não houve formação de flocos.

Figura 15 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 9,9.



Fonte: a autora.

Figura 16 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 7,2.



Fonte: a autora.

Visto isso, mais uma alíquota da amostra foi separada, acidificada a pH 2,0 e submetida a eletroflotação. Conforme os ensaios anteriores, a intensidade de corrente e o tempo de reação foram, respectivamente, 6 A e 10 minutos. Na Figura 17 é apresentada uma imagem do efluente após o ensaio realizado em meio ácido. Foi observada a formação de flocos e a flotação dos poluentes.

Figura 17 - Efluente da indústria metalmeccânica após eletroflotação com pH inicial igual a 2,0.



Fonte: a autora.

Segundo Runge e Duarte (1989), o baixo pH em presença de um sal metálico é capaz de formar sabões insolúveis, levando à quebra de uma emulsão. Esse fenômeno pode ter favorecido a eletrocoagulação.

A formação de flocos não ocorreu para valores de intensidade de corrente iguais ou inferiores a 1,0 A, independentemente do pH da amostra.

Sendo assim, os ensaios de eletroflotação planejados foram conduzidos com valores de pH iguais ou inferiores a 5,0, intensidades de corrente entre 2 e 6 A e

tempos de reação entre 10 e 20 minutos. Não houve adição de NaCl, ou qualquer outro sal, para ajuste da condutividade do efluente.

4.2 REMOÇÃO DOS POLUENTES

Na Tabela 3 são apresentadas as concentrações de DQO, óleos e graxas, fósforo total, tensoativos aniônicos, alumínio total, o pH e a ecotoxicidade do efluente após os ensaios eletrolíticos. Para cada grupo de ensaio, são apresentados os resultados de todas as replicatas realizadas e a média calculada. Os pontos marcados como excluídos não compuseram o valor da média, pois foram rejeitados pelo teste Q, com nível de significância $p \leq 0,05$.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas e ecotoxicológicas realizadas nos efluentes após a eletroflotação. Resultados marcados como excluídos não compuseram a média, pois foram rejeitados pelo teste Q (nível de significância $p \leq 0,05$).

Ensaio	Parâmetros operacionais				Resultados obtidos após a eletroflotação						
	pH ₀	I (A)	t (min.)	U (V)	DQO (mg.L ⁻¹)	O.G.T (mg.L ⁻¹)	Fósforo (mg.L ⁻¹)	Tensoativos (mg.L ⁻¹)	pH	Alumínio (mg.L ⁻¹)	EC (FT)
1	1,0	2	10	1,2	9000	27	24,4	5,3	2,28	192,8	512
					8300	14 (excluído)	25,2	7,8	2,42	195,3	512
					6700	23	14,1	4,2	2,35	198,0	512
MÉDIA					8000	25	21,2	5,8	2,35	195,4	512
2	5,06	2	10	1,0	13300	1874	8,8	43,0	6,96	412,5	--
					15400	2055	7,6	51,0	7,20	445,7	--
					14560	1980	8,2	41,0	6,30	467,4	--
MÉDIA					14420	1970	8,2	45,0	6,82	441,9	--
3	1,07	6	10	2,2	10650	9	3,9 (excluído)	3,5	4,53	310,8	256
					8650	5	3,5	2,5	4,84	270,1	256
					8799	26	3,5	3,3	3,98	289,1	256
MÉDIA					9366	13,3	3,5	3,1	4,45	290,0	256
4	5,10	6	10	1,6	30200	8253	17,6	137,0	7,57	242	--
					37200	13167	18,0	188,0	7,52	251	--
					29300	6028	15,0	204,0	7,71	344,9	--
MÉDIA					32233	9149	16,9	176,3	7,6	279,3	--
5	1,1	2	20	1,6	10600	13	11,8	2,6	3,63	310,1	256
					7900	11	10,9	3,9	3,81	318,0	256
					9200	26	12,2	2,8	3,71	338,6	256
MÉDIA					9233	17	11,6	3,1	3,72	322,2	256

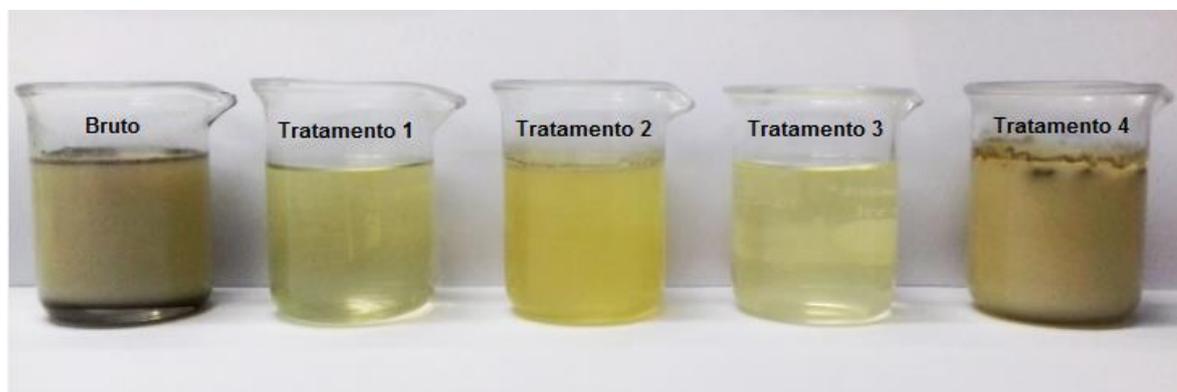
Continua...

Continuação...

Ensaio	Parâmetros operacionais				Resultados obtidos após a eletroflotação						
	pH ₀	I (A)	t (min.)	U (V)	DQO (mg.L ⁻¹)	O.G.T (mg.L ⁻¹)	Fósforo (mg.L ⁻¹)	Tensoativos (mg.L ⁻¹)	pH	Alumínio (mg.L ⁻¹)	EC (FT)
6	5,06	2	20	1,6	39600	10500	25,0	288,0	7,48	335,9	--
					39800	7893	24,0	270,0	6,85	350,2	--
					41800	9745	23,0	282,0	7,61	164,9	--
MÉDIA					40400	9379	24,0	280,0	7,31	283,7	--
7	1,15	6	20	1,6	8100	15	12,8	2,16	4,12	724,3	1024
					9550	44	10,3	2,16	4,21	699,2	1024
					8750	40	11,5	2,96 (excluído)	4,92	702,0	1024
MÉDIA					8800	33	11,5	2,16	4,42	708,5	1024
8	5,03	6	20	1,8	11900	4307	2,9	19,8	7,99	501,7	--
					11900	2034	2,2	33,3	8,03	424,6	--
					17500 (excluído)	2111	2,4	30,0	8,14	438,0	--
MÉDIA					11900	2817	2,5	27,7	8,05	454,8	--
9	3,0	4	15	1,5	8720	13	2,8	3,3	4,69	209,0	512
					6450	10	15,3 (excluído)	3,8	5,21	194,4	512
					8300	15	3,1	2,9	4,56	198,2	512
MÉDIA					7823	12,7	2,9	3,3	4,82	200,5	512

Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas imagens do efluente tratado, após cada ensaio de eletroflotação.

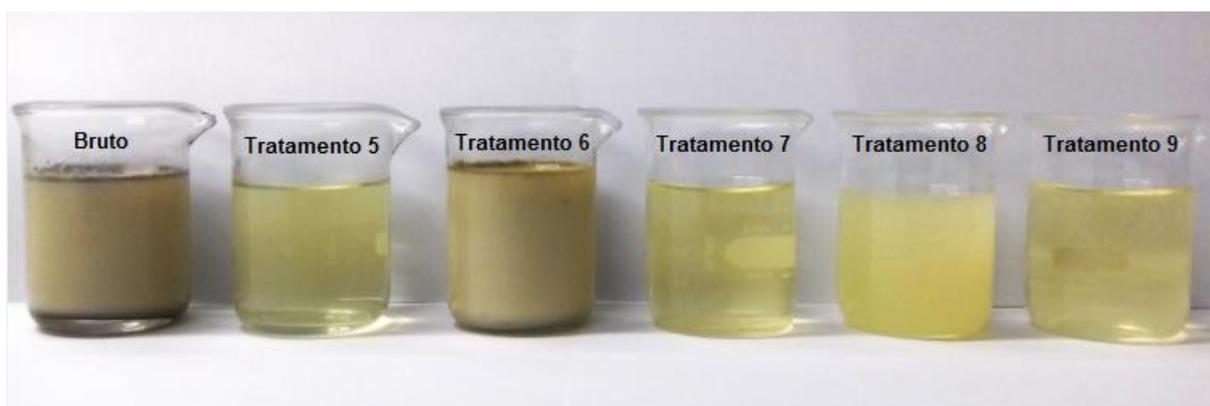
Figura 18 - Efluente bruto, seguido dos efluentes provenientes dos tratamentos 1, 2, 3 e 4.



Fonte: a autora.

Os efluentes provenientes dos tratamentos 1 e 3 apresentaram características visuais bem diferentes daquelas do efluente bruto, enquanto o tratamento 4 originou um efluente com, basicamente, a mesma aparência do efluente bruto. O tratamento 2, apesar de não originar um resultado tão clarificado quanto os tratamentos 1 e 3, melhorou o aspecto do efluente.

Figura 19 - Efluente bruto, seguido dos efluentes provenientes dos tratamentos 5, 6, 7, 8 e 9.



Fonte: a autora.

Os efluentes provenientes dos tratamentos 5, 7 e 9 também apresentaram características visuais bem diferentes daquelas do efluente bruto, assim como os tratamentos 1 e 3. Todos estes têm em comum o pH inicial do meio reacional igual ou inferior a 3,0. Já o tratamento 6 não provocou alteração visível da qualidade do

efluente bruto. O tratamento 8, assim como tratamento 2, melhorou o aspecto do efluente, apesar da turbidez.

4.2.1 Remoção de DQO

Na Tabela 4 são apresentadas as DQO médias obtidas para cada tratamento e os respectivos percentuais médios de remoção calculados, tendo em vista que a DQO medida no efluente bruto foi 55.000 mgO₂.L⁻¹.

Tabela 4 - Concentrações médias de DQO dos efluentes tratados e percentuais de remoção.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	DQO média após a eletrólise (mgO ₂ .L ⁻¹)	Percentual médio de remoção (%)
1	1,0	2	10	8000	85,5
2	5,06	2	10	14420	73,8
3	1,07	6	10	9366	83,0
4	5,1	6	10	32233	41,4
5	1,1	2	20	9233	83,2
6	5,06	2	20	40400	26,5
7	1,15	6	20	8800	84,0
8	5,03	6	20	11900	78,4
9	3,0	4	15	7823	85,8

A análise de variância (ANOVA) dos resultados, cujo resumo é apresentado na Tabela 5, mostrou que existe pelo menos uma diferença significativa entre as médias apresentadas na Tabela 4, ao nível de significância de $p \leq 0,05$.

Tabela 5 - Resumo da ANOVA dos resultados de DQO, ao nível de significância $p \leq 0,05$.

Fonte da variação	SQ	GI	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,44E+09	8	429394225,8	131,5669	9,40713E-14	2,547955358
Dentro dos grupos	55482801	17	3263694,157			
Total	3,49E+09	25				

SQ - Soma de Quadrados; gi - graus de liberdade; QM - quadrado médio.

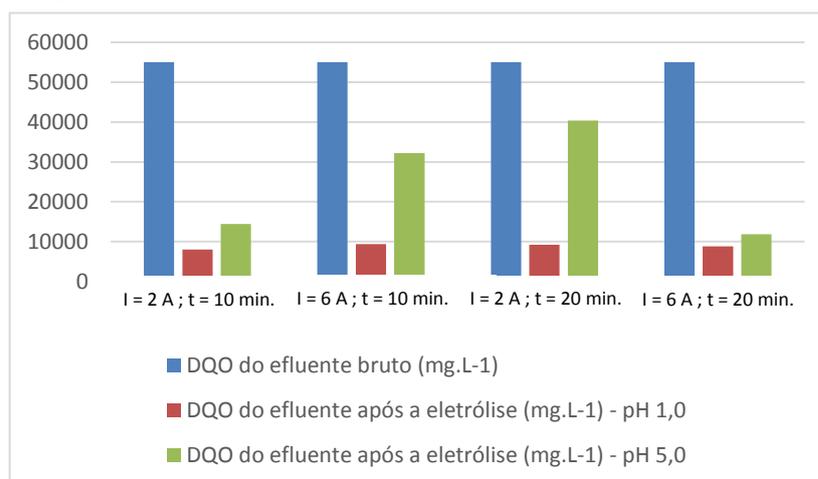
Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey, cujo resultado é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Teste de Tukey para as concentrações médias de DQO após a eletroflotação.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min)	DQO média após a eletrólise (mgO ₂ .L ⁻¹)	Grupo Tukey
9	3,0	4	15	7823	a
1	1,0	2	10	8000	a
7	1,15	6	20	8800	a
5	1,1	2	20	9233	a b
3	1,07	6	10	9366	a b
8	5,03	6	20	11900	a b
2	5,06	2	10	14420	b
4	5,1	6	10	32233	c
6	5,06	2	20	40400	d

Ensaio representados pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância $p \leq 0,05$. Tratamentos apresentados em ordem do mais eficiente para o menos eficiente, em termos de remoção de DQO.

O percentual de remoção de DQO do efluente variou entre 26,5 % e 85,8 %, sendo os maiores valores encontrados para os ensaios realizados com pH iniciais iguais a 1,0 e 3,0. Todos os ensaios realizados com pH igual a 5,0 apresentaram percentuais de remoção de DQO inferiores aos demais. O gráfico apresentado na Figura 20 reforça essa observação.

Figura 20 - DQO dos efluentes bruto e tratados em função do pH.

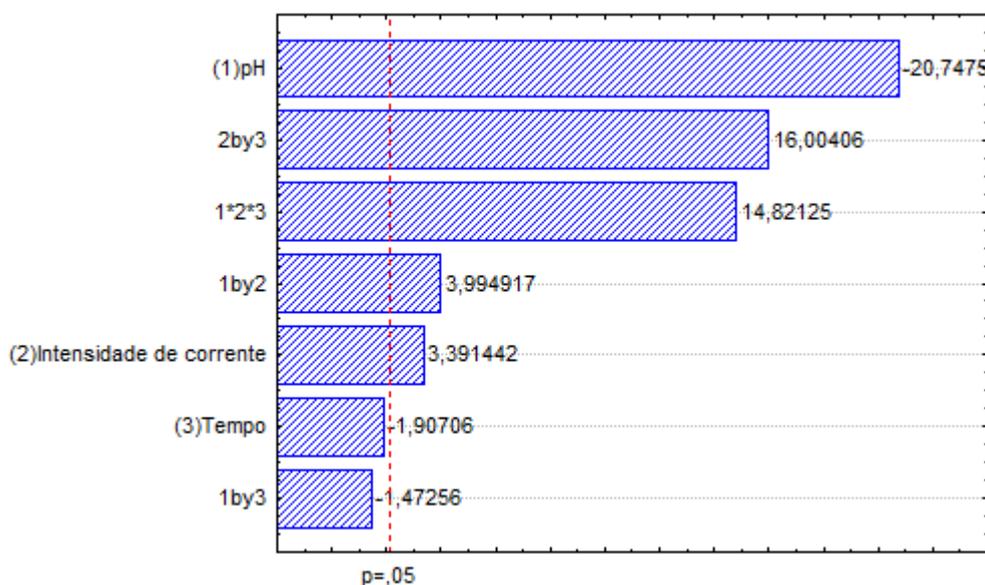
Não há, na Resolução CONAMA N° 430/2011 ou na Lei N° 14.675/2009, valor máximo permitido para a DQO. Entretanto, apesar dos altos percentuais de remoção encontrados, o efluente após a eletrólise ainda apresentou elevadas concentrações

desse parâmetro. Sendo assim, é de bom senso que este efluente não seja lançado em corpo receptor sem tratamento complementar.

Conforme a Figura 21, a variável que exerceu maior influência sobre o percentual de remoção de DQO foi o pH, seguido da interação entre a intensidade de corrente e o tempo (2by3) e da interação entre as três variáveis independentes (1*2*3). O tempo de reação, analisado isoladamente, não exerceu influência sobre a variável resposta. A análise foi realizada com nível de significância $p \leq 0,05$.

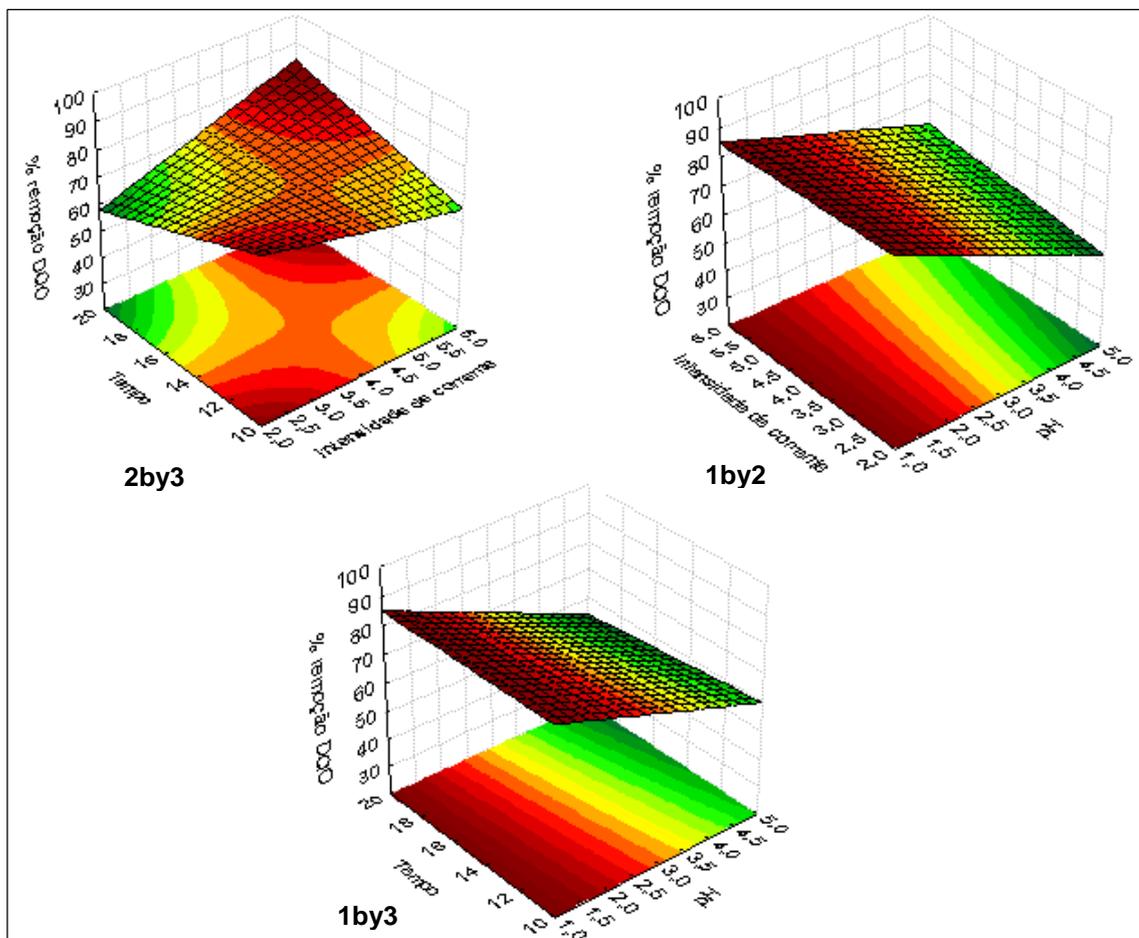
Valores negativos indicam uma relação inversamente proporcional; quanto menor o valor do pH, maior é o percentual de remoção de DQO, por exemplo.

Figura 21 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de DQO.



As superfícies de resposta, apresentadas na Figura 22, mostram que os maiores percentuais de remoção de DQO foram obtidos em sistemas reacionais com baixos valores de pH (iguais ou inferiores a 3,0), sendo este o parâmetro que exerceu maior influência sobre os resultados.

Figura 22 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução de DQO.



Elevados percentuais de remoção também foram obtidos em sistemas que operaram com baixas intensidades de corrente durante curtos períodos de tempo (2 A e 10 minutos, por exemplo), assim como em sistemas que operaram com elevadas intensidades de corrente, por períodos de tempo maiores (6 A e 20 minutos, por exemplo). A interação pH versus tempo (1by3) não apresentou efeito significativo sobre a remoção de DQO.

4.2.2 Remoção de óleos e graxas totais

Assim como ocorreu com o percentual de remoção de DQO, os ensaios realizados com pH inicial igual a 1,0 e 3,0 apresentaram os maiores percentuais de remoção de óleos e graxas. Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações médias de óleos e graxas totais (O.G.T) obtidas para cada tratamento e os respectivos

percentuais médios de remoção, tendo em vista que a concentração deste poluente medida no efluente bruto foi 10.228 mg.L⁻¹.

Tabela 7 - Concentrações médias de óleos e graxas totais nos efluentes tratados e percentuais de remoção.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de O.G.T após a eletrólise (mg.L ⁻¹)	Percentual médio de remoção (%)
1	1,0	2	10	25	99,8
2	5,06	2	10	1970	80,7
3	1,07	6	10	13,3	99,9
4	5,1	6	10	9149	10,5
5	1,1	2	20	17	99,8
6	5,06	2	20	9379	8,3
7	1,15	6	20	33	99,7
8	5,03	6	20	2817	72,5
9	3,0	4	15	12,7	99,9

A análise de variância dos resultados, cujo resumo é apresentado na Tabela 8, mostrou que existe pelo menos uma diferença significativa entre as concentrações médias apresentadas na Tabela 7, ao nível de significância de $p \leq 0,05$.

Tabela 8 - Resumo da ANOVA dos resultados de óleos e graxas totais, ao nível de significância $p \leq 0,05$.

Fonte da variação	SQ	GI	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,61E+08	8	45104273,4	22,79644	1,22982E-07	2,547955
Dentro dos grupos	33635635	17	1978566,745			
Total	3,94E+08	25				

Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey, cujo resultado é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Teste de Tukey para as concentrações médias de óleos e graxas totais após a eletroflotação.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de O.G.T (mg.L ⁻¹)	Grupo Tukey
9	3,0	4	15	12,7	a
3	1,07	6	10	13,3	a
5	1,1	2	20	17	a
1	1,0	2	10	25	a
7	1,15	6	20	33	a
2	5,06	2	10	1970	a
8	5,03	6	20	2817	a
4	5,1	6	10	9149	b
6	5,06	2	20	9379	b

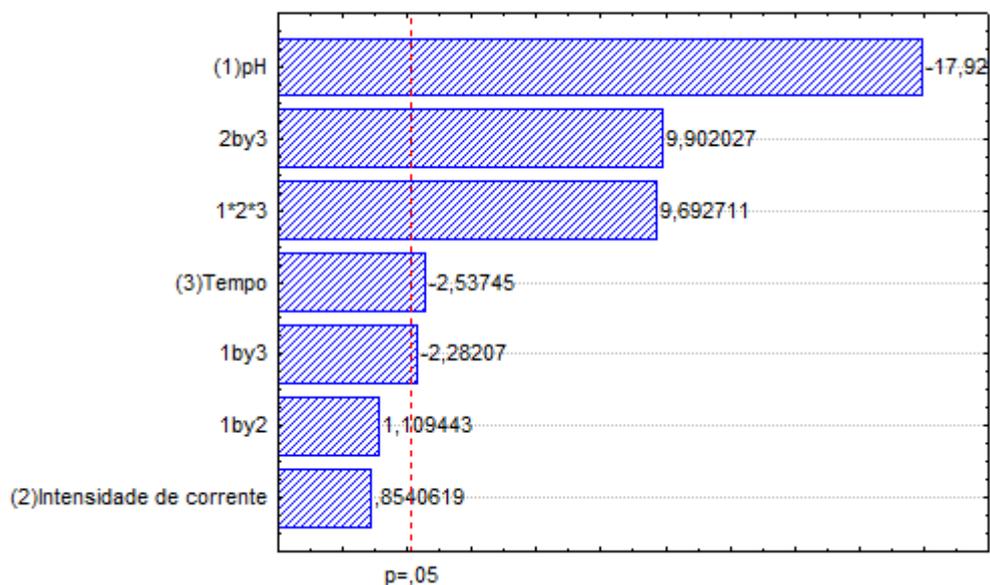
Ensaio representados pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância $p \leq 0,05$. Tratamentos apresentados em ordem do mais eficiente para o menos eficiente, em termos de remoção de óleos e graxas.

Apesar de não apresentarem diferenças significativas segundo a estatística, os resultados dos tratamentos 2 e 8 diferem consideravelmente dos resultados dos tratamentos 9, 3, 5, 1 e 7, quando considerado o que dispõe a Resolução CONAMA Nº 430/2011. Segundo esta, a concentração máxima permitida de óleos e graxas minerais em efluentes lançados ao corpo receptor é 20 mg.L⁻¹. Considerando que grande parte da composição do fluido de corte são óleos minerais, os tratamentos 3, 5 e 9 apresentaram-se como adequados para reduzir a concentração deste poluente até valores inferiores àquele permitido pela resolução. Os resultados dos tratamentos 1 e 7 ficaram próximos do valor máximo permitido pela legislação, diferentemente dos resultados dos tratamentos 2 e 8.

A Lei Nº 14675/2009, que institui o Código Estadual do Meio Ambiente, estabelece valor máximo permitido de 30 mg.L⁻¹ apenas para os óleos vegetais e gorduras animais, sem mencionar limites para os óleos minerais.

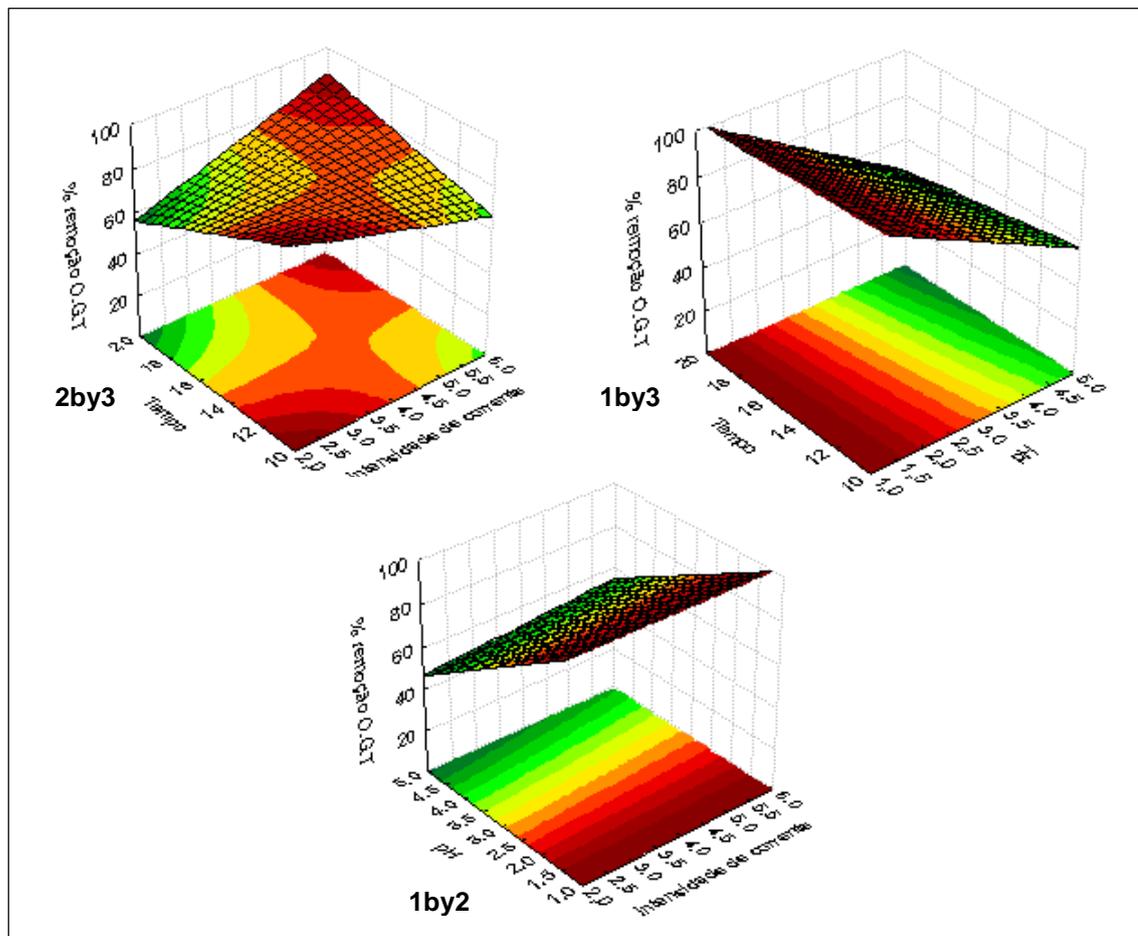
Conforme a Figura 23, a variável que exerceu maior influência sobre o percentual de remoção de óleos e graxas foi o pH, seguido da interação entre e a intensidade de corrente e o tempo (2by3) e da interação entre as três variáveis independentes (1*2*3), conforme ocorreu para o percentual de remoção de DQO. A intensidade de corrente, analisada isoladamente, não exerceu influência sobre a variável resposta. A análise foi realizada com nível de significância $p \leq 0,05$.

Figura 23 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de óleos e graxas.



As superfícies de resposta, apresentadas na Figura 24, mostram que os maiores percentuais de remoção de óleos e graxas foram obtidos em sistemas reacionais com baixos valores de pH (iguais ou inferiores a 3,0), sendo este o parâmetro que exerceu maior influência sobre os resultados.

Figura 24 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de óleos e graxas.



Elevados percentuais de remoção também foram obtidos em sistemas que operaram com baixas intensidades de corrente durante curtos períodos de tempo (2 A e 10 minutos, por exemplo), assim como em sistemas que operaram com elevadas intensidades de corrente, por períodos de tempo maiores (6 A e 20 minutos, por exemplo). A interação entre pH e intensidade de corrente (1by2) não apresentou efeito significativo sobre a remoção de óleos e graxas.

4.2.3 Remoção de fósforo total

Na Tabela 10 são apresentadas as concentrações médias de fósforo total obtidas para cada tratamento e os respectivos percentuais médios de remoção, tendo em vista que a concentração deste poluente medida no efluente bruto foi 176 mg.L⁻¹.

Tabela 10 - Concentrações médias de fósforo total nos efluentes tratados e percentuais de remoção.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de	
				fósforo total após a eletrólise (mg.L ⁻¹)	Percentual médio de remoção (%)
1	1,0	2	10	21,2	88,0
2	5,06	2	10	8,2	95,3
3	1,07	6	10	3,5	98,0
4	5,1	6	10	16,9	90,4
5	1,1	2	20	11,6	93,4
6	5,06	2	20	24,0	86,4
7	1,15	6	20	11,5	93,5
8	5,03	6	20	2,5	98,6
9	3,0	4	15	2,9	98,4

A análise de variância dos resultados, cujo resumo é apresentado na Tabela 11, mostrou que existe pelo menos uma diferença significativa entre as concentrações médias apresentadas na Tabela 10, ao nível de significância de $p \leq 0,05$.

Tabela 11 - Resumo da ANOVA dos resultados de fósforo total, ao nível de significância $p \leq 0,05$.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1383,132	8	172,8915	31,07886	2,49689E-08	2,591096
Dentro dos grupos	89,00792	16	5,562995			
Total	1472,14	24				

Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey, cujo resultado é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Teste de Tukey para as concentrações médias de fósforo total após a eletroflotação.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de fósforo total (mg.L ⁻¹)	Grupo Tukey		
8	5,03	6	20	2,5	a		
9	3,0	4	15	2,9	a		
3	1,07	6	10	3,5	a		
2	5,06	2	10	8,2	a	b	
7	1,15	6	20	11,5	b	c	
5	1,1	2	20	11,6	b	c	
4	5,1	6	10	16,9		c	d
1	1,0	2	10	21,2			d e
6	5,06	2	20	24,0			e

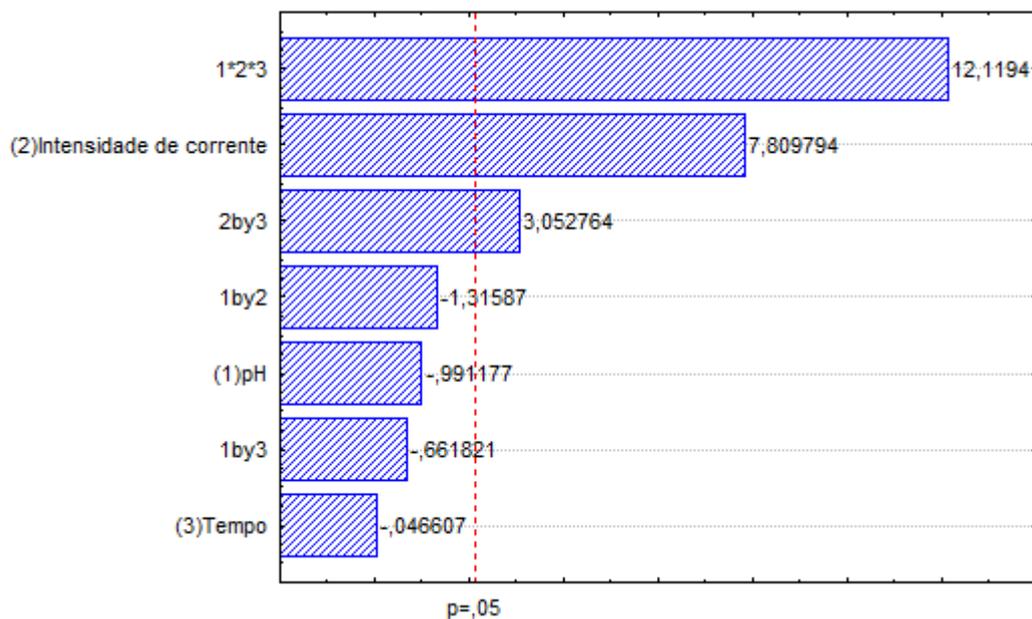
Ensaios representados pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância $p \leq 0,05$. Tratamentos apresentados em ordem do mais eficiente para o menos eficiente, em termos de remoção de fósforo total.

Segundo a Lei Nº 14.675/2009, a concentração máxima permitida de fósforo total em efluentes lançados em lagoas, lagunas e estuários é 4 mg.L⁻¹ ou 75% de remoção em comparação ao efluente bruto. Todos os tratamentos obtiveram percentual de remoção de fósforo superior a 75 % e, por essa razão, apresentaram-se como adequados para reduzir a concentração deste contaminante de acordo com o que estabelece a legislação.

Para lançamento de efluentes em ambientes lóticos, não há valor máximo permitido previsto, inclusive na Resolução CONAMA Nº 430/2011, que também não apresenta valor máximo permitido de fósforo total para lançamento em ambientes lênticos.

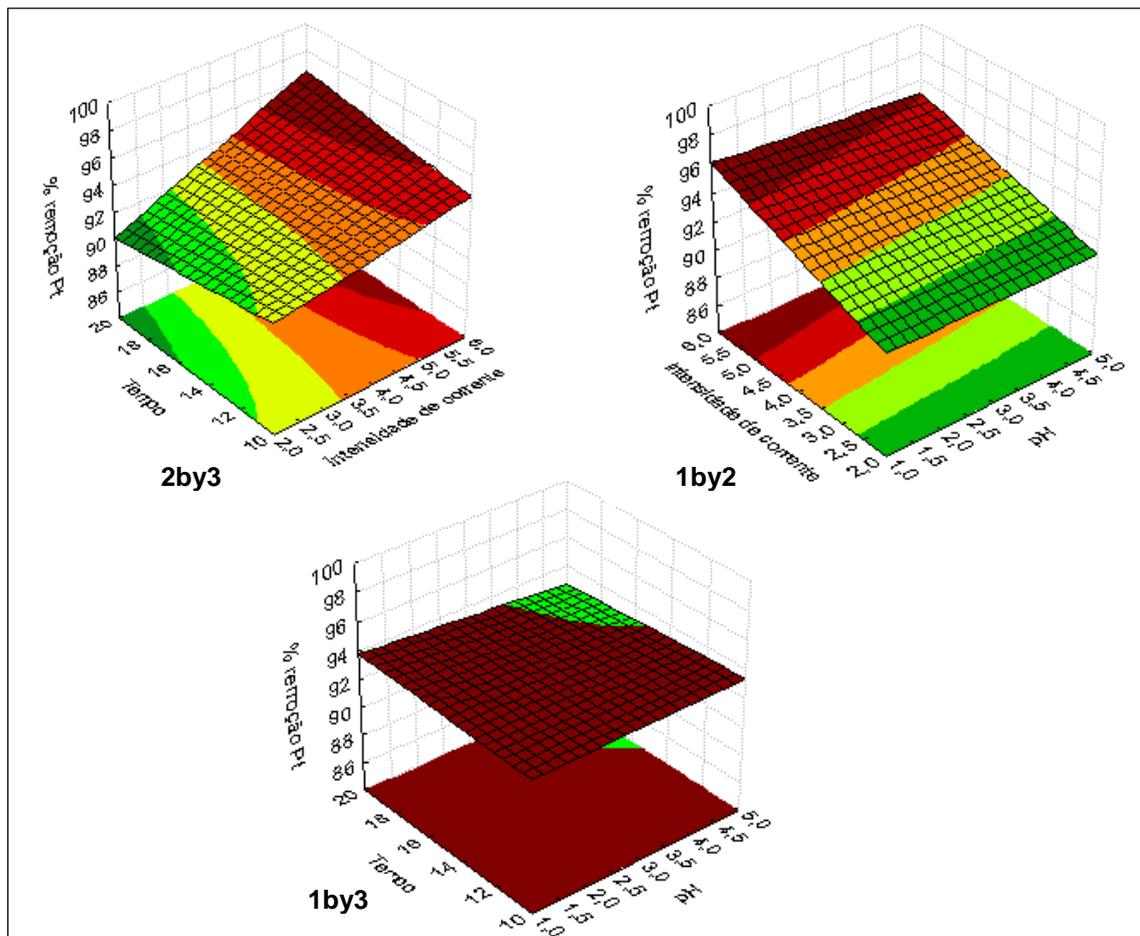
Conforme a Figura 25, a interação entre todas as variáveis (1*2*3) apresentou efeito significativo sobre os percentuais de remoção de fósforo total, assim como a intensidade de corrente e a interação entre as variáveis intensidade de corrente e tempo (2by3). O pH e o tempo de reação, quando analisados isoladamente, não exerceram influência significativa sobre a variável resposta. A análise foi realizada com nível de significância $p \leq 0,05$.

Figura 25 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de fósforo total.



As superfícies de resposta, apresentadas na Figura 26, mostram que os maiores percentuais de remoção de fósforo total foram obtidos em sistemas que operaram com maiores intensidades de corrente (superiores a 3,5 A), sendo esta a variável que exerceu maior influência sobre os resultados de fósforo total.

Figura 26 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de fósforo.



A partir de 4,5 A, o aumento do tempo de reação teve uma pequena influência positiva sobre o percentual de remoção de fósforo. O pH, dessa vez, não apresentou influência significativa sobre os resultados. As interações pH *versus* intensidade de corrente (1by2) e pH *versus* tempo de reação (1by3) não apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta, segundo o gráfico de Pareto apresentado.

4.2.4 Remoção de tensoativos aniônicos

Na Tabela 13 são apresentadas as concentrações médias de tensoativos aniônicos obtidas para cada tratamento e os respectivos percentuais médios de remoção, tendo em vista que a concentração deste poluente medida no efluente bruto foi 864 mg.L⁻¹.

Tabela 13 - Concentrações médias de tensoativos nos efluentes tratados e percentuais de remoção.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de tensoativos aniônicos após a eletrólise (mg.L ⁻¹)	Percentual médio de remoção (%)
1	1,0	2	10	5,8	99,3
2	5,06	2	10	45,0	94,8
3	1,07	6	10	3,1	99,6
4	5,1	6	10	176,3	79,6
5	1,1	2	20	3,1	99,6
6	5,06	2	20	280,0	67,6
7	1,15	6	20	2,16	99,8
8	5,03	6	20	27,7	96,8
9	3,0	4	15	3,3	99,6

A análise de variância dos resultados, cujo resumo é apresentado na Tabela 14, mostrou que existe pelo menos uma diferença significativa entre as concentrações médias apresentadas na Tabela 13, ao nível de significância de $p \leq 0,05$.

Tabela 14 - Resumo da ANOVA dos resultados de tensoativos aniônicos, ao nível de significância $p \leq 0,05$.

Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	233949	8	29243,62	178,797	7,27E-15	2,547955
Dentro dos grupos	2780,48	17	163,5576			
Total	236729,4	25				

Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey, cujo resultado é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Teste de Tukey para as concentrações médias de tensoativos após a eletroflotação.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de tensoativos aniônicos (mg.L ⁻¹)	Grupo Tukey
7	1,15	6	20	2,2	a
3	1,07	6	10	3,1	a
5	1,1	2	20	3,1	a
9	3,0	4	15	3,3	a
1	1,0	2	10	5,8	a
8	5,03	6	20	27,7	a b
2	5,06	2	10	45,0	b
4	5,1	6	10	176,3	c
6	5,06	2	20	280,0	d

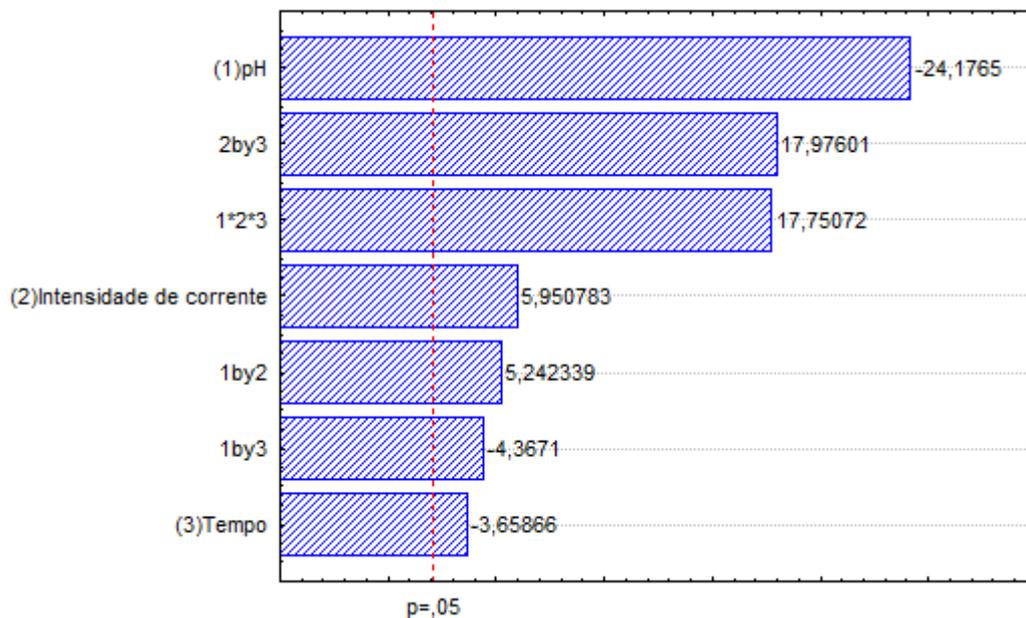
Ensaios representados pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância $p \leq 0,05$. Tratamentos apresentados em ordem do mais eficiente para o menos eficiente, em termos de remoção de tensoativos aniônicos.

Segundo a Lei Nº 14.675/2009, a concentração máxima permitida de tensoativos aniônicos (substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno) em efluentes lançados em corpos hídricos receptores é 2 mg.L⁻¹. Nesse caso, o efluente tratado pela eletroflotação, nas condições operacionais estudadas nesse trabalho, necessita de tratamento complementar ou ajustes no processo de eletroflotação para atendimento da legislação, mesmo com percentuais de remoção elevados.

A Resolução CONAMA Nº 430/2011 não estabelece valor máximo permitido para a concentração de tensoativos aniônicos em efluentes lançados em corpos receptores.

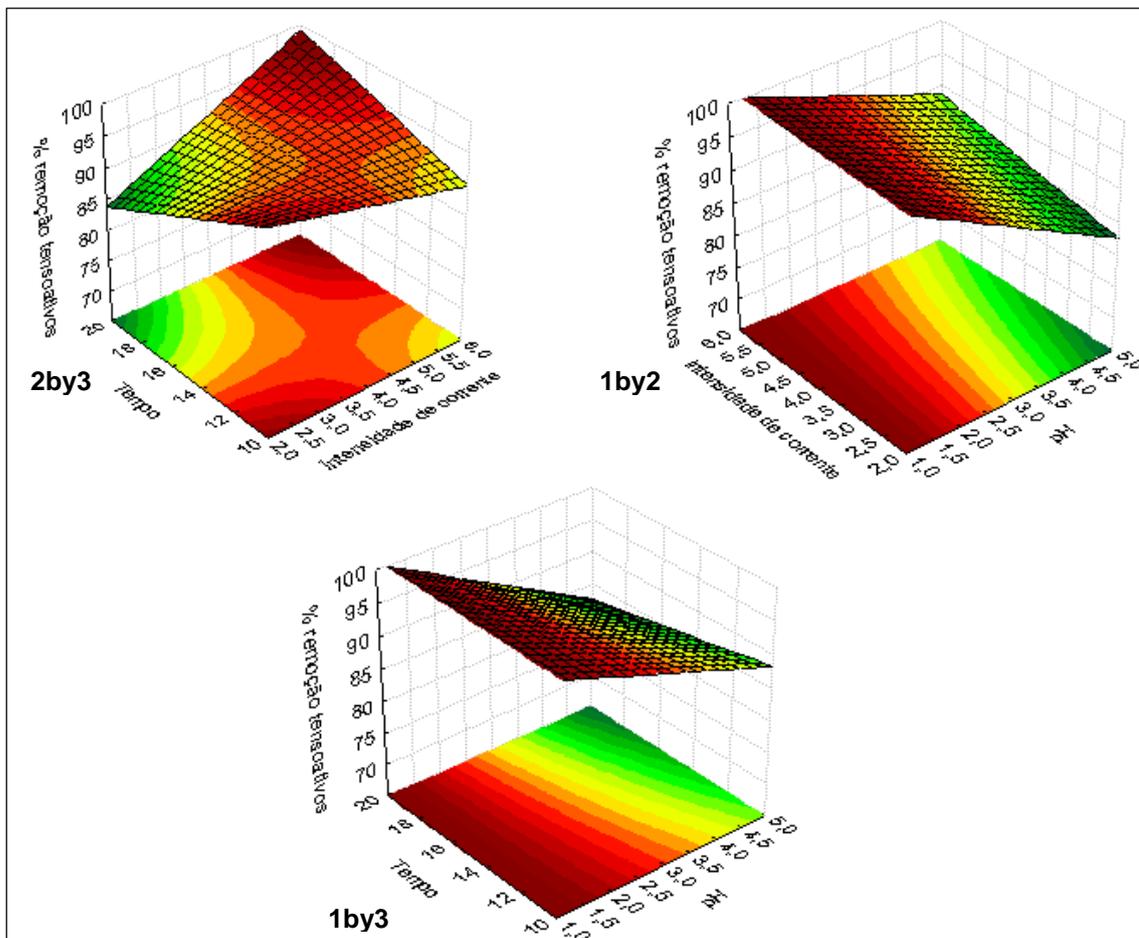
Conforme a Figura 27, todas as variáveis independentes e suas interações apresentaram influência significativa sobre o percentual de remoção de tensoativos aniônicos. Entretanto, o pH, a interação entre a intensidade de corrente e o tempo de reação (2by3) e a interação entre todas as variáveis (1*2*3) foram os parâmetros que mais exerceram efeito sobre a concentração de tensoativos, com nível de significância $p \leq 0,05$.

Figura 27 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de tensoativos aniônicos.



As superfícies de resposta, apresentadas na Figura 28, mostram que os maiores percentuais de remoção de tensoativos foram obtidos em sistemas reacionais com baixos valores de pH (iguais ou inferiores a 3,0), sendo este o parâmetro que exerceu maior influência sobre os resultados.

Figura 28 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para redução da concentração de tensoativos.



Elevados percentuais de remoção também foram obtidos em sistemas que operaram com baixas intensidades de corrente durante curtos períodos de tempo (2 A e 10 minutos, por exemplo), assim como em sistemas que operaram com elevadas intensidades de corrente durante períodos de tempo maiores (6 A e 20 minutos, por exemplo). Esse fenômeno pode ser observado em meios reacionais cujo pH inicial foi superior a 3,0.

4.2.5 Residual de alumínio total

O princípio de funcionamento de um processo de eletroflotação é a liberação dos íons metálicos que compõem o ânodo (eletrodo de sacrifício) para o meio reacional. A partir daí, em contato com a água, os íons se hidrolisam e formam espécies químicas que atuam como agentes coagulantes. Sendo assim, o efluente

tratado pela eletroflotação pode apresentar pequenas ou até grandes concentrações do metal que compõe os eletrodos (FERREIRA, 2014).

Na Tabela 16 são apresentadas as concentrações médias de alumínio total medidas nos efluentes tratados pela eletroflotação e os percentuais de acréscimo desse metal ao efluente. No efluente bruto, a concentração medida de alumínio total foi 8,1 mg.L⁻¹.

Tabela 16 - Concentrações médias de alumínio total nos efluentes tratados e percentuais de acréscimo no efluente.

Ensaio	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de	Percentual médio de
				alumínio total após a eletrólise (mg.L ⁻¹)	
1	1,0	2	10	195,4	2312
2	5,06	2	10	441,9	5355
3	1,07	6	10	290,0	3480
4	5,1	6	10	279,3	3348
5	1,1	2	20	322,2	3878
6	5,06	2	20	283,7	3402
7	1,15	6	20	708,5	8647
8	5,03	6	20	454,8	5515
9	3,0	4	15	200,5	2375

A análise de variância (ANOVA) dos resultados, cujo resumo é apresentado na Tabela 17, mostrou que existe pelo menos uma diferença significativa entre as concentrações médias apresentadas na Tabela 16, ao nível de significância de $p \leq 0,05$.

Tabela 17 - Resumo da ANOVA dos resultados de alumínio total, ao nível de significância $p \leq 0,05$.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	623654,1	8	77956,76	40,73102	5,62E-10	2,510158
Dentro dos grupos	34450,94	18	1913,941			
Total	658105	26				

Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey, cujo resultado é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 - Teste de Tukey para as concentrações médias de alumínio total após a eletroflotação.

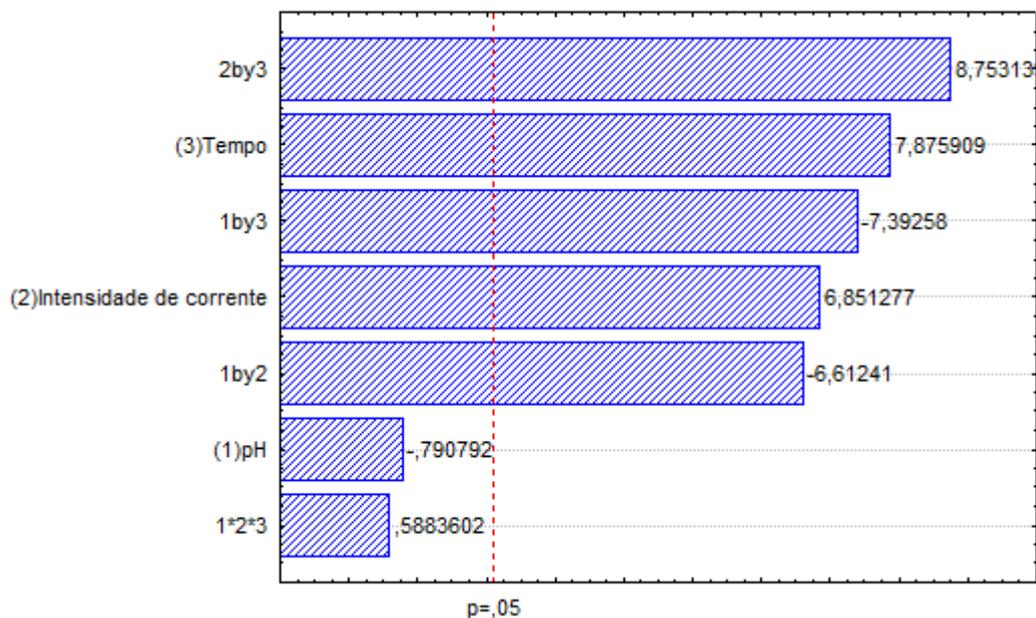
Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Concentração média de alumínio total (mg.L ⁻¹)	Grupo Tukey	
1	1,0	2	10	195,4	a	
9	3,0	4	15	200,5	a	b
4	5,1	6	10	279,3	a	b
6	5,06	2	20	283,7	a	b
3	1,07	6	10	290,0	a	b
5	1,1	2	20	322,2		b c
2	5,06	2	10	441,9		c d
8	5,03	6	20	454,8		d
7	1,15	6	20	708,5		e

Ensaio representados pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância $p \leq 0,05$. Tratamentos apresentados em ordem da resposta menos concentrada em alumínio para a mais concentrada.

A Resolução CONAMA Nº 430/2011, assim como a Lei Nº 14675/2009, não estabelece um valor máximo permitido para a concentração de alumínio total em efluentes tratados. Entretanto, assim como ocorreu para a DQO, não é de bom senso o lançamento de um efluente concentrado em alumínio no corpo receptor. Nesse caso, também é necessário tratamento complementar ao efluente para adequá-lo ao que estabelecem as legislações ambientais vigentes. Segundo Queiroz *et al.* (2016), uma boa alternativa para esse problema é a precipitação química do alumínio com hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, um sal com alta disponibilidade no mercado e baixo custo.

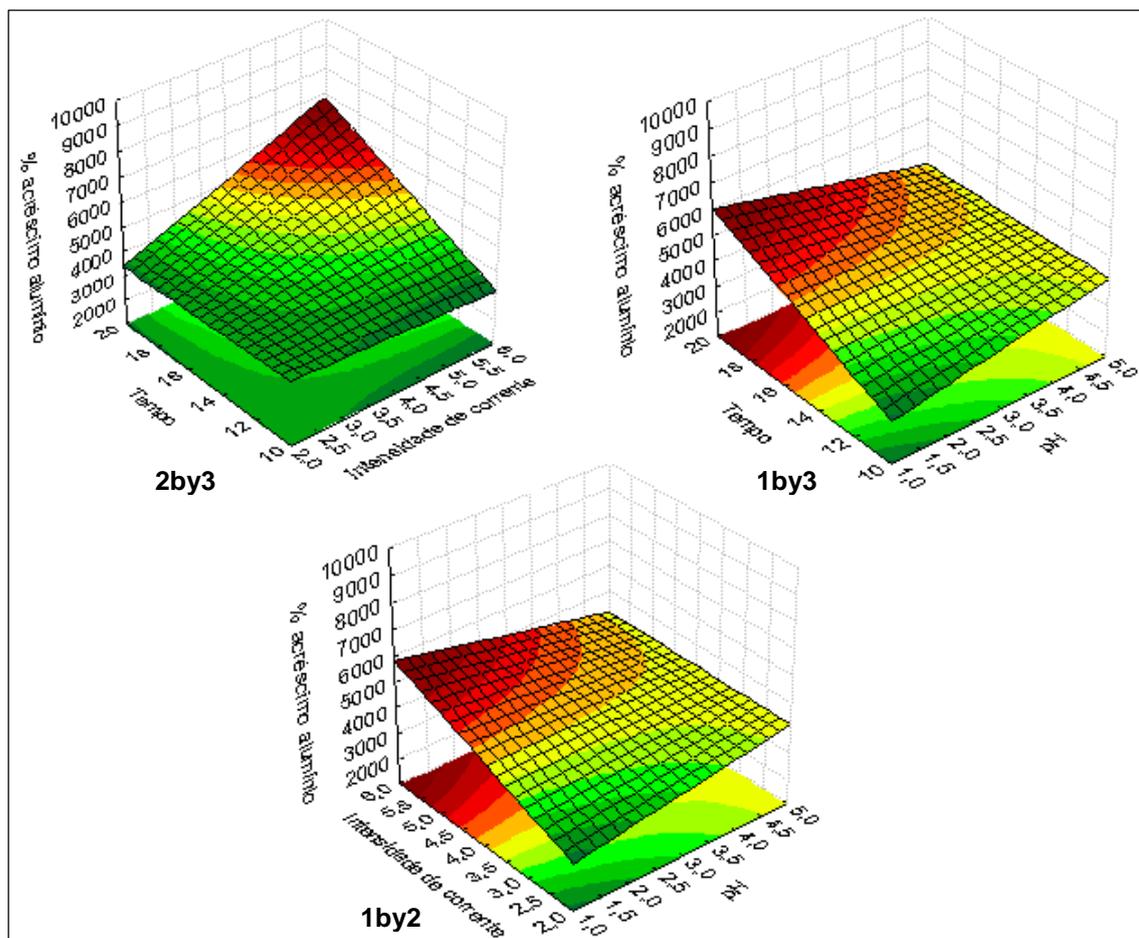
Conforme a Figura 29, todas as variáveis independentes e suas interações exerceram efeito significativo ($p \leq 0,05$) sobre o percentual de acréscimo de alumínio ao efluente, com exceção do pH e da interação entre todas as variáveis ($1*2*3$). O tempo apresentou-se como a variável isolada que exerceu maior efeito sobre os resultados.

Figura 29 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o percentual de remoção de alumínio total.



As superfícies de resposta, apresentadas na Figura 30, mostram que os maiores percentuais de acréscimo de alumínio ao efluente foram obtidos nos tratamentos com maiores intensidades de corrente e tempos de reação e menores valores de pH.

Figura 30 - Superfícies de resposta dos dados experimentais para o incremento de alumínio ao efluente.



4.2.6 Remoção de ecotoxicidade

Os ensaios para avaliar a ecotoxicidade aguda dos efluentes tratados pela eletroflotação foram realizados apenas para os cinco tratamentos que apresentaram os maiores percentuais de remoção de poluentes, ou seja, para os tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9 – que possuem em comum o pH inicial do meio reacional inferior ou igual 3,0.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados ecotoxicológicos obtidos para os tratamentos já mencionados e os respectivos percentuais de redução do fator de toxicidade (FT), tendo em vista que o valor obtido para o efluente bruto foi 1.048.000.

Tabela 19 - Resultados das análises de ecotoxicidade aguda nos tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9 e percentuais de redução do fator de toxicidade (FT).

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	Ecotoxicidade -	
				FT para o organismo- teste <i>Daphnia magna</i>	Percentual médio de redução do FT (%)
1	1,0	2	10	512	99,95
3	1,07	6	10	256	99,98
5	1,1	2	20	256	99,98
7	1,15	6	20	1024	99,90
9	3,0	4	15	512	99,95

A ecotoxicidade foi reduzida significativamente em todos os efluentes tratados analisados. A menor redução foi observada para o tratamento 7. Neste ensaio, conforme já visto, também foi encontrada a maior concentração de alumínio residual.

A Fundação do Meio Ambiente (FATMA), órgão ambiental do Estado de Santa Catarina, estabelece os limites máximos de ecotoxicidade aguda para efluentes de diferentes origens, por meio da Portaria Nº 017/2002. Para a indústria metalmeccânica, o limite máximo de ecotoxicidade aguda para o organismo-teste *Daphnia magna* é 4 (FT = 4). A ecotoxicidade ainda encontrada nos efluentes tratados pode ser consequência das ainda elevadas concentrações de DQO, dos elevados residuais de alumínio total, da presença de espécies químicas não contempladas por este trabalho, assim como da interação entre todos estes poluentes.

A legislação federal dispõe sobre a ecotoxicidade em termos de Concentração de Efeito Não Observado (CENO), que diz respeito à ecotoxicidade crônica (não realizada neste trabalho) e de Concentração de Efluente no Corpo Receptor (CECR), definida como a razão entre a vazão do efluente e a vazão do efluente mais a vazão de referência do corpo receptor. Sendo assim, os resultados de ecotoxicidade obtidos neste trabalho não podem ser comparados com o que dispõe a Resolução CONAMA Nº 430/2011.

4.2.7 O pH após a eletrólise

Na Tabela 20 são apresentados os valores médios de pH medidos nos efluentes após a eletroflotação e os respectivos percentuais de aumento, em relação ao pH inicial do ensaio.

Tabela 20 - Valores de pH medidos nos efluentes após a eletroflotação e seus respectivos percentuais de aumento.

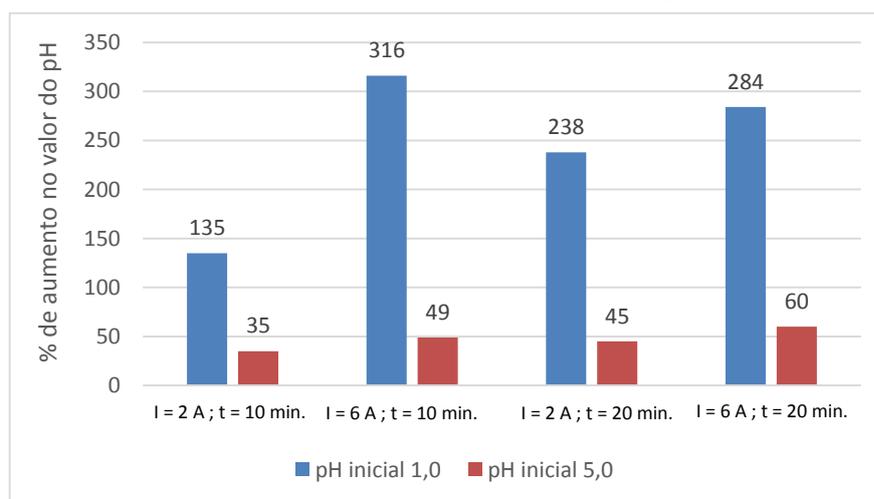
Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min.)	pH após a eletroflotação	Percentual médio de acréscimo (%)
1	1,0	2	10	2,35	135
2	5,06	2	10	6,82	35
3	1,07	6	10	4,45	316
4	5,1	6	10	7,60	49
5	1,1	2	20	3,72	238
6	5,06	2	20	7,31	45
7	1,15	6	20	4,42	284
8	5,03	6	20	8,05	60
9	3,0	4	15	4,82	61

Todas as condições operacionais avaliadas elevaram o pH do meio reacional. Esse fenômeno corrobora o que diz a literatura. Segundo Chen (2004) e Gobbi (2013), o pH tende a subir, principalmente em efluentes com pH inicial baixo, devido à formação de íons hidroxila (OH⁻).

Os maiores aumentos foram observados para os ensaios realizados com pH inicial igual 1,0. O gráfico apresentado na Figura 26 reforça essa observação.

Figura 31 - Comparação dos percentuais de aumento do valor do pH nos ensaios de eletroflotação.

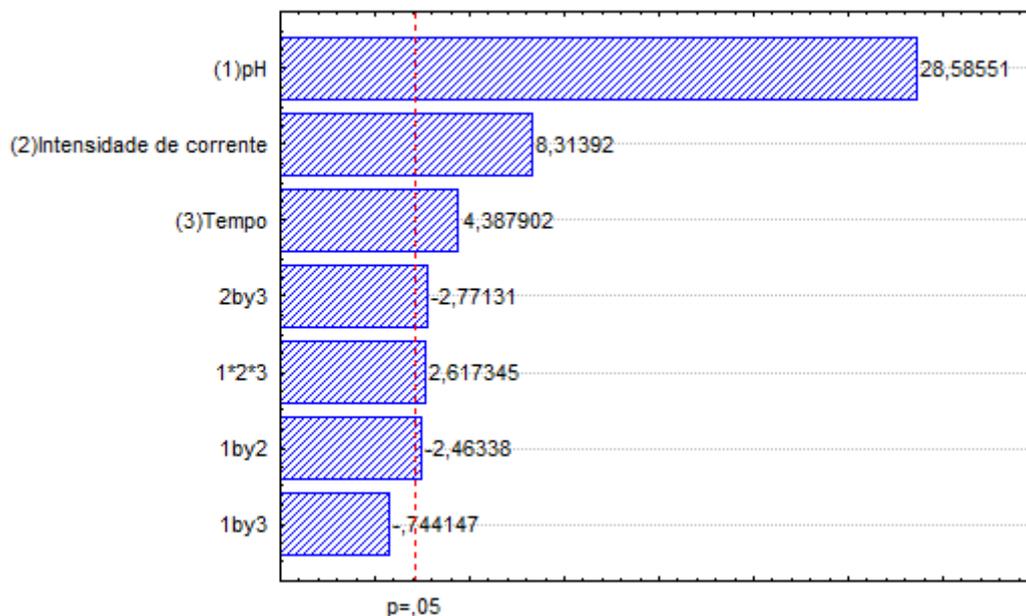
Maiores percentuais obtidos para os ensaios com pH inicial igual a 1,0 (barras azuis).



Por meio da observação dos dados da Tabela 20 e da Figura 31, é possível concluir que, no geral, tanto o pH inicial quanto a intensidade de corrente e o tempo

de reação influenciaram o valor do pH final. O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 32, confirma essa constatação.

Figura 32 - Efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre o pH dos efluentes após a eletroflotação.



A Resolução CONAMA Nº 430/2011 estabelece uma faixa de pH permitida para lançamento de efluentes: 5,0 e 9,0. Já a Lei Nº 14675/2009 é mais restritiva, estabelecendo a faixa permitida entre 6,0 e 9,0. Em ambos os casos, os efluentes gerados pelos tratamentos 2, 4, 6 e 8 atendem as legislações de lançamento vigentes para o pH. De qualquer forma, a correção do pH (aumento do valor, neste caso) pode ser realizada facilmente com solução de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio (nome popular barrilha - Na_2CO_3), por exemplo.

4.3 CÁLCULO DOS CUSTOS OPERACIONAIS

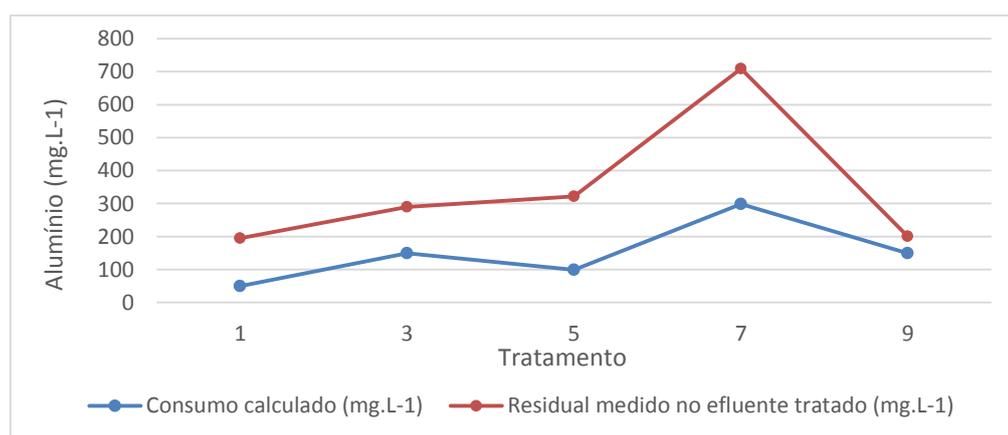
Conforme já mencionado, o custo operacional foi calculado para os cinco tratamentos que apresentaram os maiores percentuais de remoção de poluentes, ou seja, os tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9.

O custo operacional é formado pelos custos com o material dos eletrodos e pelo consumo de energia elétrica. Nos Quadros 9 e 10 são apresentados os resultados dos cálculos realizados.

Quadro 9 - Consumo dos eletrodos e de energia elétrica para os tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min)	U (V)	Consumo de eletrodos (mg.L ⁻¹)	Consumo de energia elétrica (kWh.m ⁻³)
1	1,0	2	10	1,2	49,7	0,1778
3	1,07	6	10	2,2	149,1	0,9778
5	1,1	2	20	1,6	99,4	0,4741
7	1,15	6	20	1,6	298,2	1,4222
9	3,0	4	15	1,5	149,1	0,6667

Dentre os tratamentos avaliados, o menor consumo de eletrodo ocorreu no tratamento 1, assim como o menor consumo de energia elétrica. O baixo consumo é consequência da baixa tensão e do pequeno tempo de reação, em comparação aos outros tratamentos. Os valores baixos de tensão ocorreram, provavelmente, devido a elevada condutividade elétrica do efluente (5,6 mS.cm⁻¹), quase quatro vezes superior àquela recomendada pela literatura (1,5 mS.cm⁻¹). Entretanto, o consumo dos eletrodos, calculado e apresentado no Quadro 11, é muito inferior ao residual de alumínio obtido nos efluentes após a eletroflotação, em todos os tratamentos, conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 - Comparativo entre os consumos de eletrodos calculados e o residual de alumínio total medidos.

Dessa forma, além da corrosão eletroquímica, outro processo corrosivo teve participação importante no fenômeno observado. Segundo Davis (1993), o alumínio sofre corrosão tanto em meio ácido quanto em meio básico. Ainda segundo o autor, em meios cujo pH é inferior a 4,0 ou superior a 9,0, ou em presença de íons cloreto, a camada de óxido que protege o alumínio contra a corrosão perde seu caráter

protetor, devido à alta solubilidade desse óxido em meios ácidos ou básicos, expondo o metal base e levando a processos de oxidação rápida do alumínio.

Visto isso, o excesso de alumínio no efluente tratado provavelmente é resultado da corrosão do eletrodo pelo meio reacional, visto seu caráter ácido (pH 1,0 a 5,0) e elevada condutividade (associada à concentração de sais, principalmente cloretos). As superfícies de resposta para o alumínio (já apresentadas), inclusive, mostraram um maior percentual de acréscimo de alumínio em tratamentos com menores valores de pH inicial. Sendo assim, a Equação 3 deve ser utilizada com cautela para cálculos de custos de sistemas de eletroflotação, pois não é apenas intensidade de corrente elétrica e o tempo de reação que influenciam o desgaste dos eletrodos.

Além disso, é possível que o alumínio liberado dos ânions não tenha formado o agente coagulante ideal nos valores de pH testados, visto que a especiação dos hidróxidos é função do pH do meio reacional. Segundo Nascimento (2011), as espécies coagulantes formadas durante a eletrólise influenciam a eficiência de remoção de contaminantes, as propriedades do lodo gerado e também a concentração de alumínio remanescente no efluente tratado.

Diante deste contexto, o custo operacional não foi calculado devido à ausência de informações corretas sobre o consumo dos eletrodos. De qualquer forma, o cálculo do custo da energia elétrica consumida nos tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9 não foi prejudicado e é apresentado no Quadro 10.

Quadro 10 - Custo da energia elétrica consumida nos tratamentos 1, 3, 5, 7 e 9.

Tratamento	pH ₀	I (A)	t (min)	U (V)	Consumo energia elétrica* (R\$.m ⁻³)
1	1,0	2	10	1,2	0,07
3	1,07	6	10	2,2	0,38
5	1,1	2	20	1,6	0,19
7	1,15	6	20	1,6	0,56
9	3,0	4	15	1,5	0,26

* Já considerados os tributos ICMS, PIS/PASEP e COFINS.

Segundo a Central Elétrica de Santa Catarina S.A (CELESC) (2016), em resolução homologatória N^o 1927, de 4 de agosto de 2015, o custo da energia elétrica para a classe industrial A4 convencional é R\$ 0,334230.kWh⁻¹. Somando os tributos ICMS (12 %), PIS/PASEP (0,9 %) e COFINS (4,17 %) (valores de junho de 2016), o valor passa a ser R\$ 0,391283.kWh⁻¹.

5 CONCLUSÃO

A eletroflotação, com uso de eletrodos de alumínio e sem adição de produtos coagulantes auxiliares, apresentou-se como um processo tecnicamente viável para tratamento do efluente oleoso da usinagem de peças, apresentando elevados percentuais de remoção de todos os poluentes avaliados, inclusive de ecotoxicidade, dependendo da condição operacional aplicada.

Entretanto, após a eletrólise, o efluente ainda necessita de tratamento complementar, devido principalmente aos residuais de DQO, alumínio total e ecotoxicidade, que apresentaram-se elevados para lançamento do efluente em corpo receptor, independentemente do tratamento aplicado. Acredita-se, inclusive, que a elevada ecotoxicidade ainda observada nos efluentes tratados também está relacionada aos elevados residuais de alumínio medidos.

Dentre as variáveis estudadas, o pH inicial do meio reacional foi a que exerceu maior influência sobre os percentuais de remoção de DQO, óleos e graxas e tensoativos aniônicos. Valores iguais ou inferiores a 3,0 apresentaram os melhores resultados.

Para a remoção de fósforo total, a intensidade de corrente foi a variável que exerceu maior influência sobre os resultados, de forma que quanto maior o seu valor, maior o percentual de remoção. Os melhores resultados foram obtidos com intensidades de corrente iguais ou superiores a 3,5 A.

A interação entre a intensidade de corrente e o tempo (2by3) apresentou papel importante para a remoção de todos poluentes avaliados. Sistemas que operaram com baixas intensidades de corrente durante curtos períodos de tempo (2 A e 10 minutos, por exemplo), assim como sistemas que operaram com elevadas intensidades de corrente durante períodos de tempo maiores (6 A e 20 minutos, por exemplo) obtiveram elevados percentuais de remoção de DQO, óleos e graxas e tensoativos aniônicos. Para este último, este efeito foi observado apenas nos tratamentos cujo pH inicial do meio reacional foi superior a 3,0. Já para o fósforo, foi observado efeito positivo do tempo de eletrólise sobre o percentual de remoção apenas para intensidades de corrente superiores a 4,5 A.

O tempo de reação, analisado isoladamente, não exerceu influência significativa sobre os resultados de DQO e fósforo total. Para os resultados de óleos

e graxas e tensoativos, a influência foi pequena, em comparação às demais variáveis e interações entre estas.

Dos nove tratamentos realizados, o ponto central (tratamento 9) mostrou-se como o mais adequado para reduzir a concentração de todos os poluentes avaliados. Caso a remoção de fósforo não seja desejada, a intensidade de corrente e o tempo de reação possivelmente poderão ser reduzidos de 4 A para 2 A e de 15 minutos para 10 minutos, respectivamente, sem prejuízo aos percentuais de remoção dos demais poluentes.

O custo operacional para os cinco melhores tratamentos não foi calculado devido à ausência de informações corretas sobre o consumo de eletrodos, visto que os consumos calculados (teóricos) foram inferiores aos residuais de alumínio total medidos em todos os efluentes tratados pela eletrólise. Tal fato é explicado, provavelmente, pelo efeito corrosivo do meio reacional sobre os eletrodos, levando à conclusão de que este é um importante fator a ser considerado para os cálculos de custos operacionais de sistemas de eletroflotação, pois reduz o tempo de vida útil dos eletrodos.

Sugere-se, para continuidade do estudo, que sejam realizadas comparações técnicas e econômicas entre os processos de eletroflotação e coagulação/floculação convencional para o tratamento dos efluentes oleosos da indústria metalmeccânica. Existem muitos trabalhos relacionados à eletroflotação ou aos processos convencionais de coagulação/floculação. Entretanto, poucos comparam ambos processos, frente ao tratamento de um mesmo efluente, objetivando concluir qual é o mais adequado, tanto técnica quanto economicamente. Esse é um dos motivos pelo qual a eletroflotação ainda é um processo pouco estabelecido e utilizado pela indústria. Além disso, sugere-se que, além de análises no sobrenadante, sejam realizadas análises no lodo gerado por esses processos, a fim de quantificar, empiricamente, qual a concentração do material do eletrodo que foi liberada para o meio reacional.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION - WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, 2012. 1496 p.

AMINI, S. *et al.* Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186 - 2195, 2012.

ANDRADE, A. G.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Tratamento de resíduos oleosos da indústria de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009, Uberlândia. 5 p. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/81020692.pdf>>. Acesso em: 06 out. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

_____. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (crustacea, cladocera). Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

BERNARDO, L. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993. 496 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Gestão de resíduos fluidos de usinagem**. Rio Grande do Sul, 2006. 42 p. Disponível em: <http://wwwapp.sistemafiergs.org.br/portal/page/portal/sfiergs_senai_uos/senairs_uo697/proximos_cursos/Fluidos%20de%20usinagem_RS.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2014.

_____. Resolução CONAMA N° 1, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. **Publicação Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=23>>. Acesso em: 12 jul. 2016.

_____. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Publicação Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2014.

_____. Resolução CONAMA Nº 362, de 23 de junho de 2005. Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. **Publicação Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=466>>. Acesso em: 22 abr. 2014.

_____. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de março de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Publicação Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 22 abr. 2014.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletroflotação. **Química nova**, São Paulo, v.35, n.4, p. 728-732, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000400014&script=sci_arttext. Acesso em: 10 maio 2014.

CATAI, R. E. *et al.* Estudo dos métodos otimizados de aplicação de fluidos de corte no processo de retificação. **Revista de ciência e tecnologia**, v.11, n.22, p. 7-18, 2003. Disponível em: <<http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/rct22art01.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

CECCHET, J. *et al.* Tratamento de efluente de refinaria de óleo de soja por sistema de flotação por ar dissolvido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 1, p. 81 - 86, jan, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662010000100011&script=sci_arttext>. Acesso em: 8 abr. 2014.

CENTRAL ELÉTRICA DE SANTA CATARINA. Homologa o resultado do reajuste tarifário anual de 2015, as tarifas de energia e as tarifas de uso do sistema de distribuição e dá outras providências - CELESC. Resolução n. 1927, de 4 de agosto de 2015. Disponível em: <<http://novoportal.celesc.com.br/portal/index.php/duvidas-mais-frequentes/1140-tarifa>>. Acesso em: 15 jun. 2016.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METALMECÂNICA. Tipos de fluido de corte. [200?]. Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/4830-tipos-de-fluido-de-corte#oleos>. Acesso em: 5 abr. 2014.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletroflotação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 34, n. 1, p. 59 - 63, 2011.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A, K.; PURKAIT, M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 427 - 437, 2008.

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

CHENG, C.; PHIPPS, D.; ALKHADDAR, R. M. Treatment of spent metalworking fluids. **Water Research**, v. 39, p. 4051 - 4063, 2005.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Variáveis de qualidade das águas**. [200?]. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas>>. Acesso em: 8 nov. 2014.

COSTA, C. R., *et al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820 - 1830, 2008. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000700038>. Acesso em: 3 maio 2016.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleos**. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima, 2004. 96 p.

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

CRUZ, S. M. *et al.* Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, 2007, Campinas. 6 p. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0368-2.pdf>. Acesso em: 15 set. 2014.

DALLAGO, R. M. *et al.* Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente de laticínio. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 101-111, set., 2012. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/135_294.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2016.

DANDOLINI, D. L. Gerenciamento ambiental de fluidos de corte em indústrias metalmeccânicas. 2001. 189 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DAVIS, J. R. Aluminum and aluminum alloys. **ASM Specialty Handbook**, 1993.

EDLINGER, A. R. *et al.* Caracterização de efluente de indústria metalúrgica e proposta de tratamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 3, 2012, Goiânia. 8 p. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2012/II-010.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2014.

EL-KAYAR, A. *et al.* Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air flotation technique. **Separations Technology**, v.3, n.1, p. 25-31, 1993.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SANTA CATARINA. **Indústria metal-mecânica de Santa Catarina**. Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://www.fiescnet.com.br/>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

_____. **Metal-mecânico e metalurgia**. Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://www4.fiescnet.com.br/pt/setores/metal-mecanico-e-metalurgia>>. Acesso em: 17 jun. 2016.

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

_____. **Eletroflotação: sua história e variáveis**. 1. ed. São Paulo, 2014. 64 p.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Utilização da técnica de eletroflotação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **Revista Eixo**, Brasília, DF, v.2, n.2, p. 51-65, 2013.

FOGO, F. C. **Avaliação e critérios de eficiência nos processos de tratamento de fluido de corte por eletroflotação**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

GERALDINO, H. C. L. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio**. 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2014. Disponível em: <<http://www.uesb.br/ppgca/dissertacoes/2014/Geraldino.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

GIORDANO, G.; FILHO, O. B. O processo eletrolítico aplicado ao saneamento ambiental de balneários. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. 17 p. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/i-055.pdf>>. Acesso em: 5 ago. 2014.

GOBBI, L. C. A. **Tratamento de água oleosa por eletroflotação**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

GONÇALVES, B. B.; YAGINUMA, G. F.; YAMAMOTO, M. K. **Óleos de usinagem: tipos, classificação e desempenho**. Universidade Estadual Paulista, 2010, 13p. Disponível em: <http://wwwp.feb.unesp.br/jcandido/manutencao/Grupo_18.pdf>. Acesso em: 22 set. 2014.

HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions by electroflotation technique. **Filtration & Separation**, v. 6, n. 1, p. 9 - 17, 1996.

HU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1878535213002207/1-s2.0-S1878535213002207-main.pdf?_tid=fa2cd89a-164e-11e6-9189-00000aab0f6c&acdnat=1462844094_c88f573534eebe68d38a0e0eefc23df8>. Acesso em: out. 2015.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, B100, p. 163 - 178, 2003.

KOBYA, M. *et al.* Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, n. 190, p. 201 - 211, 2006.

KOREN, J. P. K.; SYVERSEN, U. State of the art eletrofloculation. **Filtration & Separation**, v. 32, p. 153 - 156, 1995.

LINARES-HERNÁNDEZ, I. *et al.* A combined eletrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 240 - 248, 2007.

LISBOA, F. C.; MORAES, J. J. B.; HIRASHITA, M. A. Fluido de corte: uma abordagem geral e novas tendências. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 33, 2013, Salvador. **Artigo**, p. 1-16. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2013_TN_STO_185_056_23095.pdf>. Acesso em: 10 maio 2014.

MENESES, J. M *et al.* Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, Campina Grande, v. 35, n. 2, p. 235 – 240, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n2/02.pdf>>. Acesso em: 7 jul. 2014.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* Eletrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of hazardous materials**, v.84, n.1, p. 29-41, 2001.

_____. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199 - 210, 2004.

MONTEIRO, M. I. **Tratamento de efluentes oleosos provenientes da indústria metal-mecânica e seu reúso**. 2006. 148 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

MOTTA, A. R. P. *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Salvador, v. 18, n. 1, p. 15 - 26, jan/mar, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n1/a03v18n1.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2014.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 564 p.

NASCIMENTO, M. R. Revisão: a sinergia das técnicas eletroflotação-eletrocoagulação para a desestabilização de emulsões tipo óleo-água. **Principia**, João Pessoa, n. 19, p. 26 - 34, 2011. Disponível em: <<http://periodicos.ifpb.edu.br/index.php/principia/article/viewFile/200/163>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

_____. Separação de óleos emulsificados em efluentes industriais com o uso da eletroflotação – uma revisão. **Ambiente Mineral**, Campina Grande, v. 2, n. 2, p. 35 - 44, 2011. Disponível em: <<http://www.dmg.ufcg.edu.br/ambientemineral/ed3/artigo5.PDF>>. Acesso em: 10 set. 2014.

NETO, A. S.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. Tratamento de resíduos de corante por eletroflotação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química nova**, São Paulo, v.34, n.8, p.1468-1471, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000800030&script=sci_arttext>. Acesso em: 10 maio 2014.

NOVASKI, O.; RIOS, M. Vantagens do uso de fluidos sintéticos na usinagem. **Revista metal mecânica**, n. 118, p. 56-62, 2002.

OLIVEIRA, J. F. G.; ALVES, S. M. Adequação ambiental dos processos usinagem utilizando produção mais limpa como estratégia de gestão ambiental. **Produção**, São Paulo, v.17, n.1, p. 129-138, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-65132007000100009&script=sci_arttext>. Acesso em: 15 abr. 2014.

QUEIROZ, S. C. B. *et al.* Remoção de alumínio em águas para abastecimento público por meio de precipitação química com hidróxido de cálcio. **AIDIS**, v. 9, n. 1, p. 89 - 106, abr., 2016. Disponível em: <<http://www.revistas.unam.mx/index.php/aidis/article/view/50062>>. Acesso em: 28 jun. 2016.

QUEISSADA, D. D.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Tratamentos integrados em efluente metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo air-lift. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Lorena, v. 16, n. 2, p. 181 - 188, abr/jun,

2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n2/v16n2a12>>. Acesso em: 10 nov 2014.

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. *Environmental electrochemistry*. Londres: Academic Press, 1997.

REYNOL, F. USP São Carlos desenvolve o primeiro óleo vegetal de corte. **Conhecimento & inovação**, Campinas, v. 5, n. 3, set. 2009. Disponível em: <http://inovacao.scielo.br/scielo.php?script=sci_isoref&pid=S1984-43952009000300010&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 9 maio 2016.

ROSA, A. B.; DINIZ, A. E. Influência das condições de usinagem na rugosidade de peças de aço fresadas com fresas de topo de metal duro e coronite. In: CONGRESSO BRASILEIRA DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15, 1999, Águas de Lindóia. 8 p. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/cobem/1999/pdf/AAAJAF.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2014.

ROMERO, J. A. P. **Eletroflotação aplicada ao tratamento de esgoto sanitário**. 2009. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

RUNGE, P. R. F.; DUARTE, G. N. **Lubrificantes nas indústrias**. São Paulo: Triboconcept, 1989. p. 71 - 172.

SAIDI, M. *et al.* Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 112-113, p. 84 - 93, 2012.

SANTA CATARINA. **Portaria Nº 17, de 18 de abril de 2002**. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Fundação do meio ambiente – FATMA, 2002. Disponível em: http://www.fatma.sc.gov.br/download/legislacao/tema3/PORTARIA_17_2002.doc>. Acesso em: 15 abr. 2014.

_____. **Lei Nº 14.675, de 13 de abril de 2009**. Institui o código estadual do meio ambiente e estabelece outras providências. Governo do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <http://www.institutohorus.org.br/download/marcos_legais/Lei%2014.675%20Codigo_ambiental_SC.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2014.

SANTOS, M. R. G. *et al.* The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, n. 64, p. 393 - 399, 2006.

SARLES, V. N. G. *et al.* Avaliação da eficiência da separação da água do óleo com produtos químicos de base polimérica. **Revista de Engenharia da Universidade Católica de Petrópolis**, v. 8, n. 2, p. 55 - 67, 2014. Disponível em: <<http://seer.ucp.br/seer/index.php?journal=REVCEC&page=article&op=view&path%5B%5D=522&path%5B%5D=285>>. Acesso em: 10 out. 2014.

SCHONS, E M. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SCOTT, K. *Electrochemical processes for clean technology*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

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.

VAZ, L. G. L *et al.* Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 45 - 54, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702010000400006&script=sci_arttext>. Acesso em: 30 ago. 2014.