

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**CHARLINE ROBERTA TABORDA**

**AVALIAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL DE UMA EMPRESA METALÚRGICA  
CONTENDO ÓLEOS E GRAXAS A PARTIR DO TRATAMENTO DE  
ELETROFLOTAÇÃO COMBINADO COM ADSORÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA**

**CAXIAS DO SUL**

**2021**

**CHARLINE ROBERTA TABORDA**

**AVALIAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL DE UMA EMPRESA METALÚRGICA  
CONTENDO ÓLEOS E GRAXAS A PARTIR DO TRATAMENTO DE  
ELETROFLOTAÇÃO COMBINADO COM ADSORÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Química da  
Universidade de Caxias do Sul.

Orientador:  
Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

**CAXIAS DOS SUL**

**2021**

**CHARLINE ROBERTA TABORDA**

**AVALIAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL DE UMA EMPRESA METALÚRGICA  
CONTENDO ÓLEOS E GRAXAS A PARTIR DO TRATAMENTO DE  
ELETROFLOTAÇÃO COMBINADO COM ADSORÇÃO EM ESCALA DE  
BANCADA**

Trabalho Conclusão do Curso, apresentado como requisito para aprovação no curso de Engenharia Química da Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias da Universidade de Caxias do Sul.

Aprovado em 06/12/2021

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

Universidade de Caxias do Sul – UCS

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Camila Baldasso

Universidade de Caxias do Sul – UCS

---

Prof. Me. Luis Rafael Bonetto

Universidade de Caxias do Sul – UCS

*Aos meus pais, por investirem na  
minha educação, deixando alguns de  
seus desejos em segundo plano.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, especialmente à minha mãe Silvanira, ao meu padrasto Darionei e aos meus irmãos Jonatan e Douglas, pelo constante apoio e incentivo. Vocês são o motivo de todo meu esforço e dedicação. Aqui incluo o meu anjo da guarda, minha querida avó Maria Luiza Taborda, que vem me abençoando nessa jornada, do céu.

Ao meu namorado, Diego Augusto Marson, pelo amor e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos períodos decisivos durante meu trabalho de conclusão de curso. Também agradeço a toda sua família, por entenderem que tive que abdicar de alguns momentos para alcançar meus objetivos.

Aos meus orientadores, Prof. Me. Tomás Augusto Polidoro e Prof. Dr. Lademir Luiz Beal, pelos momentos de aprendizagem e pela dedicação em minha orientação, fundamental para a realização e conclusão deste trabalho.

A equipe do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR/UCS), por ceder o espaço e equipamentos para realização dos ensaios, em especial à Engenheira Química Taís Sabedot Pertile, por todo o auxílio e informações na execução dos experimentos e ensaios.

Ao laboratório de tecnologias Ambientais (LATAM/UCS), em especial à técnica de laboratório Karen Petyele Loreno, pelas análises de caracterização dos efluentes realizadas. Agradeço pela dedicação no orçamento e nas análises do efluente tratado.

À empresa Máquinas Sanmartin Ltda, pelas amostras de efluentes industriais brutos, com a finalidade de utilizá-los nos ensaios e tratamento. Em especial, à equipe do setor de métodos e processos, pelo apoio e auxílio na entrega do efluente. Agradeço ainda pela compreensão que tive ao abdicar de alguns momentos, para atingir meus objetivos e resultados na conclusão do meu curso.

À UCS, em especial aos professores, pela estrutura e pelos ensinamentos disponibilizados no decorrer de toda a graduação; e aos colegas, que levarei pra vida inteira, pela parceria e amizade no percurso desta jornada.

## RESUMO

A preocupação com a escassez e poluição da água vem aumentando com o passar dos anos. Dessa maneira, o tratamento de efluentes industriais é uma solução encontrada para reduzir a carga poluidora que é gerada. Para os efluentes que contém óleos e graxas, contaminantes e outros poluentes, desenvolveu-se a eletroflotação, a qual tem ganhado grande espaço neste cenário. Assim, o presente estudo, teve como objetivo avaliar o uso do método de eletroflotação combinado com adsorção em um efluente industrial contendo óleos e graxas com a possibilidade de implantar o método na indústria ramo metalúrgico. Desta forma, foi utilizado um tanque de eletroflotação polimérico com volume útil de 5 litros, eletrodos de alumínio (chapas), dispostos em arranjo monopolar em paralelo com inversão de polaridade. Os ensaios foram feitos com tempo de tratamento de 15 a 30 minutos respectivos. No pós-tratamento com adsorção, avaliou-se a eficiência da retirada de contaminantes e o tempo de saturação do adsorvente em vazão real de processo. As amostras foram analisadas a partir dos parâmetros de: pH, demanda química de oxigênio, cor, turbidez, alumínio, condutividade elétrica, sólidos sedimentáveis, teor de óleos e graxas e surfactantes. O tempo de tratamento de 15 minutos com adsorção se mostrou mais adequado, de modo que os resultados obtidos foram: 98,4% de remoção de demanda química de oxigênio; 98,7% de turbidez; 99,9% de surfactantes; 100% de óleos e graxas; 10,9% de sólidos dissolvidos totais; 50% de sólidos sedimentáveis e redução total de cor. A partir disso, verificou-se que é possível utilizar a eletroflotação para o tratamento de efluentes em uma empresa, com a ressalva de reduzir o pH para o tratamento e avaliar possibilidades um método de reduzir e eliminar o alumínio do efluente tratado, sendo necessário mais estudos para a comprovação.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes; Eletroflotação; Eletrodos de alumínio; Adsorção.

## ABSTRACT

The concern about the water scarcity and pollution has increased over the years. So, the treatment of industrial effluents is a solution found to reduce the polluting load that is generated. For effluents that contain oils and greases, contaminants and other pollutants, electroflotation was developed, which has gained great space in this scenario. Therefore, the present study aimed to evaluate the use of the electroflotation method combined with adsorption in an industrial effluent containing oils and greases with the possibility of implementing the method in the metallurgical industry. Thus, a polymeric electroflotation tank with a useful volume of 5 liters was used, with aluminum electrodes (plates), arranged in a monopolar arrangement in parallel with polarity inversion. The tests were carried out with a treatment time of 15 to 30 minutes respectively. In the post-treatment with adsorption, the efficiency of removal of contaminants and the saturation time of the adsorbent in real process flow were evaluated. The samples were analyzed based on the parameters of: pH, chemical oxygen demand, color, turbidity, aluminum, electrical conductivity, sedimentable solids, oil and grease content and surfactants. The treatment time of 15 minutes with adsorption proved to be more adequate, so that the results obtained were: 98.4% removal of chemical oxygen demand; 98.7% turbidity; 99.9% of surfactants; 100% oils and greases; 10.9% total dissolved solids; 50% settleable solids and full color reduction. From this, it was found that it is possible to use electroflotation for the treatment of effluents in a company, with the exception of reducing the pH for the treatment and evaluating possibilities for a method to reduce and eliminate aluminum from the treated effluent, requiring more studies for proof.

Keywords: Effluent treatment; Electroflotation; Aluminum electrodes; Adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Processos de coagulação, floculação e decantação de poluentes .....	25
<b>Figura 2</b> - Célula eletrolítica .....	27
<b>Figura 3</b> - Hidrólise do alumínio em função do pH.....	29
<b>Figura 4</b> - Arranjo monopolar em paralelo .....	32
<b>Figura 5</b> - Arranjo monopolar em série .....	33
<b>Figura 6</b> - Arranjo bipolar .....	34
<b>Figura 7</b> - Curva típica de saturação de um adsorvente em leito fixo.....	37
<b>Figura 8</b> - Fluxograma do tratamento do efluente.....	40
<b>Figura 9</b> - Esquema de Eletroflotação .....	41
<b>Figura 10</b> - Inversor de Pólos .....	42
<b>Figura 11</b> - Configuração do eletrodo de alumínio arranjo monopolar paralelo .....	43
<b>Figura 12</b> - Sistema de Pós-tratamento com carvão ativado .....	44
<b>Figura 13</b> - Concentração de DQO em função tempo de tratamento .....	50
<b>Figura 14</b> - Valores de pH em função do tempo de eletroflotação e pós-tratamento.....	51
<b>Figura 15</b> - Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento .....	53
<b>Figura 16</b> - Teste de sólidos sedimentáveis em Cone Imhoff .....	54
<b>Figura 17</b> - Cor aspecto visual efluente bruto e efluente tratado .....	55
<b>Figura 18</b> - Cor aspecto visual dos efluentes tratado e pós-tratamento .....	56
<b>Figura 19</b> - Turbidez em função do tempo de eletroflotação e pós-tratamento .....	57
<b>Figura 20</b> - Curva de saturação do carvão ativado para Amostra 3D.....	61
<b>Figura 21</b> - Curva de saturação do carvão ativado para Amostra 3E.....	62



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Parâmetros para emissão do efluente para empresas metalúrgicas.....	19
<b>Quadro 2</b> - Vantagens e desvantagens do processo de eletroflotação .....	35
<b>Quadro 3</b> - Estudos realizados sobre o método de eletroflotação .....	38
<b>Quadro 4</b> - Especificação das Amostras .....	40
<b>Quadro 5</b> - Parâmetros e metodologias de avaliação do efluente tratado .....	45
<b>Quadro 6</b> - Especificações das amostras de tratamento .....	55
<b>Quadro 7</b> - Concentração de surfactantes em função do tempo para as amostras..	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Limites de demanda química de oxigênio para lançamento do efluente..	22
<b>Tabela 2</b> - Composição química dos eletrodos de alumínio (% máximo em peso)...	43
<b>Tabela 3</b> - Caracterização do efluente bruto .....	49
<b>Tabela 4</b> - Concentração de alumínio em função do tempo de eletroflotação e pH..	52
<b>Tabela 5</b> - Sólidos sedimentáveis com tempo de tratamento.....	54
<b>Tabela 6</b> - Concentração de óleos e graxas totais.....	58
<b>Tabela 7</b> - Massa do eletrodo consumida e consumo energético em relação com o tempo de tratamento .....	59
<b>Tabela 8</b> - Custo de tratamento de acordo com o tempo de tratamento .....	59
<b>Tabela 9</b> - Massa de DQO pela massa de carvão ativado no intervalo de saturação em Amostra 3D .....	60
<b>Tabela 10</b> - Massa de DQO pela massa de carvão ativado no intervalo de saturação em Amostra 3E.....	61
<b>Tabela 11</b> - Volume de carvão para vazão de 10 m <sup>3</sup> /dia .....	63

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANA - Agência Nacional de Águas

CAG – Carvão Ativado Granulado

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EF - Eletroflotação

EC - Eletrocoagulação

PNRH - Plano Nacional de Recursos Hídricos

PIB - Produto Interno Bruto

SIGEOR - Sistema de Informação da Gestão Estratégica Orientada para Resultados

TOC – Carbono Orgânico Total

TOG - Teor de óleos e graxas

UNICEF - United Nations International Children's Emergency Fund

UNT - Unidade de Turbidez Nefelométrica

ZTM - Zona de transferência de massa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>2 REVISÃO BIBLOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 ÁGUA USO E CONSUMO NO BRASIL .....	18
2.2 GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	19
<b>2.2.1 Cor em efluentes</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.2 Turbidez em efluentes</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.3 Partículas sólidas em efluentes</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.4 Influência do pH no efluente</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.5 Condutividade elétrica no efluente</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.6 Demanda química de oxigênio</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.7 Surfactantes</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.8 Óleo e graxas no efluente</b> .....	<b>23</b>
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSOS.....	23
<b>2.3.1 Coagulação</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3.2 Floculação</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3.3 Decantação e sedimentação</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3.4 Filtração</b> .....	<b>25</b>
2.4 ELETROFLOTAÇÃO.....	26
<b>2.4.1 Eletrólise</b> .....	<b>26</b>
<b>2.4.2 Reações no processo de eletroflotação</b> .....	<b>27</b>
2.4.2.1 Reações do Alumínio .....	28
<b>2.4.3 Parâmetros de avaliação da eficiência da eletroflotação</b> .....	<b>29</b>
2.4.3.1 Tempo de eletrólise .....	29
2.4.3.2 Densidade da corrente .....	30
2.4.3.3 Diferencial de potencial aplicado.....	30
2.4.3.4 pH do meio .....	30
2.4.3.5 Material de eletrodos.....	31
2.4.3.6 Distância entre os eletrodos .....	31
2.4.3.7 Arranjo dos eletrodos .....	32

2.4.3.7.1 Arranjos monopolares .....	32
2.4.3.7.2 Arranjos bipolares.....	33
2.4.3.8 Passivação dos eletrodos.....	34
<b>2.4.4 Vantagens e desvantagens da eletroflotação.....</b>	<b>35</b>
2.5 TRATAMENTO POR ADSORÇÃO .....	35
<b>2.5.1 Curva de ruptura em leito fixo.....</b>	<b>36</b>
2.6 REÚSO DE EFLUENTES A PARTIR DA ELETROFLOTAÇÃO.....	37
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1 COLETA DO EFLUENTE .....	40
3.2 AMOSTRAS DO EFLUENTE .....	40
3.3 REATOR DE ELETROFLOTAÇÃO.....	41
<b>3.3.1 Conexão monopolar do reator de eletroflotação.....</b>	<b>42</b>
<b>3.3.2 Eletrodos de alumínio .....</b>	<b>43</b>
3.4 PÓS-TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO .....	43
3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES.....	44
3.6 CÁLCULO DE CUSTO DO TRATAMENTO DE ELETROFLOTAÇÃO .....	45
3.7 CÁLCULO DE SATURAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	46
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TRATADOS .....	50
<b>4.2.1 Análise de demanda química de oxigênio .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.2 Análises de pH.....</b>	<b>51</b>
<b>4.2.3 Análise de concentração de alumínio .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2.4 Análise de condutividade elétrica.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.5 Análise de sólidos sedimentáveis .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.6 Análise de cor.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.7 Análise de turbidez.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.8 Análise de óleos e graxas totais .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.9 Análise de surfactantes .....</b>	<b>58</b>
4.3 CÁLCULO DE CUSTO DE OPERAÇÃO.....	59
4.4 CÁLCULO DE SATURAÇÃO E VOLUME DO CARVÃO ATIVADO.....	60
4.5 COMPARAÇÃO DE TRATAMENTOS.....	63
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>

<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da industrialização, a cada segundo são destinados 2,3 milhões de litros de água de rios, para uso industrial. A água é essencial para a sobrevivência dos ecossistemas e, por isso, deve ser preservada e resguardada.

A água é um componente vital da cadeia da produção industrial. A indústria de transformação representa o terceiro maior consumo do recurso hídrico, só ficando atrás do abastecimento humano urbano e da agricultura irrigada (ANA, 2017).

Nesse sentido, devido ao forte crescimento e desenvolvimento industrial, motivado e influenciado pelo capital externo e pelas multinacionais em nosso território Nacional o Brasil é um dos países mais industrializados do mundo, em virtude dessa posição, a Agência Nacional de Águas (ANA) desenvolveu o estudo da “Água na Indústria: Uso e Coeficientes Técnicos”, cujo objetivo consistiu em mapear o uso da água. A partir dele, evidenciou-se que 85% do consumo da água se dá nos setores de alimentos, bebidas, de papel e celulose, ramo metal mecânico, indústria química e biocombustíveis (ANA, 2017).

À vista disso, a disponibilidade de água doce torna-se cada vez mais um negócio e fator econômico competitivo do mercado. A legislação ambiental está cada vez mais rigorosa para o lançamento de efluentes tratados em solo, rios e rede pública. Os problemas ocasionados devido à escassez de água no mundo confirmam que há a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias e otimização das técnicas existentes para tratamento de efluentes.

As indústrias vêm desenvolvendo programas de gestão ambiental voltados ao tratamento de efluentes, visando a reduzir o consumo de água e implementar a prática de reuso, devido à pressão exercida sobre a escassez de recursos hídricos ainda disponíveis.

O efluente oleoso é o termo utilizado para descrever todos os efluentes que apresentam teores de óleos e graxas, além de outros materiais em suspensão e substâncias dissolvidas como sais, detergentes químicos e entre outros. Efluentes oleosos tem composição extremamente variada e depende de sua origem. O teor de óleo varia de 50ppm até valores próximos a 50%.

Existem diferentes processos para tratar os efluentes, tendo como fator determinante a escolha do método de tratamento, como as características do efluente gerado, as tecnologias economicamente viáveis e o controle operacional da empresa.

Em efluentes que contêm emulsões oleosas são realizados tratamentos tradicionais, como a filtração, a floculação, a decantação, e o adensamento de lodo.

O método de eletroflotação vem sendo uma alternativa bastante promissora e eficaz no tratamento de efluentes, devido à simplicidade da técnica e ao baixo custo operacional. Este processo se dá pela passagem de corrente em um sistema eletrolítico composto de eletrodos que podem ser de ferro ou alumínio, em sua essência.

A adsorção é feita por carvão ativado, o qual configura um material utilizado há muito tempo, inicialmente era utilizado como adsorvente e, posteriormente, passou a ser empregado como catalisador. Outras aplicações são designadas ao carvão ativado: no campo medicinal, o qual é utilizado no tratamento de envenenamento, purificação de gases através da remoção de vapores de óleo, odores e hidrocarbonetos, descoloração de soluções; extração de metais; captura de compostos orgânicos voláteis de tintas; tratamento de águas, no caso de filtração para fins potáveis. No tratamento de águas residuárias, a adsorção por carvão ativado é feita quando o efluente é biodegradável ou quando contém compostos orgânicos tóxicos.

Desta forma, o presente estudo utiliza, em escala de bancada, a técnica de eletroflotação combinada com adsorção em efluente contendo óleos e graxas de uma empresa do ramo metalúrgico, a fim de remover contaminantes do efluente para atender os limites de lançamento de poluentes pela legislação.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização do tratamento por eletroflotação combinado com adsorção como alternativa ao tratamento físico-químico de efluentes contendo emulsões oleosas de uma empresa do ramo metalúrgico.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar em laboratório a influência da eletroflotação com variação no tempo de processo de 15 e 30 minutos, e comparar o tratamento nos parâmetros estipulados pela CONSEMA 355/2017;



- Comparar os percentuais de remoção de parâmetros físico-químicos, como DQO (Demanda Química de Oxigênio); TOG (Teor de Óleo e Graxas) e surfactantes em dois tempos de tratamento distintos, de 15 e 30 minutos;

- Avaliar os percentuais de remoção de parâmetros físico-químicos, como DQO (Demanda Química de Oxigênio); TOG (Teor de Óleo e Graxas) e surfactantes por adsorção em carvão ativado para os dois tempos de tratamento citados;

- Avaliar a viabilidade econômica simplificada para implantação deste projeto para a estação de tratamento da empresa de ramo metalúrgico.

## 2 REVISÃO BIBLOGRÁFICA

### 2.1 ÁGUA USO E CONSUMO NO BRASIL

A superfície da terra é composta por 70% de água, e assim como o corpo humano, sem este bem maior os seres vivos não existiriam. A água é um composto químico formado por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, fórmula molecular  $H_2O$ . No entanto, ela pode conter compostos químicos dissolvidos que alteram a sua composição, não possuindo gosto, cheiro e cor (BITTENCOURT, 2014; THEODORO, 2010).

Segundo Theodoro (2010), o uso inapropriado da água no consumo doméstico, agrícola e industrial promove sua escassez e piora sua qualidade. No Brasil, a maior parte da água é destinada à agricultura e, em segundo lugar, à indústria.

Bittencourt (2014) relata que o planeta é composto por 2,6% de água doce e 97,4% de água salgada. A água doce disponível está distribuída em 73% para irrigação, 21% para a indústria e apenas 6% para o consumo humano. A água é um elemento essencial em todos os processos e o acesso equitativo e justo, é uma necessidade que tem que ser garantida para que isso possibilite um desenvolvimento humano sustentável.

Assim, a Agência Nacional de Águas (ANA) foi desenvolvida com objetivo de implantar o Sistema de Gerenciamento Orientado (SIGEOR), para os resultados do Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). O PNRH estabelece critérios, a fim de controlar a água, conforme institui a Lei nº 9.433/97, a qual que conta com diretrizes, metas e programas, visando à mobilização da sociedade. Destaca-se que o Ministério do Meio Ambiente é responsável pela coordenação do PNRH e faz revisões do plano periodicamente para atender às necessidades das regiões hidrográficas (BRASIL, 1997).

Para Howe *et al.* (2016), a grande demanda de consumo da água está nas áreas urbanas, em consequência do crescimento populacional. O Brasil é um dos países mais industrializados no mundo, sendo responsável por milhões de empregos e contribui para exportação e para o Produto Interno Bruto (PIB). Em função disso, o crescimento da demanda hídrica tem se tornado evidente e significativo nos últimos anos.

## 2.2 GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A grande geração de efluentes ocorre através das atividades industriais. No decorrer do processo produtivo, inúmeras substâncias tóxicas são produzidas, que afetam tanto o meio ambiente quanto a saúde humana. Desse modo, todo o efluente gerado tem de ser tratado para ser descartado no meio ambiente. Para que o efluente possa ser despejado em córregos e riachos, deve-se cumprir com alguns parâmetros estabelecidos pelo órgão ambiental (CAVALVANTI, 2016; THEODORO, 2010).

No Quadro 1 são apresentados os parâmetros de emissão de efluentes estabelecidos pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) para o setor industrial.

**Quadro 1 - Parâmetros para emissão do efluente para empresas metalúrgicas**

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão de emissão a ser atendido</b>
Cor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor
Demanda bioquímica de oxigênio	< = 180 mg/l
Demanda química de oxigênio	< = 400 mg/l
Fósforo total	< = 4mg P/l ou 75% de eficiência
Nitrogênio total Kjeldahl	< = 20 mg NTK/l ou 75% de eficiência
Odor	Livre de odor desagradável
Óleos e graxas minerais	< = 10 mg/L
pH	entre 6,0 e 9,0
Sólidos sedimentáveis	< = 1,0 ml/L em teste de e1 (uma) hora em "Cone Imhoff"
Sólidos Suspensos totais	< = 180 mg/l
Substâncias tensoativas reagente azul metileno	< = 2,0 mg MBAS/L
Temperatura	< 40°C

Fonte: desenvolvido pela autora, com base na CONSEMA (2017).

A Resolução nº 355 de 2017, do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul, estabelece que para o descarte em corpos receptores, os efluentes poderão ser lançados somente após o seu devido tratamento, conforme prevê a legislação do órgão ambiental (CONSEMA, 2017).

Desta maneira, destaca-se que o objetivo do tratamento de efluentes configura a preservação do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos. Eles são essenciais para o cumprimento da legislação ambiental e para a reutilização da água (CAVALCANTI, 2016).

### **2.2.1 Cor em efluentes**

De acordo com Richter e Neto (2002), a caracterização entre a cor verdadeira e a aparente aumenta devido à turbidez, o tamanho das partículas coloidais e as dissolvidas. Em relação à análise da cor, existem alguns processos que podem ser utilizados para que se possa obter a cor verdadeira, tais como: a centrifugação, a sedimentação e a filtração.

A cor da água está diretamente associada ao grau de redução da intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, por conter sólidos dissolvidos orgânicos e inorgânicos. Sólidos dissolvidos consistem na decomposição de matéria orgânica, podendo ser proveniente da indústria, das residências e da agricultura (LIBÂNIO, 2005). A análise para determinação da cor em efluentes é realizada através da espectrofotometria visível que é demonstrada pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ) da transmissão da luz (CAVALCANTI, 2016).

De acordo com a resolução nº 355 de 2017, o efluente não deve ter mudança de coloração, para que seja lançado ao corpo hídrico receptor (CONSEMA, 2017).

### **2.2.2 Turbidez em efluentes**

Para Libânio (2005), a turbidez é classificada a partir da presença de partículas suspensas no efluente. Salienta-se que as partículas em estado coloidal e os sólidos em suspensão são responsáveis pela turbidez da água. Já a turbidez de origem antropogênica pode estar associada a compostos tóxicos e organismos patogênicos, podendo reduzir a penetração da luz nos corpos d'água (CAVALCANTI, 2016).

À vista disso, a determinação da turbidez é um parâmetro importante para o monitoramento no tratamento de efluente. Sua análise se faz através de um feixe de luz na amostra, onde indica o grau de atenuação que ocorre pela absorção e espalhamento da luz causada pelos sólidos suspensos no efluente. A turbidez é

representada pela unidade nefelométricas de turbidez (UNT), comparável à Unidade Jackson de Turbidez (UJT) (LIBÂNIO, 2005).

### **2.2.3 Partículas sólidas em efluentes**

Segundo Libânio (2005), as partículas sólidas estão diretamente relacionadas à turbidez, seja como sólidos dissolvidos ou suspensos. A presença de sólidos dissolvidos está associada com a condutividade elétrica da água.

Para Theodoro (2010), o método de determinação de sólidos na água consiste na gravimetria, a qual condiz com toda matéria que permanece como resíduo após a evaporação, secagem ou calcinação da amostra, a uma temperatura estabelecida durante um tempo.

Com base na resolução nº 355 de 2017, os sólidos sedimentáveis não devem ultrapassar a 1,0 ml/l no teste com cone Imhoff, em um tempo estimado de uma hora. Já os sólidos suspensos devem apresentar um valor menor que 140mg/L (CONSEMA, 2017).

### **2.2.4 Influência do pH no efluente**

Libânio (2005) evidencia que o pH influencia no grau de solubilidade das substâncias, devido à sua forma livre e ionizada dos compostos químicos e define o potencial de toxicidade de vários elementos. Por influenciar os processos e operações unitárias, é importante que o pH seja monitorado com frequência nas estações de tratamento.

A resolução nº 355 de 2017 determina que para o efluente ser lançado ao meio ambiente o pH deve estar entre 6,0 e 9,0 (CONSEMA, 2017).

### **2.2.5 Condutividade elétrica no efluente**

A condutividade elétrica expressa a disposição do efluente em transmitir corrente elétrica, pois depende da concentração de íons, que está relacionada à quantidade de sais dissolvidos em água (ânions e cátions). Esse parâmetro relaciona a resistência elétrica ao comprimento, sendo expresso  $\mu\text{s/cm}$ . Amostras com

condutividade superior a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  representam contaminantes no efluente (RICHTER; NETTO, 2002; THEODORO, 2010).

Libânio (2005) afirma que a condutividade está diretamente relacionada com os sólidos dissolvidos por isso é monitorada, e não tem um parâmetro para lançamento no Brasil.

### 2.2.6 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) diz respeito a um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio dissolvido necessário para oxidar quimicamente a matéria orgânica, sendo essa biodegradável ou não presente em um efluente (LIBÂNIO, 2005).

Para os efluentes industriais, a demanda química de oxigênio consiste em um parâmetro muito importante, uma vez que determina o grau de poluição da água e reflete a quantidade total de componentes oxidáveis (BITTENCOURT, 2014).

No que tange à resolução nº 355 de 2017, o parâmetro de demanda química de oxigênio em efluentes refere que o lançamento tem de seguir a faixa de vazão do efluente (CONSEMA, 2017). Assim, os limites de demanda química de oxigênio podem ser apreciados no Tabela 1.

**Tabela 1** - Limites de demanda química de oxigênio para lançamento do efluente

Faixa de Vazão do efluente ( $\text{m}^3/\text{dia}$ )	DQO ( $\text{mg}/\text{L}$ )
Vazão < 100	330
$100 \leq \text{vazão} < 500$	330
$500 \leq \text{vazão} < 1000$	300
$1000 \leq \text{vazão} < 3000$	260
$3000 \leq \text{vazão} < 7000$	200
$7000 \leq \text{vazão} < 10000$	180
$10000 \leq \text{vazão}$	150

Fonte: CONSEMA (2017).

### 2.2.7 Surfactantes

Segundo Cavalcanti (2016), os surfactantes são denominados de agentes de limpeza. Essas substâncias tensoativas são compostas por moléculas orgânicas

solúveis em água. Sua principal característica consiste na diminuição da tensão superficial no efluente.

Segundo a resolução n° 355 de 2017, para o lançamento do efluente em corpos hídricos, o nível de surfactantes não pode ultrapassar a 2,0 mg/l (CONSEMA, 2017).

### **2.2.8 Óleo e graxas no efluente**

Libânio (2005) refere que os óleos e graxas afetam a qualidade e a potabilidade da água por serem tóxicos ao meio ambiente. Sua presença pode causar a geração de cor e odor aos recursos hídricos.

A resolução n° 355 de 2017 defende que o lançamento de efluentes em corpos hídricos só é permitido após a verificação de parâmetros de óleos e graxas mineral, que instituem o limite de até 10 mg/l (CONSEMA, 2017).

## **2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSOS**

O tratamento de efluentes devem ser avaliados de acordo com o tipo de efluente gerado pela fonte poluidora, as características da água utilizada no processo e o controle operacional da indústria (CAVALCANTI, 2016). Os métodos de tratamento de efluentes são classificados em: operações unitárias (força física) e processos unitários (reações químicas e biológicas). Métodos que compõem o sistema de tratamento podem ocorrer simultaneamente na mesma unidade (METCALF; EDDY, 2016).

Para Howe *et al.* (2016), o processo para remoção de contaminantes de efluentes oleosos são: coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Crespilho, Santana e Rezende (2004) mencionam que alguns tratamentos de efluentes com adição de agentes coagulantes e floculantes podem alterar a qualidade das águas, desequilibrar o meio ambiente e provocar graves impactos ambientais para o corpo receptor.

### **2.3.1 Coagulação**

A coagulação é o método utilizado nas indústrias para a remoção de sólidos em suspensão por sua eficácia e por ser o processo com menores custos operacionais (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

No tratamento de efluentes, a coagulação diz respeito à adição de coagulante primário (sais de alumínio ou de ferro), que proporciona a formação de flocos através da precipitação. A reação ocorre quando o coagulante reage com as partículas coloidais suspensas. As partículas que se desestabilizaram na reação e colidem umas com as outras, formando os flocos que somente serão removidos pelos processos de sedimentação, flotação ou filtração (LIBÂNIO, 2005).

De acordo com Crespilho e Rezende (2004), no processo de coagulação com sedimentação, as impurezas sedimentam na parte inferior dos tanques e o efluente tratado é retirado na parte superior do mesmo. Já a coagulação com flotação ocorre de maneira inversa, de forma que o efluente tratado fica na parte inferior e as impurezas na parte superior.

### **2.3.2 Floculação**

Libânio (2005) elucida que a floculação em efluentes é desenvolvida por fenômenos físicos que reduzem as partículas coloidais e suspensas no efluente. Para Matos (2015), para que a floculação ocorra deve existir uma agitação baixa, a fim de que o grau de floculação seja adequado. Se houver agitação, corre-se o risco de ocorrer a separação dos flocos formados e tornar o efluente leitoso.

Para que a floculação ocorra sem risco, utiliza-se coagulantes e agentes tensoativos. Após o processo de floculação o efluente no tanque decantador realiza uma nova etapa a separação de fases, a decantação dos flocos especificada de lodo e após a filtração. Em estações de tratamento de a floculação é um processo bastante utilizado (MATOS, 2015).

### **2.3.3 Decantação e sedimentação**

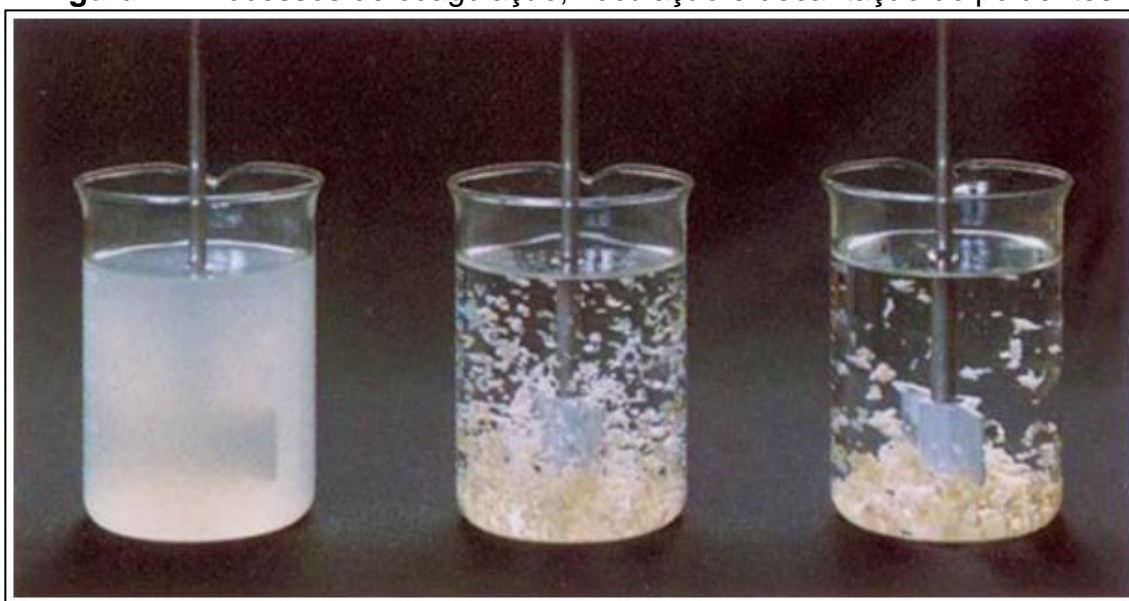
Segundo Richter e Neto (2002), o processo de decantação e sedimentação em tratamento de efluentes ocorre quando constata-se a adição de coagulantes, que é a formação lentas dos flocos, na coagulação ou floculação.



A decantação e sedimentação tem como objetivo sedimentar sólidos em suspensão através da gravidade. Nesse caso, o tempo mínimo de descanso do efluente é de oito horas. As partículas mais densas se depositam no fundo do decantador chamada de zona de armazenamento, a qual configura a separação do sobrenadante em efluente clarificado (RICHTER; NETO, 2002).

Desta maneira, a decantação e a sedimentação condizem com técnicas muito utilizadas em estações de tratamento de efluentes, de forma que suas principais características consistem em um processo simplificado, o qual utiliza somente a gravidade. Destaca-se nesses processos a alta eficiência e a pouca sensibilidade a sobrecarga (RICHTER; NETO, 2002). Na Figura 1, pode-se constatar os processos de coagulação, floculação e decantação.

**Figura 1** - Processos de coagulação, floculação e decantação de poluentes



Fonte: desenvolvida pela autora com base em FEUP (2012).

#### 2.3.4 Filtração

O processo de filtração consiste em um equipamento que contempla filtros porosos e impermeáveis. O efluente passa pelo filtro e as partículas sólidas ficam retidas no filtro poroso, formando a chamada torta prensada em cada placa do sistema. A passagem do efluente no filtro ocorre por pressão pneumática, a qual impulsiona a passagem. Este efluente, no final do processo, é chamado de filtrado (BITTENCOURT, 2014).

Já para Libânio (2005), o processo de filtração é eficaz na eliminação de sólidos em suspensão, devido ao tamanho dos flocos gerados no processo de floculação, garantindo, assim, a qualidade de água tratada para lançamento em corpos hídricos.

## 2.4 ELETROFLOTAÇÃO

A tecnologia eletrolítica da eletroflotação está sendo aplicada em diversas áreas de tratamentos de efluentes industriais. Os principais estudos têm se dedicado à remoção de metais das partículas suspensas, óleos e graxas (OLIVEIRA, 2012). A técnica de eletroflotação também é conhecida como eletrocoagulação (EC) ou eletrofloculação (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

A técnica de eletroflotação qualifica-se pela eficácia da taxa de remoção de poluentes, dos equipamentos de pequeno tamanho, das operação simples e do custo reduzido. O processo de eletroflotação se caracteriza por remover partículas coloidais de pequeno tamanho. É um método simples de operar e tem alta eficiência no tratamento de águas residuais (OLIVEIRA, 2012).

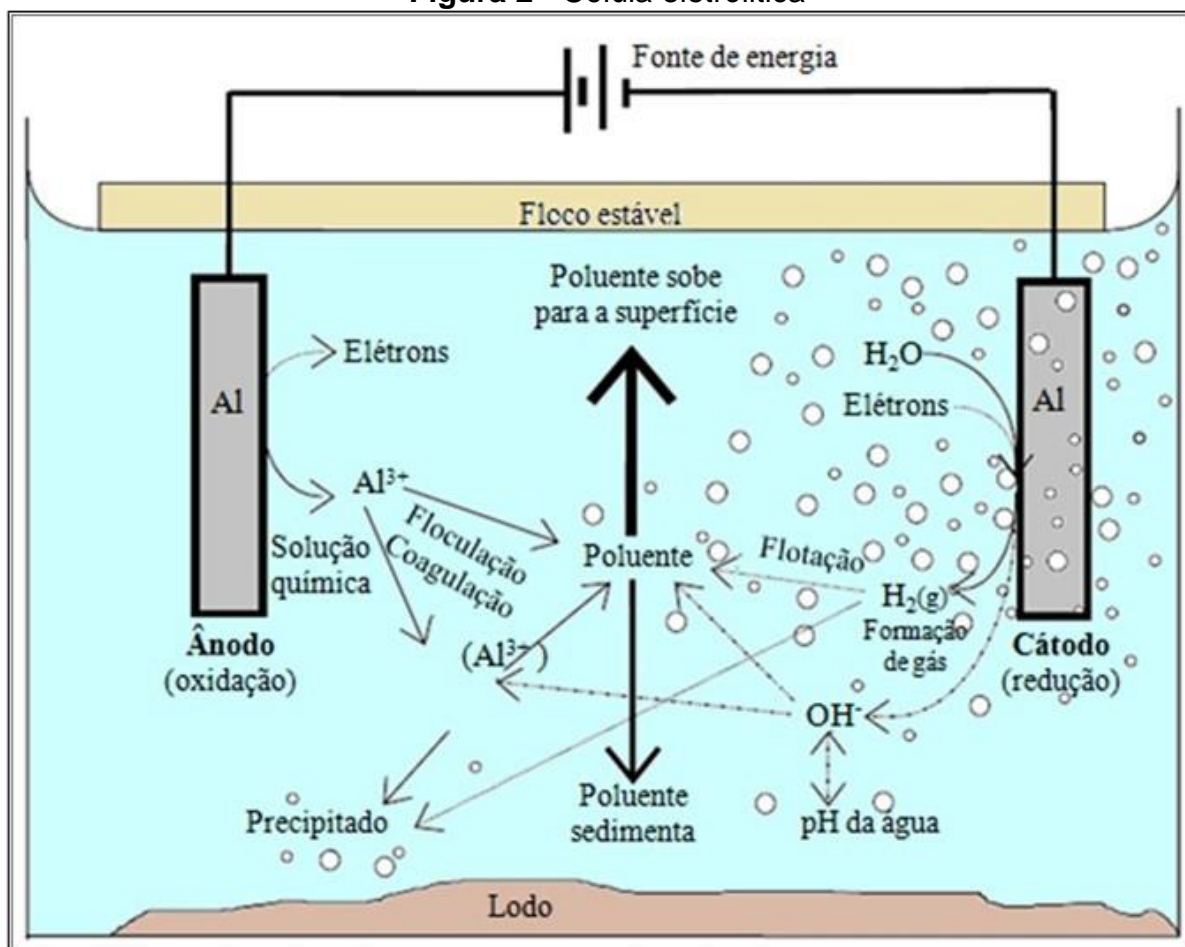
O processo de eletroflotação é muito relevante no tratamento de efluentes industriais, devido à viabilidade comprovada da vida útil do eletrodo, da liberação e do controle de alumínio, do aumento do pH no meio e a eficiência de remoção de poluentes.

A redução da turbidez é eficaz em 93%. Acredita-se que a vantagem está na remoção de teor de óleos e graxas (TOG) em 96,3%. A eficiência em redução do carbono orgânico total (COT) está em 68% (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

### 2.4.1 Eletrólise

Segundo Ferreira (2014), a eletroflotação consiste na aplicação de diferença de potencial (DDP) em uma célula eletrolítica com dois ou mais eletrodos formados por placas metálicas. Os polos dos eletrodos são ligados a uma fonte de energia externa, onde o ânodo e a chapa ligada ao polo positivo e o cátodo ao polo negativo. Quando estão conectados, o material do ânodo oxida e sofre corrosão, enquanto o cátodo sofre passivação, conforme ilustra na Figura 2.

Figura 2 - Célula eletrolítica



Fonte: desenvolvida pela autora com base em Holt et al., (2001).

Ferreira (2014) afirma que ocorrem três estágios sucessivos de operação durante a eletrofloculação, sendo: (a) a reação eletrolítica, a qual configura a oxidação do ânodo, que ocorre na liberação de íons metálicos para o efluente; (b) a aglutinação das partículas desestabilizadas, possibilitando a agregação em flocos que serão decantados (eletrocoagulação), sem adição de coagulante, a qual ocorre na fase aquosa, devido aos íons liberados para a formação do agente coagulante; (c) a geração de microbolhas, que sobem para a superfície sendo absorvidas pelos flocos formados nas colisões de coagulante com as partículas sólidas. A remoção ocorre por sedimentação ou flotação. O processo de eletroflotação possui eletrodo de sacrifício para diminuir a corrosão do ânodo e o processo de passivação do cátodo (CERQUEIRA, 2006).

#### 2.4.2 Reações no processo de eletroflotação

### 2.4.2.1 Reações do Alumínio

Segundo Oliveira (2012), o mecanismo da eletroflotação é dependente da química do meio aquoso e da condutividade. Dentre as reações para eletrodo de alumínio em um sistema de eletroflotação está a dissolução eletrolítica de ânodos de alumínio, a qual produz  $\text{Al}^{3+}$ , que na hidrólise forma agente coagulante  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que é polimerizado a  $\text{Aln}(\text{OH})_{3n}$ , como pode-se observar nas equações (1), (2), (3) e (4), e que serão responsáveis pela coagulação e formação das partículas coloidais (MOLLAH *et al.*, 2001, CRESPILO; REZENDE, 2004).

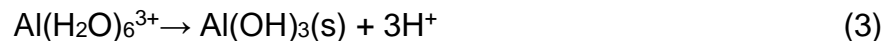
#### Oxidação do Alumínio Sólido (Reação Anódica)



#### Solvatação do Cátion Formado



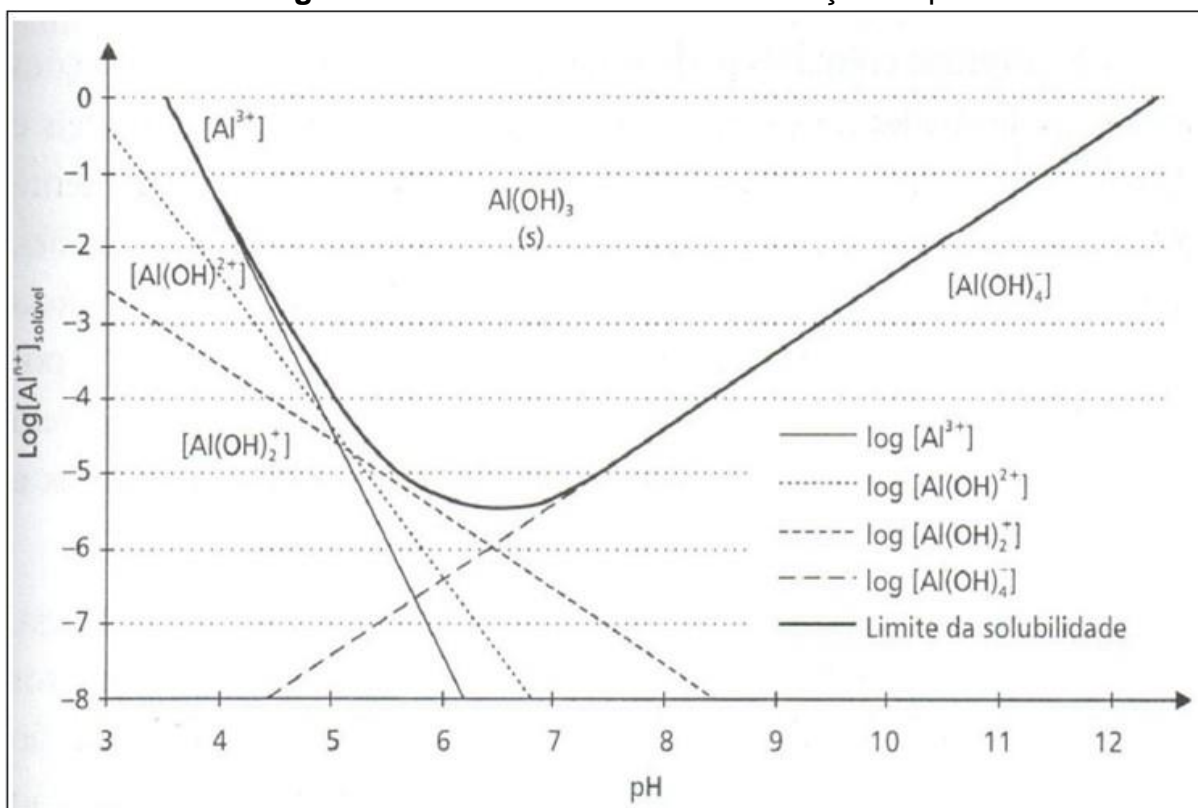
#### Formação do Agente Coagulante



#### Reação Secundária



Por meio da equação (4), verifica-se que diversos polímeros de alumínio podem ser formados, dependendo do pH do meio. Além disso, outros complexos de alumínio estão presentes na solução, como representado na Figura 3. Observa-se que quando o pH estiver acima de 7,0 outros complexos solúveis são formados (CRESPILO; REZENDE, 2004).

**Figura 3 - Hidrólise do alumínio em função do pH**

Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

### 2.4.3 Parâmetros de avaliação da eficiência da eletroflotação

Ferreira (2014) para a eficiência da eletroflotação é essencial que alguns parâmetros sejam controlados, como o tempo de eletrólise, a densidade da corrente, o diferencial de potencial aplicado, o pH do meio, o material dos eletrodos, a distância entre os eletrodos e o tempo de resistência.

#### 2.4.3.1 Tempo de eletrólise

O tempo de eletrólise diz respeito a um dos principais parâmetros do processo de eletroflotação, pois determina a taxa de produção de íons de alumínio em solução (KOBAYASHI *et al.*, 2006).

Assim, o tempo de eletrólise no tratamento de um determinado efluente depende de características, como: estabilidade e concentração dos contaminantes presentes no efluente, da concentração de eletrólito, do suporte utilizado, da temperatura, do pH do efluente, da área dos eletrodos, da corrente e da tensão aplicada (VLYSSIDES; ISRAILIDES, 1997).

Este parâmetro deve ser cuidadosamente controlado, já que está diretamente relacionado à quantidade de agente coagulante formado no efluente a ser tratado e, assim, na eficiência do processo de EC. No estudo realizado por Solak *et al.* (2009), observou-se a diminuição da eficiência de remoção de sólidos suspensos totais (SST), a partir de 2 minutos de eletrólise, tempo em que se observou 100% de remoção deste parâmetro. Os autores verificaram que o aumento do tempo de eletrólise provocou o aumento da quantidade de íons de alumínio em solução e, assim, incidiu no aumento da quantidade de SST no efluente tratado.

#### 2.4.3.2 Densidade da corrente

Ferreira (2014) afirma que a densidade da corrente aplicada controla a taxa de produção do agente coagulante e o diâmetro das bolhas formadas. Este motivo tem grande influência na eficiência da eletroflotação.

Dessa forma, o aumento da densidade da corrente faz com que ocorra a oxidação dos eletrodos, ampliando a concentração do agente coagulante. Isso provoca a geração de gases e o aumento do volume de material eliminado (poluentes). A densidade da corrente influencia o pH e o diâmetro das bolhas, e define qual processo prevalecerá na eliminação de poluentes, sendo a sedimentação ou a floculação (FERREIRA, 2014).

#### 2.4.3.3 Diferencial de potencial aplicado

Para Crespilho e Rezende (2004), o diferencial de potencial aplicado (DDP), está diretamente associada à corrosão do ânodo, o qual gera o agente coagulante, que é proporcional à DDP.

O potencial aplicado à célula eletrolítica está relacionado diretamente com a distância dos eletrodos. Quanto maior a distância entre os eletrodos mais alta é a resistência do meio. Ademais, o consumo de energia reduz, conforme a condutividade do fluido aumenta. Assim, quanto menor a distância entre os eletrodos e alta condutividade mais baixa será a potência (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

#### 2.4.3.4 pH do meio

Para Crespilho e Rezende (2004), a maior vantagem da eletroflotação e sua capacidade é neutralização do pH. Efluentes ácidos à eletroflotação tendem a aumentar o pH devido à redução de hidrogênio no cátodo, de forma que, quando alcalino, o pH tende a diminuir devido à formação de oxigênio no ânodo.

Segundo Ferreira (2014), o pH interfere na condutividade da solução, provocando a dissolução do eletrodo no potencial zeta das partículas coloidais do processo de coagulação. As bolhas formadas dependem do pH do efluente e do material do eletrodo.

De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, observou-se que as melhores eficiências de remoção de contaminantes foram encontradas na faixa de pH inicial de 5,0 a 9,0, sendo máximas entre 6,0 e 7,0. Esta é a faixa ótima de pH para formação do hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ , cujos flocos possuem grande área superficial útil para rápidas adsorções de compostos orgânicos solúveis e aprisionamento de partículas coloidais (AOUDJ *et al.*, 2010).

#### 2.4.3.5 Material de eletrodos

A escolha do eletrodo é muito importante, pois tem efeito significativo no processo de eletroflotação, de forma que os materiais mais utilizados são placas de ferro (Fe) e alumínio (Al) por apresentarem baixo custo, não serem tóxicos ao meio ambiente, serem de fácil acesso e apresentarem alta eficiência (FERREIRA, 2014).

A principal vantagem de trabalhar com eletrodo de alumínio é que este não apresenta coloração no efluente, ficando claro e estável. Os eletrodos de alumínio são mais apropriados para o tratamento de efluentes, contendo emulsões oleosas por sua eficácia na remoção da turbidez, DQO e sólidos suspensos (BORSA, 2014). Por esses motivos, neste trabalho será utilizado eletrodos de alumínio.

#### 2.4.3.6 Distância entre os eletrodos

Pertile (2014) afirma que a distância entre as placas de eletrodo para o processo de eletroflotação depende do efluente a ser tratado e das condições de processo.

Crespilho, Santana e Rezende (2004) reiteram que quando a condutividade do efluente for alta, recomenda-se utilizar maior espaçamento entre os eletrodos.

Destaca-se que a condutividade moderada requer menor espaçamento entre os eletrodos, reduz o consumo de energia e a corrente permanece a mesma.

#### 2.4.3.7 Arranjo dos eletrodos

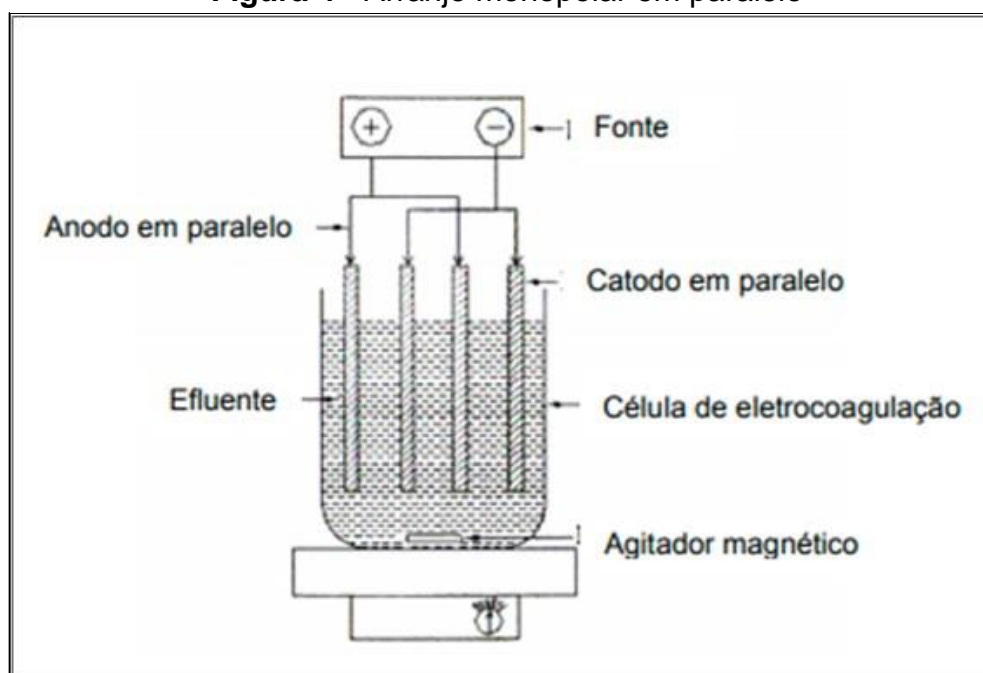
Segundo Ferreira (2014), a geometria para eletrodos nos reatores tem várias possibilidades, as mais comuns é o arranjo monopolar, que pode ser utilizado em série ou em paralelo e o arranjo bipolar.

##### 2.4.3.7.1 Arranjos monopolares

No arranjo monopolar a configuração pode ser conectada tanto em paralelo quanto em série. O arranjo consiste em uma célula eletrolítica com um cátodo e um ânodo conectados em uma fonte de potencial (FERREIRA, 2014).

No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos, e o eletrodo de sacrifício se conecta internamente com cada um de acordo com a resistência (FERREIRA, 2014). Este arranjo pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4** - Arranjo monopolar em paralelo

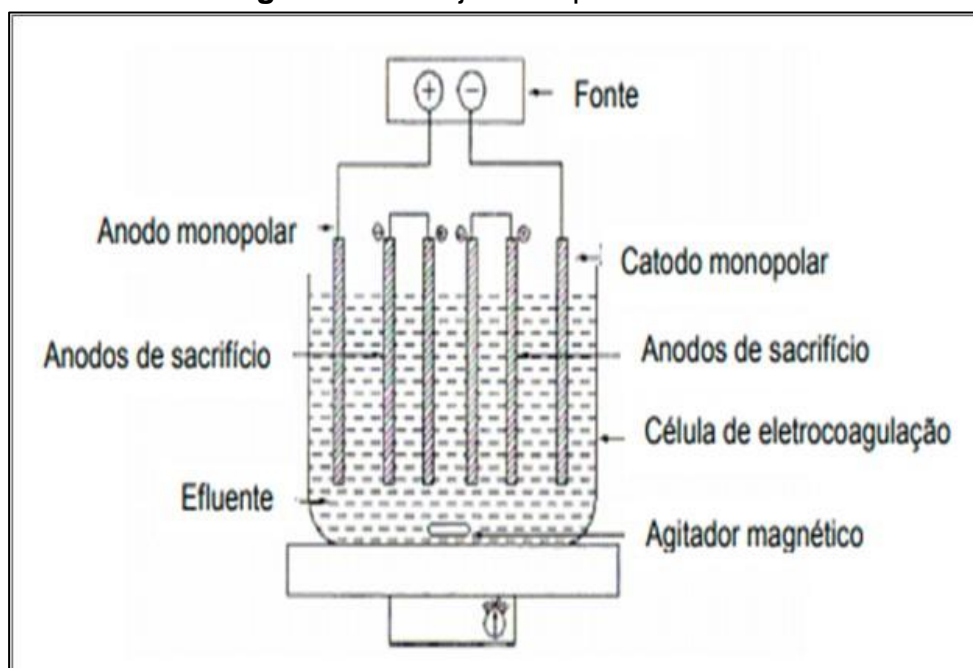


Fonte: Mollah (2004).



Segundo Crespilho, Santana e Rezende (2004), o arranjo em série necessita de maior diferença de potencial aplicada, para que a corrente passe por todos os eletrodos de forma igual, pois os eletrodos conectados têm maior resistência. Este arranjo está disponível na Figura 5.

**Figura 5** - Arranjo monopolar em série

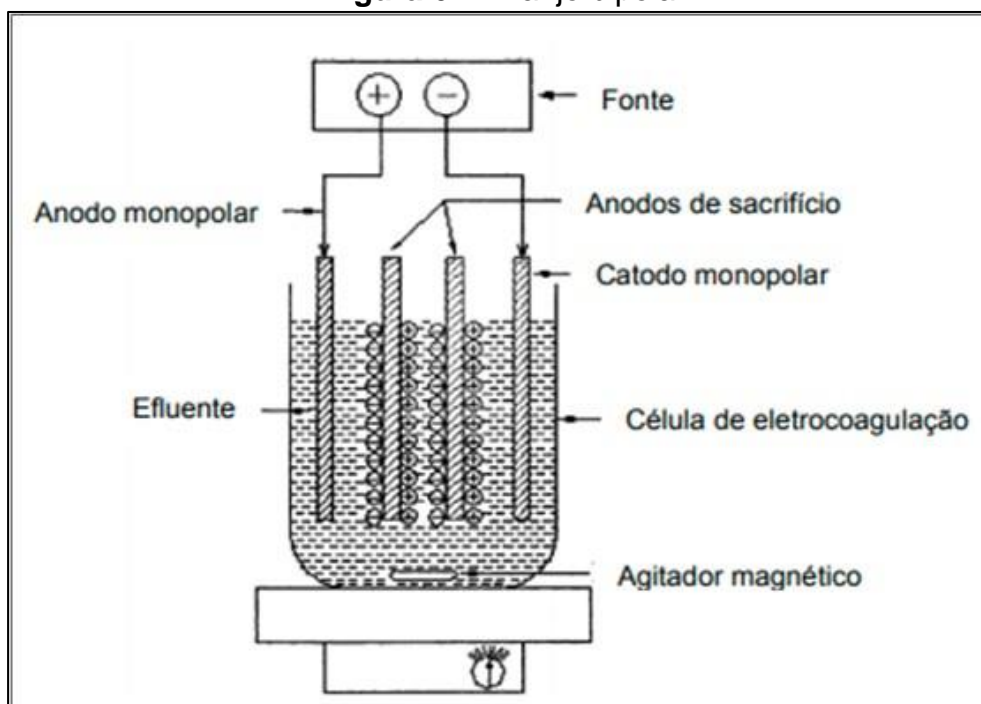


Fonte: Mollah (2004).

#### 2.4.3.7.2 Arranjos bipolares

O arranjo de eletrodos monopolares é conectado com a fonte externa. Os eletrodos de sacrifício são colocados no meio dos eletrodos paralelos, sem ligação entre eles (CRESPILO; REZENDE, 2004). Esta configuração está disposta na Figura 6.

**Figura 6 - Arranjo bipolar**



Fonte: Mollah (2004).

Esse arranjo é mais fácil de construir e de fazer manutenção, pois na alimentação são somente dois eletrodos. Os eletrodos de sacrifício são chamados de bipolares e os eletrodos dos extremos são denominados monopolares. Quando a corrente elétrica passa por dois eletrodos, os lados neutros da placa são transformados em lados carregados com carga oposta à do eletrodo paralelo (FERREIRA, 2014).

#### 2.4.3.8 Passivação dos eletrodos

Quando o metal está em contato com o ar consiste na formação de uma película fina de óxido criando a proteção contra a corrosão do eletrodo (CERQUEIRA, 2006).

Segundo Ferreira (2014), a limitação do processo de eletroflotação é a invariável passivação dos eletrodos, a qual diz respeito a um filme passivo capaz de aumentar a resistividade do eletrodo, tornando o processo ineficaz.

A formação de filme passivo ocorre durante a eletrólise. A região próxima do cátodo tem excesso de íons  $\text{OH}^-$  quando os ânions atacam a superfície do eletrodo (CRESPILHO; RESENDE 2004).

A eletroflotação com inversão de polaridade diminui a passivação, assim, conseqüentemente, o ganho na vida útil do eletrodo é mais eficiente para a remoção

de poluentes, comparando com a eletroflotação sem inversão de polaridade (CRESPILHO; RESENDE 2004).

#### 2.4.4 Vantagens e desvantagens da eletroflotação

O Quadro 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens do processo de eletroflotação.

**Quadro 2** - Vantagens e desvantagens do processo de eletroflotação

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Versatilidade, podendo ser utilizadas como um sistema modular em áreas remotas.	Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação ou desgaste.
Equipamento simples e de fácil operação, em que ocorre e o potencial aplicado.	O consumo de energia elétrica pode ser dispendioso em algumas regiões.
Efluente tratado não apresenta cor, nem odor ofensivo e contém menos sólidos totais dissolvidos.	Um filme de óxido impermeável pode ser formado no catodo, conduzido à perda de eficiência da unidade.
Os flocos formados com estabilidade, e a remoção por simples filtração.	Requer alta condutividade do efluente.
Remove partículas coloidais, pois o campo elétrico promove o contato entre as partículas e facilita a coagulação.	Necessita de alta tensão elétrica para remoção de contaminantes que requerem potencial de redução elevado. O uso de elevado potencial resulta em elevado consumo de energia.
Controle do fluxo de bolhas, leva os contaminantes ao topo do reator onde pode ser removido com facilidade.	Baixa atuação em compostos que não são eletroquimicamente degradados, como fenóis.
Sem adição de produto químico.	
Baixo custo de instalação da unidade.	
Maior vantagem é a remoção de óleos e graxas devido a facilidade de coagulação e flotação das moléculas.	

Fonte: desenvolvido pela autora com base em Ferreira (2014).

## 2.5 TRATAMENTO POR ADSORÇÃO

É um fenômeno de superfície, nela ocorre a interação entre uma substância (molécula, íons, etc.) com a superfície de uma partícula, que pode ser o carvão ativado denominado adsorvente. Segundo Cavalcanti (2016), a adsorção química configura o processo de separação de substâncias orgânicas e inorgânicas. A adsorção ocorre quando a ligação química entre o carvão ativado e o adsorvato é forte, se tornando irreversível. Se a reação é fraca, a adsorção pode ser revertida.

O carvão ativado em pó pode ser lançado diretamente no tanque de aeração, onde ocorre simultaneamente a oxidação biológica e adsorção (física e química), deixando o efluente tratado com maior nível de depuração com relação ao DQO, DBO e TOG (CAVALCANTI, 2016).

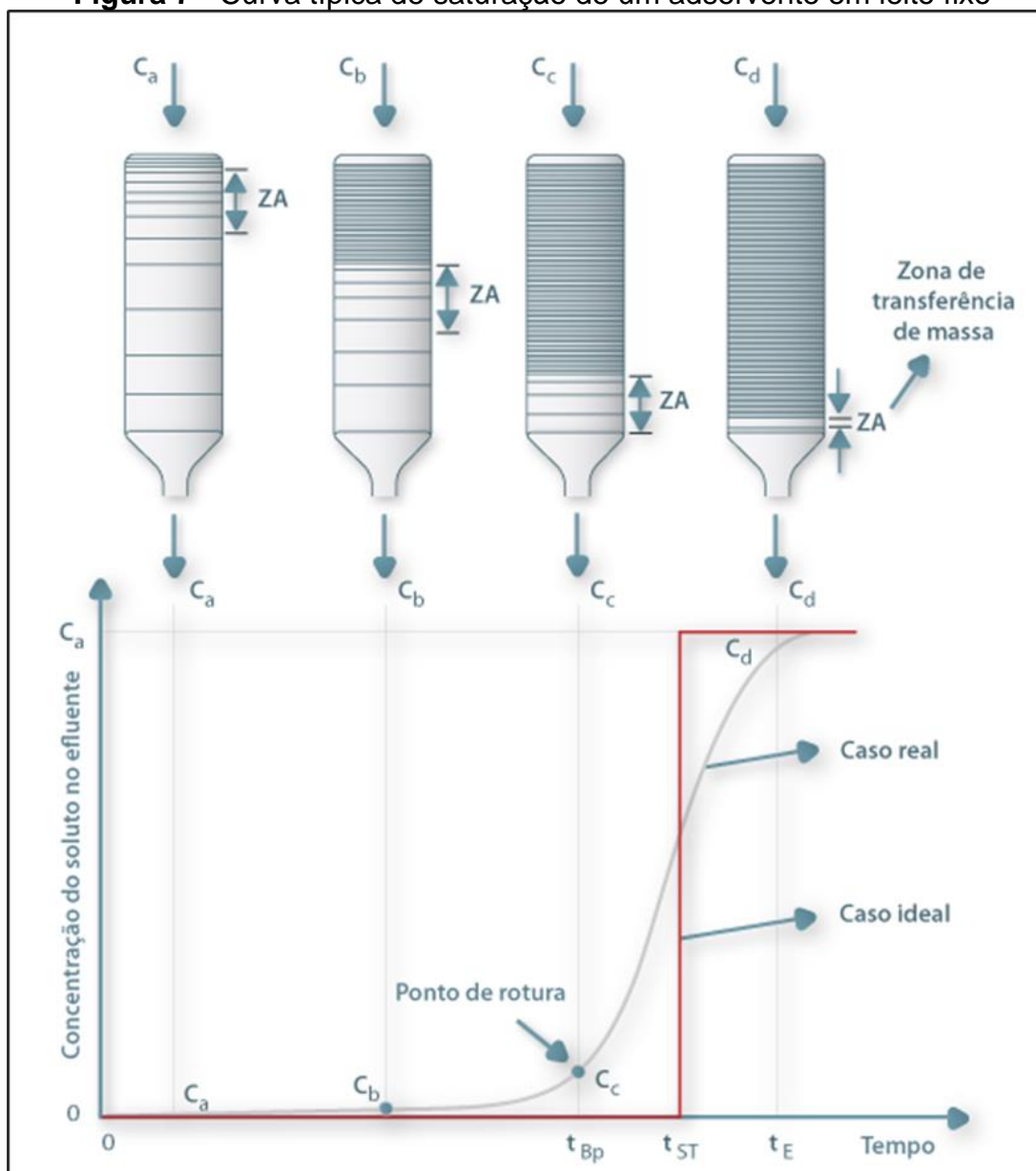
A adsorção pode ser realizada em modo contínuo, geralmente em coluna vertical onde o efluente entra na parte superior. O adsorvente mais utilizado é o CAG e o modo de ativação pode ser feita por meio da injeção de oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio (oxidante poderoso) na coluna, com o intuito de promover a degradação biológica no meio, responsável pela remoção de COT (CAVALCANTI, 2016). Neste trabalho será utilizada coluna com adsorvente carvão ativado granulado.

### **2.5.1 Curva de ruptura em leito fixo**

Em leito fixo, o carvão ativado na forma de grão é atravessado por um gás ou um líquido. O carvão satura-se progressivamente. A curva de adsorção corresponde a evolução da concentração na saída de um leito fixo, alimentado de forma contínua por uma solução de concentração  $C_0$  (SOUSA NETO, 2012).

A Figura 7 apresenta as características da curva de adsorção, sendo o tempo de ruptura ( $t_r$ ) correspondente ao tempo que o leito leva para saturar e o soluto ser detectado na saída do leito fixo (SOUSA NETO, 2012).

**Figura 7 - Curva típica de saturação de um adsorvente em leito fixo**



Fonte: Sousa Neto (2012).

Nota:  $C_{saída}$ : concentração na saída do leito fixo;

$C_0$ : concentração da alimentação;

$C_r$ : concentração de saída máxima tolerada (ruptura).

## 2.6 REÚSO DE EFLUENTES A PARTIR DA ELETROFLOTAÇÃO

Para Crespilho, Santana e Rezende (2004), o método de eletroflotação é efetivo, devido à facilidade de coagulação e floculação das moléculas de óleos e graxas, através das microbolhas.

O Quadro 3 evidencia alguns estudos realizados sobre a aplicação do método de eletroflotação, bem como os objetivos, o material utilizado e os resultados obtidos em cada um dos estudos.

**Quadro 3** - Estudos realizados sobre o método de eletroflotação

<b>Autor/ano</b>	<b>Objetivo/Efluente</b>	<b>Material Utilizado</b>	<b>Resultado da eletroflotação</b>
<b>Cerqueira (2006)</b>	Redução de poluentes de efluente têxtil.	Eletrodos de alumínio e ferro.	Remoção com eletrodos de alumínio (DQO 70%, COR 81% e turbidez 93%) e ferro (DQO 61%, COR 95% e turbidez 96%).
<b>Crespilho, Santana e Rezende (2004)</b>	Remoção de óleos e graxas.	Eletrodos de alumínio, inversor de polaridade.	Remoção de 99% de cor e turbidez 7 NUT e 93% de redução DQO, remoção de 96,3% de óleos e graxas.
<b>Koby et al. (2006)</b>	Remoção de turbidez e DQO de águas residuais, na fabricação de batatas fritas.	Eletrodo de alumínio	Remoção de turbidez em 98% e DQO 60%.
<b>Oliveira (2012)</b>	Remoção de teor de óleos e graxas.	Eletrodo de ferro.	Remoção de TOG em fluxo contínuo em reator CSTR em 99%.
<b>Pertile (2014)</b>	Remoção de contaminantes para a possibilidade de descarte de efluente tratado.	Eletrodos de Alumínio, corrente contínua, sistema de inversão de polaridade.	Remoção de 99,55% de cianeto total, 22,49% de íons níquel, 52,66% de íons cobre e 100% de íons de zinco.
<b>Silva et. Al (2017)</b>	Remoção de DQO e turbidez.	Eletrodos de alumínio.	Remoção entre 24 a 74% de DQO, remoção de 90% de turbidez e sólidos.
<b>Theodoro (2010)</b>	Redução de contaminantes no efluente.	Arranjo de eletrodos de ferro.	Remoção de 90% de DQO e sólidos totais, remoção de 100% de cor e turbidez.

Fonte: desenvolvida pela autora.

Para Pertile (2014), a qualidade da água para reuso é definida por vários parâmetros físicos e químicos após o tratamento de efluentes, onde se pode atender

os parâmetros exigidos por entidades públicas para a realização de despejos de efluentes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA DO EFLUENTE

A coleta do efluente foi realizada em uma empresa metalúrgica localizada na cidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, no dia 14 de setembro de 2021. Para o tratamento, foram coletados 60 litros de efluente de amostra, que permitiu a realização de todos os ensaios de caracterização.

#### 3.2 AMOSTRAS DO EFLUENTE

As amostras foram separadas por tempo de tratamento de eletroflotação. O Quadro 4 apresenta a especificação das amostras.

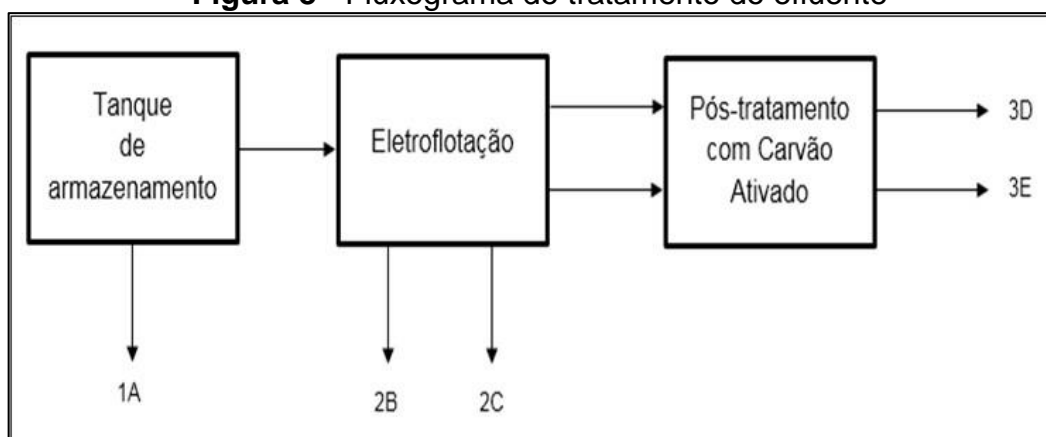
**Quadro 4** - Especificação das Amostras

<b>Amostra</b>	<b>Descrição da Amostra</b>
1A	Efluente Bruto
2B	Eletroflotação 15 min.
2C	Eletroflotação 30 min.
3D	Eletroflotação 15 min + pós-tratamento 60 min.
3E	Eletroflotação 30 min. + pós-tratamento 60 min.

Fonte: desenvolvida pela autora.

A partir disso, a Figura 8 tem o propósito de evidenciar o fluxograma da coleta das amostras.

**Figura 8** - Fluxograma do tratamento do efluente



Fonte: desenvolvida pela autora.



O efluente bruto foi caracterizado como amostra 1A. As amostras 2B e 2C foram tratadas com tempo de eletroflotação de 15 e 30 minutos, respectivamente. As amostras 3D e 3E foram tratadas por eletroflotação adsorção de 15 e 30 minutos, respectivamente. Em seguida, observou-se que o efluente decantou sólidos sedimentáveis. Após uma hora em decantação em cone Imhoff, foi retirado o sobrenadante e o pós-tratamento foi feito por adsorção com carvão ativado em coluna de vidro por 60 minutos.

### 3.3 REATOR DE ELETROFLOTAÇÃO

Os ensaios foram realizados no LCOR G205 da Universidade de Caxias do Sul (UCS), em sistema protótipo no laboratório de Engenharia Química, em um reator de acrílico com volume total de 7 L e volume útil de 5 L. O ensaio foi realizado em batelada por agitação constante de 200 rpm. Utilizou-se eletrodo de chapa de alumínio de 2mm de espessura com dimensões de 140mm x 100mm, disposto em arranjo monopolar paralelo com espaçamentos de 10mm entre eles, ligados em uma fonte externa de 8V de tensão e a corrente permaneceu em 5A, conforme indica a Figura 9.

**Figura 9** - Esquema de Eletroflotação



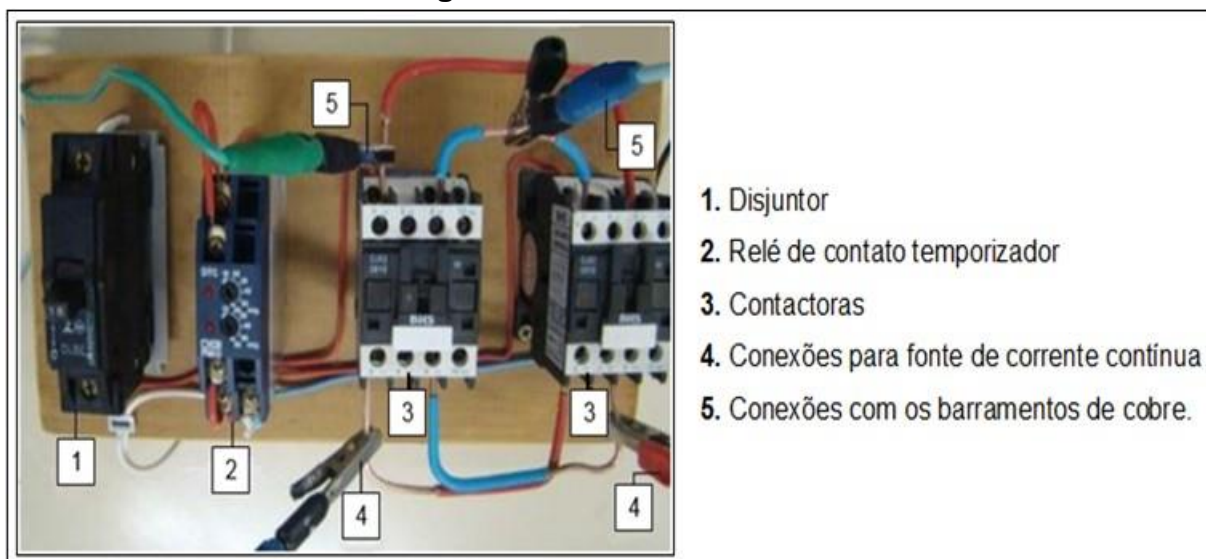
Fonte: desenvolvida pela autora.

Para evitar a passivação dos eletrodos, através da corrente, foi utilizada a inversão de polaridade durante o tratamento.

### 3.3.1 Conexão monopolar do reator de eletroflotação

Os experimentos foram conduzidos em batelada e a configuração dos eletrodos de alumínio monopolar em paralelo com inversor de polaridade, que consiste em um sistema onde o sentido da corrente é invertido em intervalos de tempo. Sendo assim, o cátodo passa a se comportar como ânodo e vice-versa, melhorar o desempenho do eletrodo e contribui para reduzir o efeito de passivação do cátodo (CRESPILHO et al., 2004). O sistema de inversão de polos pode ser observado na Figura 10.

**Figura 10** - Inversor de Pólos



Fonte: desenvolvida pela autora.

O sistema de inversão de polos é constituído por um par de contactoras de três polos da marca BHS e referência CJX2-0910. A saída de cada contactora teve a ligação de polos invertida. Um relé de contato temporizado da marca Digimec e referência DTC-1 foram responsáveis pelo controle de acionamento de cada contactora, com um tempo de 20 segundos ligada e intervalo de 15 segundos para acionamento de cada contactora, controlados através de dois dispositivos na parte superior e um disjuntor responsável pelo acionamento e desligamento do sistema.

### 3.3.2 Eletrodos de alumínio

Foram utilizadas como eletrodos chapas retangulares de alumínio comercial com 99% de pureza, cuja composição química é apresentada no Tabela 2.

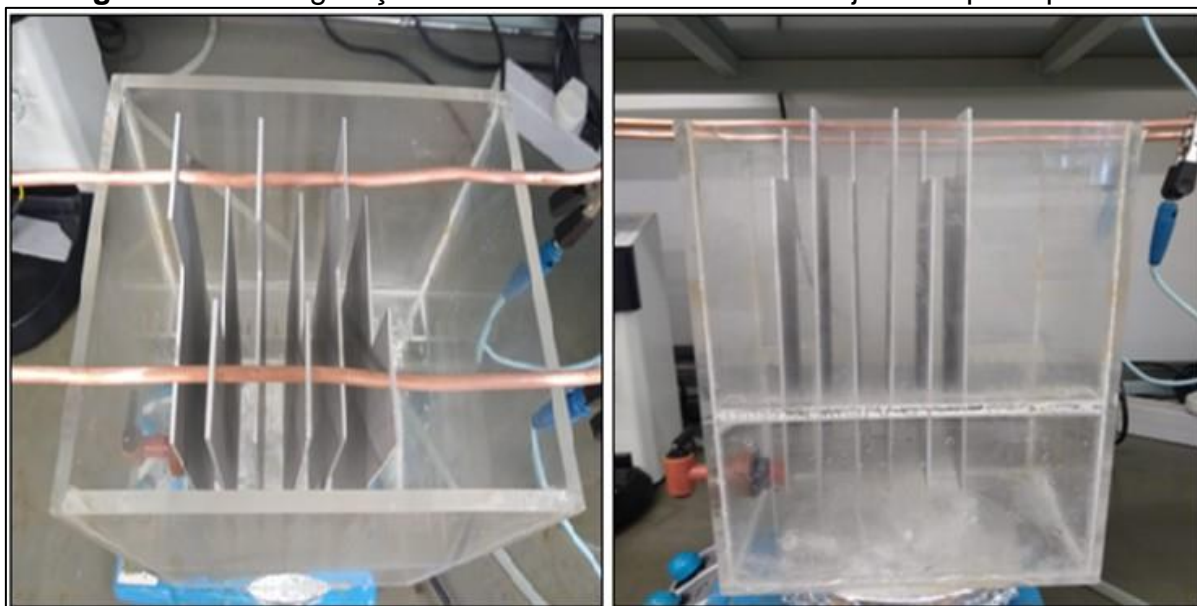
**Tabela 2** - Composição química dos eletrodos de alumínio (% máximo em peso)

<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Si+Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Outros</b>
0,05-0,20	0,05	0,1	0,95	99,00	0,15

Fonte: ALCOA (2011).

Os eletrodos foram ligados a fonte de corrente contínua, marca Tecnovolt, modelo RTMN 125022/S - Patrimônio 47097, que permite o ajuste de tensão e corrente aplicada no sistema. Para sustentar os eletrodos e promover a passagem de tensão, uma vez que configura um ótimo condutor, foi utilizado barramentos de cobre comerciais de 4,75mm de diâmetro e 250mm de comprimento. O reator de acrílico foi desenvolvido com encaixes com espaçamento de 10mm. Os eletrodos de alumínio foram acoplados neste distanciamento, conforme indica a Figura 11.

**Figura 11** - Configuração do eletrodo de alumínio arranjo monopolar paralelo



Fonte: desenvolvida pela autora.

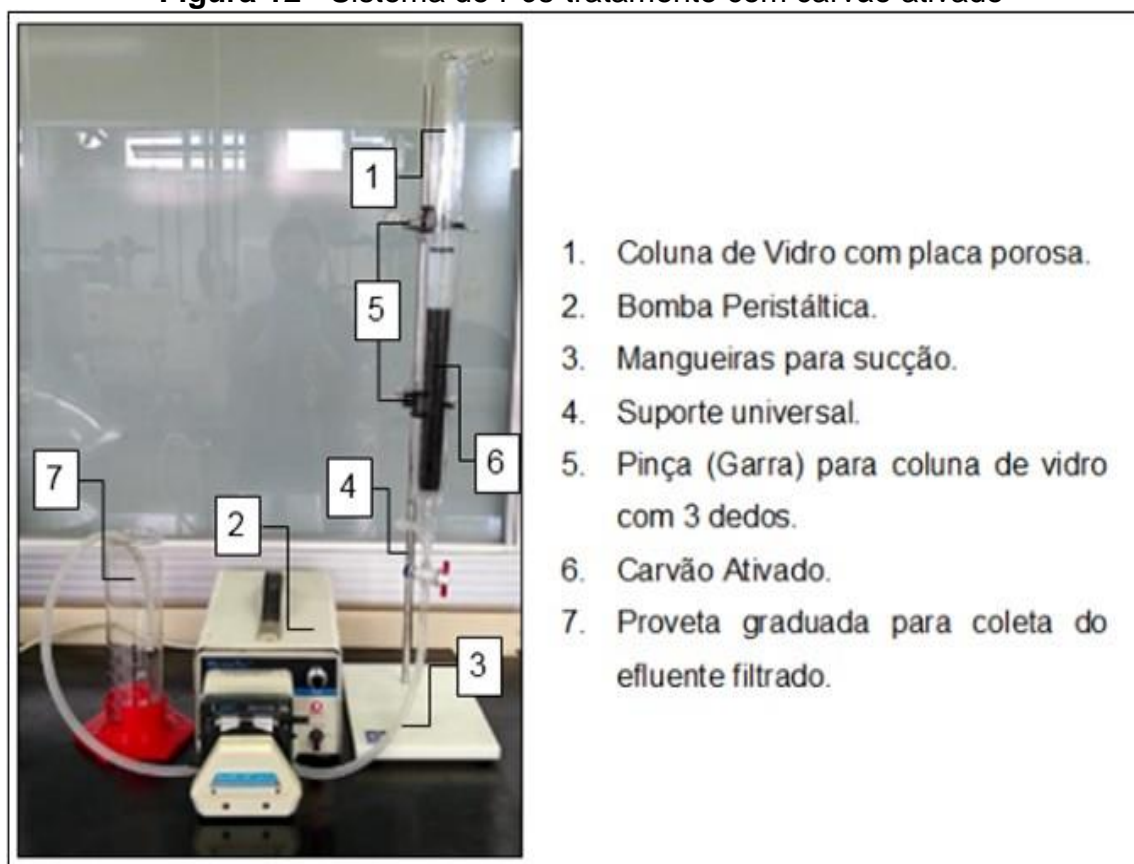
### 3.4 PÓS-TRATAMENTO COM CARVÃO ATIVADO

O pós-tratamento do efluente por adsorção com carvão ativado granulado (CAG), foi realizado em escala de bancada no Laboratório de Tecnologia Ambiental

(LATAM) da UCS. Para a montagem do sistema de adsorção com adsorvente carvão ativado, utilizou-se uma coluna de vidro com placa porosa em um suporte universal. O adsorvente foi pesado, lavado e secado. Na coluna de vidro foi adicionado 20 gramas de carvão ativado.

Com isso, observou-se que para filtração foi necessária uma bomba peristáltica por sucção. O tempo de filtração foi de 60 minutos, conforme demonstra a Figura 12.

**Figura 12 - Sistema de Pós-tratamento com carvão ativado**



Fonte: desenvolvida pela autora.

Nota: Dados do meio (adsorvente): Carvão ativado Granulado Comercial; Tipo: 8 x 30; Lote: Amostra. Fabricação: novembro 2018

### 3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES

No Quadro 5 estão correlacionados os parâmetros físico-químicos analisados em laboratório de análises e pesquisas ambientais o LAPAM da UCS, com o efluente bruto e com o efluente tratado do processo de eletroflotação, seguindo os métodos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. No laboratório LATAM da UCS foram feitas análises de sólidos sedimentáveis e da cor, a qual foi possível visualizá-la entre as duas amostras.

**Quadro 5 - Parâmetros e metodologias de avaliação do efluente tratado**

<b>Parâmetro (unidade)</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Local/Equipamento</b>
pH	Potenciometria	LCOR/pHmetro Digimed, modelo DM-22
Turbidez (NTU)	Método Nefelométrica	LAPAM/Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2130 B
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Método de refluxo aberto com dicromato de potássio	LAPAM/Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 5220 B
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Métodos Gravimétrico	LAPAM/Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 2540 B
TOG - Teor de Óleos e graxas (mg/L)	Determinação por Gravimetria	LAPAM/Standard 22th ed
Condutividade (µS/cm)	Condutivimetria	LCOR/Condutímetro Digimed, modelo DM-32
Fosforo Total (mg/L)	Determinação Colorimétrica por Espectrofotometria UV/vis	LAPAM/Standard Methods 22th ed. 2012 - Método 4500 P
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	Determinação Titulométrica	LAPAM/Standard Methods 23th ed. 2017 - Método 4500
Alumínio Total	Determinação de Metais por Espectrometria de Emissão de Plasma: Método de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	LAPAM/Standard Methods 23th ed. 2017 - Método 3120

Fonte: desenvolvida pela autora.

### 3.6 CÁLCULO DE CUSTO DO TRATAMENTO DE ELETROFLOTAÇÃO

Para o cálculo do custo de tratamento de eletroflotação, foi necessário realizar o cálculo da massa de eletroflotação consumida na reação e a potência necessária para o tratamento. Com a Equação 5, pode-se calcular a quantidade de massa consumida do eletrodo, de acordo com Crespilho e Rezende (2004).

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (5)$$

Onde,

$m_{el}$  = massa do eletrodo consumida (g);

$i$  = corrente aplicada (A);

$t$  = tempo de aplicação da corrente (s);

$M$  = massa molar do elemento presente no eletrodo (g/mol);

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação;

$F$  = constante de Faraday  $9,65 \times 10^4$  C/mol.

Na Equação 6, pode ser obtido o cálculo de consumo energético (KOBYA *et al.*, 2006).

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \times i \times t}{V} \quad (6)$$

Onde,

$C_{\text{energia}}$  = energia consumida (kWh/m<sup>3</sup>);

$U$  = tensão aplicada (V);

$i$  = corrente (A);

$t$  = tempo de tratamento (s);

$V$  = volume do efluente tratado (m<sup>3</sup>).

Na Equação 7, pode ser calculado o custo simplificado da operação (KOBYA *et al.*, 2006).

$$C_{\text{operação}} = aC_{\text{energia}} + bC_{\text{eletrodo}} \quad (7)$$

Onde,

$C_{\text{operação}}$  = custo da operação (R\$/m<sup>3</sup> de efluente tratado);

$a$  = custo da energia elétrica (R\$/kWh);

$C_{\text{energia}}$  = energia consumida (kWh/m<sup>3</sup>);

$b$  = custo do eletrodo de alumínio (R\$/kg);

$C_{\text{eletrodo}}$  = consumo do eletrodo por volume de efluente tratado (kg/m<sup>3</sup>);

### 3.7 CÁLCULO DE SATURAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Para calcular o tempo de saturação do carvão será utilizada a regressão linear da curva de DQO *versus* tempo, onde pode-se analisar a quantidade de massa do DQO sobre a massa do carvão ativado. Tem-se os dados da massa específica do carvão e a área da coluna de carvão para a filtração.

Na Equação 8, o cálculo da massa de DQO para as análises de 15 a 30 minutos de eletroflotação, respectivamente.

$$m_{DQO} = V \times (DQO_i - DQO_f) \quad (8)$$

Onde,

$m_{DQO}$  = massa de demanda química (g)

$V$  = vazão (L/h)

$DQO_i$  = demanda química inicial

$DQO_f$  = demanda química final

A Equação 9 elucida o cálculo do volume de carvão utilizado na coluna de vidro para a adsorção de DQO da eletroflotação de 15 a 30 minutos respectivamente.

$$V_{CA} = \frac{\pi \times D^2}{4} \times h \quad (9)$$

Onde,

$V_{CA}$  = volume do carvão ativado

$D$  = diâmetro

$h$  = altura do volume do carvão na coluna de vidro

Na Equação 10 consta o cálculo da relação de massa de DQO em relação à massa de carvão ativado.

$$Relação = \frac{m_{DQO}}{m_{CA}} \quad (10)$$

Onde,

$m_{DQO}$  = massa de demanda química (g)

$m_{CA}$  = massa do carvão ativado

A Equação 11 apresenta o cálculo para avaliar a saturação do carvão ativado no que tange à vazão na estação de tratamento em relação ao processo de eletroflotação de 15 e 30 minutos respectivamente.

$$m_{DQO} = Q \times (DQO_i - DQO_{m\u00e9dia}) \quad (11)$$

Onde,

$Q$  = vazão (m<sup>3</sup>/dia)

$DQO_{m\u00e9dia}$  = média demanda química



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão dos ensaios de tratamento do efluente com eletroflotação e a sua caracterização em laboratório. Os resultados das amostras tratadas são comparados ao efluente bruto.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

O efluente bruto foi caracterizado e os resultados dos parâmetros estão disponíveis no Tabela 3, juntamente com os padrões de emissão estipulados pela Resolução nº 355 de 2017 (CONSEMA, 2017).

**Tabela 3 - Caracterização do efluente bruto**

Parâmetro	Resultados	Unidade	Padrão de emissão CONSEMA 355/2017
Cor	25	µC	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor
Demanda bioquímica de oxigênio	309	mgO <sub>2</sub> /L	< = 180 mg/l
Demanda química de oxigênio	615	mgO <sub>2</sub> /L	< = 400 mg/l
Alumínio	3,74	mg Al/L	10 mg/L
Condutividade (25°C)	1945	µS/cm	-
Turbidez	1400	NTU	-
Óleos e graxas minerais	29	mg/L	< = 10 mg/L
pH	9,32		entre 6,0 e 9,0
Sólidos sedimentáveis	0,2	ml/L	< = 1,0 ml/L em teste de 1 (uma) hora em "Cone Imhoff"
Sólidos Suspensos totais	50	mg/L	< = 180 mg/l
Sólidos dissolvidos totais	1020	mg/L	-
Sólidos totais	1620	mg/L	-
Temperatura	15,8	°C	< 40°C

Fonte: desenvolvida pela autora.

Os parâmetros de condutividade elétrica, turbidez, sólidos dissolvidos e sólidos totais não determina limite estipulado pela resolução nº 355 de 2017. O DQO, DBO,

óleos e graxas e pH estão acima do limite de especificação, e os demais parâmetros estariam adequados para o descarte, porém, por terem parâmetros acima do estipulado pela Resolução, o efluente não pode ser descartado em recursos hídricos ou rede pública sem tratamento.

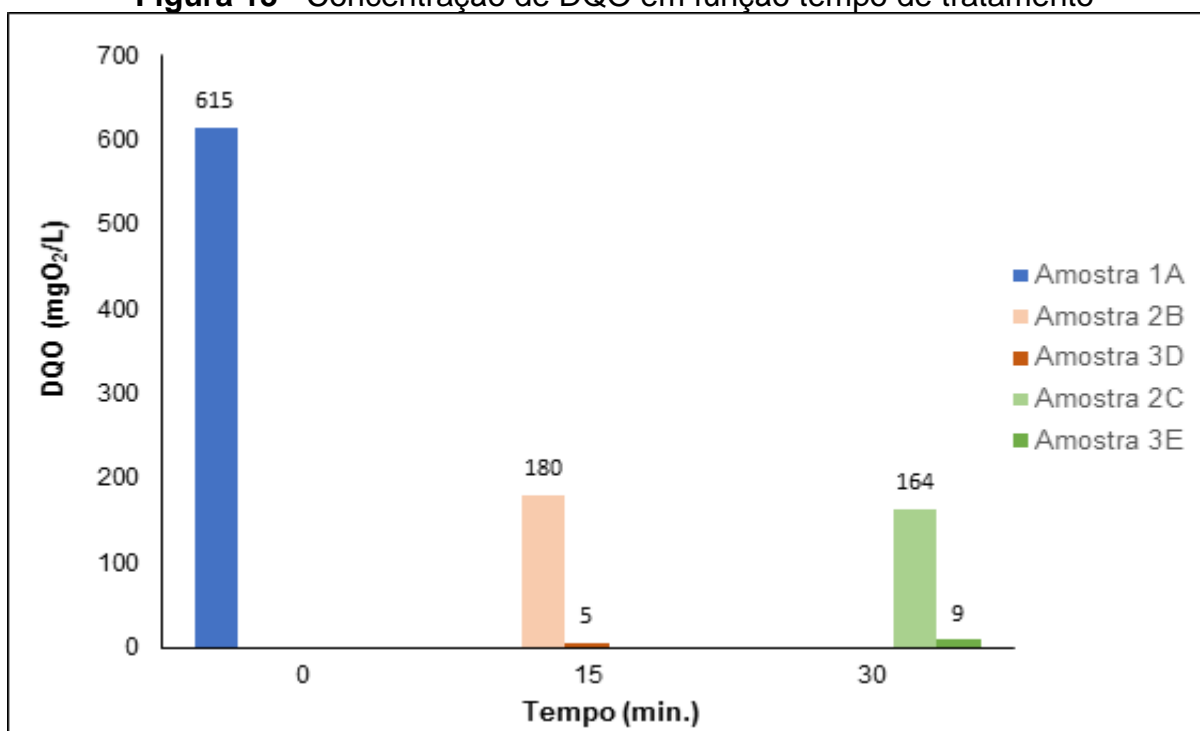
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TRATADOS

### 4.2.1 Análise de demanda química de oxigênio

Na Figura 13 estão representados os valores de demanda química de oxigênio obtidos para os diferentes tempos de tratamento de eletroflotação com e sem tratamento posterior.

A demanda química de oxigênio medida para o efluente bruto foi de 615 mg/L e o valor reduziu no decorrer do tempo de tratamento de eletroflotação com pós-tratamento de 60 minutos, chegando ao valor mínimo de 5 mg/L na amostra 3D e 9 mg/L na amostra 3E.

**Figura 13** - Concentração de DQO em função tempo de tratamento



Fonte: desenvolvida pela autora.

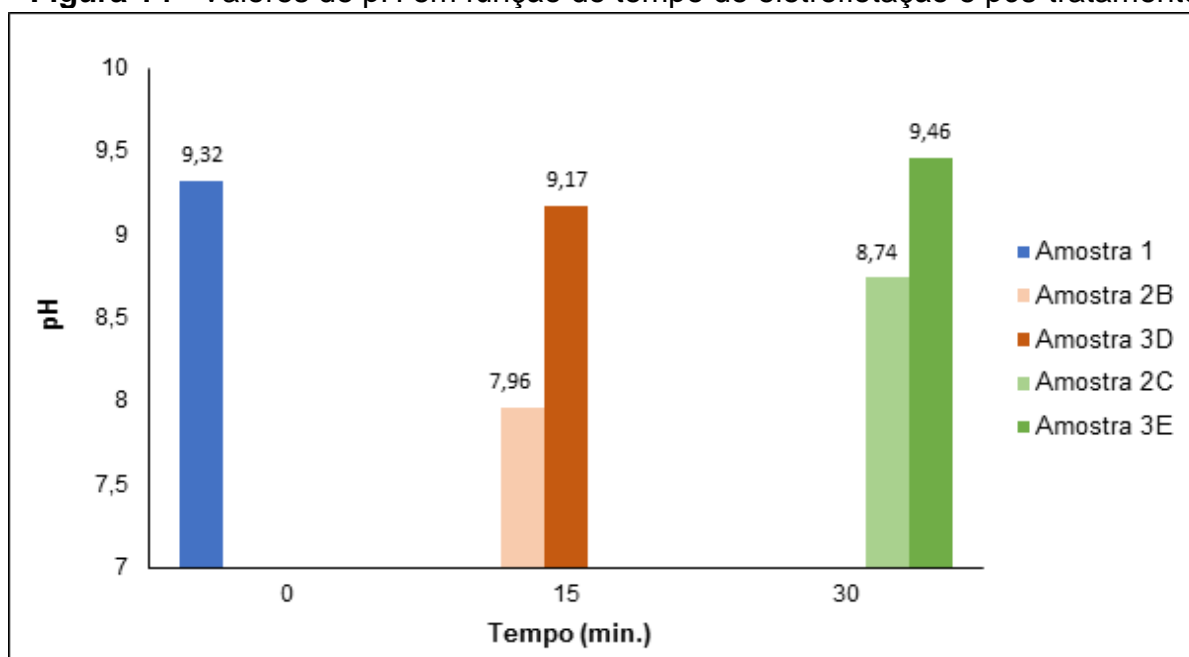
O percentual de remoção de demanda química de oxigênio com o pós-tratamento foi calculado em 98,4% na amostra 3D e 97,09% na amostra 3E. Para as amostras sem o pós tratamento, a redução ocorreu nos 15 minutos. O percentual de remoção calculado foi de 47%.

A Resolução nº 355 de 2017 prevê que os valores de lançamento de demanda química de oxigênio para efluentes em recursos hídricos estão entre 330 mg/L e 150 mg/L de acordo com a vazão, conforme indica o Tabela 1 (CONSEMA, 2017). Portanto, os ensaios realizados de demanda química de oxigênio ficaram abaixo do limite da norma. Dessa maneira, o efluente tratado atende a normativa. Destaca-se que a empresa de coleta do efluente bruto se enquadra em uma organização de médio a grande porte e, portanto, a vazão de efluente é menor que 100 m<sup>3</sup>/dia, como explana as especificações do Quadro 1.

#### 4.2.2 Análises de pH

Para Kobya et al. (2006) que mudanças nos valores de pH, elas dependem do material do eletrodo e do pH inicial do efluente. As análises de pH das amostras tratadas se mantiveram entre 7,96 e 9,46, aumentando em relação ao efluente bruto que tinha um pH de 9,32. A Figura 14 elucida o comportamento do pH nas amostras.

**Figura 14** - Valores de pH em função do tempo de eletroflotação e pós-tratamento



Fonte: desenvolvida pela autora.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), esse incremento de pH ocorre pela liberação de íons alumínio do eletrodo para o meio, tornando-o mais alcalino. As amostras apresentaram pH maior que 9,0 no pós-tratamento, obtendo pH de 9,17 para amostra 3D e pH de 9,46 para amostra 3E. Para o lançamento de efluente em recursos hídricos, a resolução nº 355 de 2017 esclarece que os parâmetros ficam entre 6,0 e 9,0 (CONSEMA, 2017). À vista disso, para descarte o parâmetro não está adequado. Assim, é necessário passar por um tratamento para reduzir o pH.

#### 4.2.3 Análise de concentração de alumínio

A concentração de alumínio aumentou de acordo com o tempo do tratamento. Isso ocorre devido ao consumo dos eletrodos que liberam alumínio no efluente tratado. A Tabela 4 descreve os resultados relativos à concentração de alumínio em função do tempo de eletroflotação e do pH.

**Tabela 4** - Concentração de alumínio em função do tempo de eletroflotação e pH

Ensaio	Unidade	Amostra 1A	Amostra 2B	Amostra 2C
pH	-	9,32	7,96	8,74
Alumínio	mg Al/L	3,74	42,25	42,8

Fonte: desenvolvida pela autora.

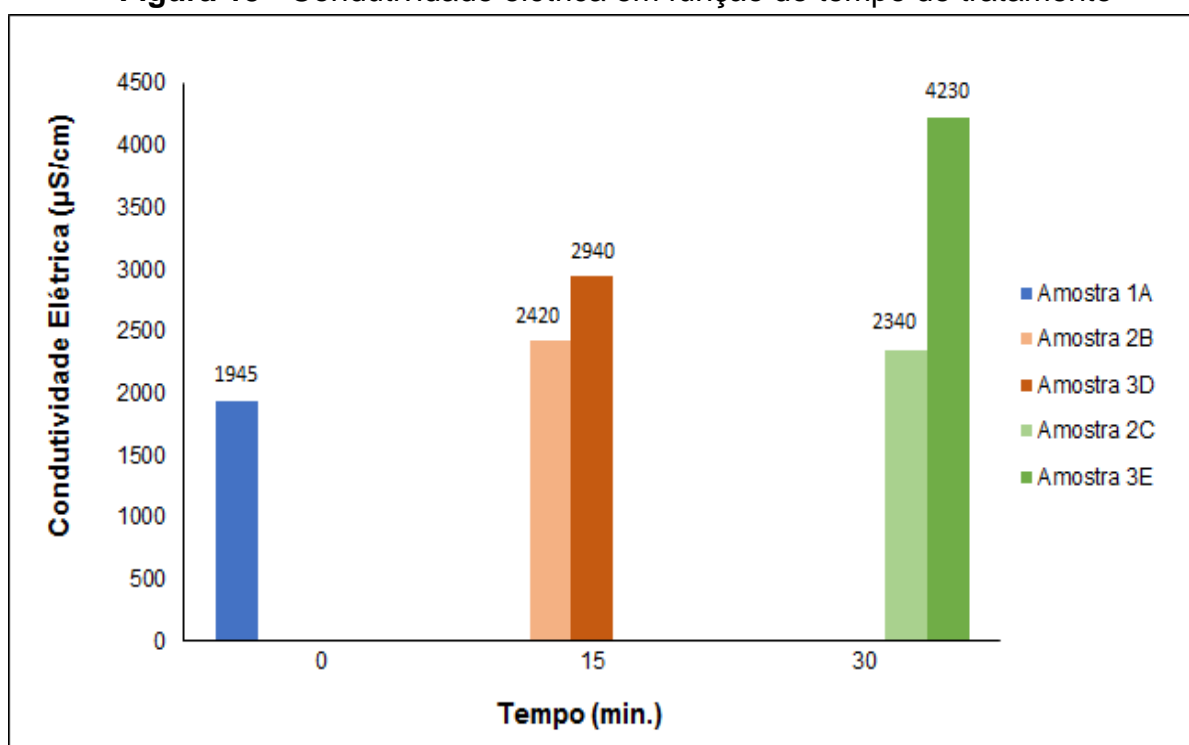
Crespilho e Rezende (2004) estudaram o processo de eletroflotação com diferentes pH e concluíram que se pH estiver próximo a 9,0, a concentração de alumínio aumentará, pois quando o pH aumenta, as diferentes formas de hidróxido de alumínio ficam solúveis e permanecem na solução. Isso explica o aumento da concentração de alumínio, comparação em função do tempo são importantes, visto que não há diferença nos tempos de tratamento.

De acordo com a resolução nº 355 de 2017, o parâmetro de alumínio para descarte é de 10 mg/l (CONSEMA, 2017). Sendo assim, os valores de concentração de alumínio obtidos nos ensaios não atendem o padrão de descarte. Seria preciso avaliar no pós-tratamento a concentração do alumínio visto que o pH final variou em 9,17 e 9,46.

#### 4.2.4 Análise de condutividade elétrica

A condutividade elétrica das amostras é apresentada na Figura 15. As diferenças nos valores de condutividade foram expressivas, ficando entre 2340 e 4230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o que também foi observado nos estudos de Theodoro (2010), em que os valores de condutividade ficaram entre 1468 e 3574  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Salienta-se que os valores encontrados no presente estudo ficaram acima do estudo proposto por Theodoro, o qual foi realizado em 2010. Sendo assim avaliou-se que condutividade elétrica inicial era bem significativa com valor 1945  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , onde a condutividade está diretamente relacionada ao distanciamento dos eletrodos este estudo deveria ser avaliado para melhor posicionamento e redução em relação ao tratamento.

**Figura 15** - Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento



Fonte: desenvolvida pela autora.

#### 4.2.5 Análise de sólidos sedimentáveis

A análise dos sólidos sedimentáveis não foi solicitada ao laboratório em relação ao processo de pós-tratamento, pois quando foi realizado o tratamento observou-se que a quantidade de sólidos que poderiam sedimentar era baixa. O Tabela 5 apresenta os valores obtidos. A Figura 16 demonstra o teste em cone imhoff, no qual

as amostras permaneceram decantando por uma hora. Assim, comprova-se o resultado de 6 mL/L de sólidos sedimentáveis da amostra 2C. Portanto, para descarte do efluente é preciso contar com o pós-tratamento e análise de verificação. Já o processo de eletroflotação de 15 minutos atende as normas da resolução nº 355 de 2017 (CONSEMA, 2017).

**Tabela 5 - Sólidos sedimentáveis com tempo de tratamento**

Ensaio	Unidade	Amostra 1A	Amostra 2B	Amostra 2C
Sólidos sedimentáveis	mL/L	0,2	0,1	6

Fonte: desenvolvida pela autora.

**Figura 16 - Teste de sólidos sedimentáveis em Cone Imhoff**

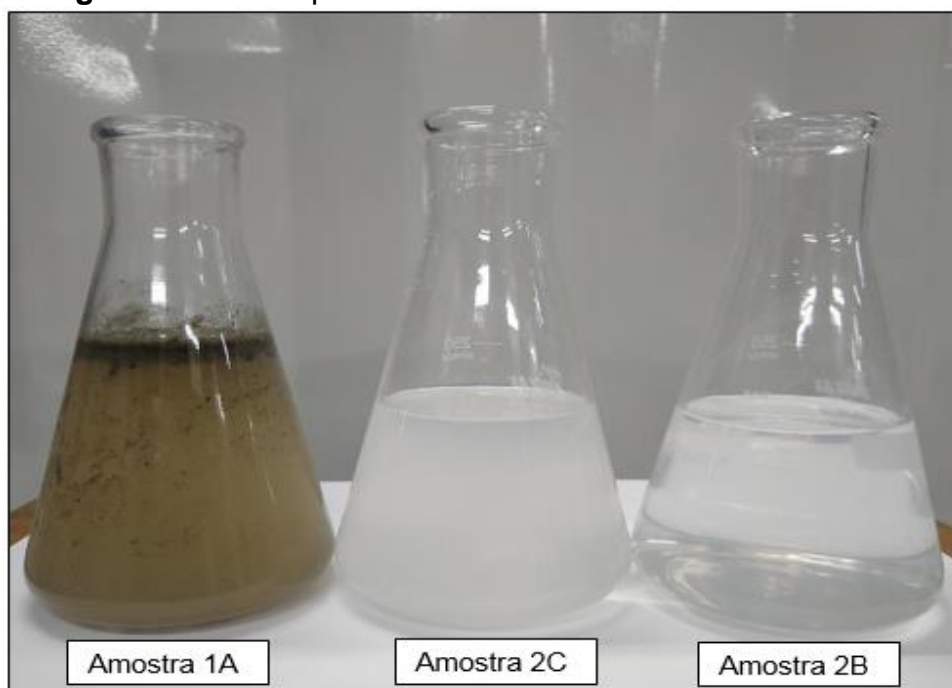


Fonte: desenvolvida pela autora.

#### 4.2.6 Análise de cor

A cor é um aspecto muito importante para o descarte da água. Pode-se visualizar na Figura 17 que o tratamento de eletroflotação proporciona o clareamento do efluente até a ausência de coloração. A redução da coloração pode ser evidenciada através da análise de turbidez das amostras, que é reduzida conforme o tempo, e será discutida na próxima seção. Essa mudança de cor do efluente também ocorre no estudo desenvolvido por Gabbi (2013).

**Figura 17** - Cor aspecto visual efluente bruto e efluente tratado



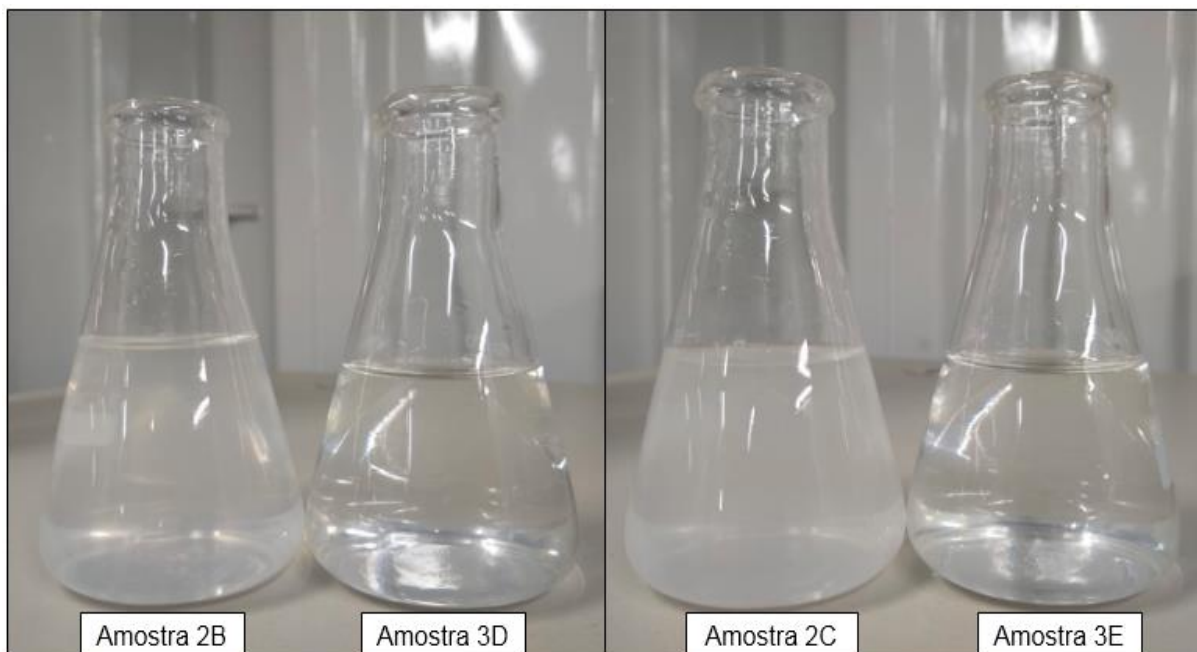
Fonte: desenvolvida pela autora.

No Quadro 6, apresenta as especificações do pós-tratamento para o tempo das amostras, conforme Figura 18.

**Quadro 6** - Especificações das amostras de tratamento

<b>Amostra</b>	<b>Descrição da Amostra</b>
2B	Eletroflotação de 15 min.
3D	Eletroflotação de 15 min. + pós-tratamento 60 min.
2C	Eletroflotação de 30 min.
3E	Eletroflotação de 30 min. + pós-tratamento 60 min.

Fonte: desenvolvida pela autora.

**Figura 18** - Cor aspecto visual dos efluentes tratado e pós-tratamento

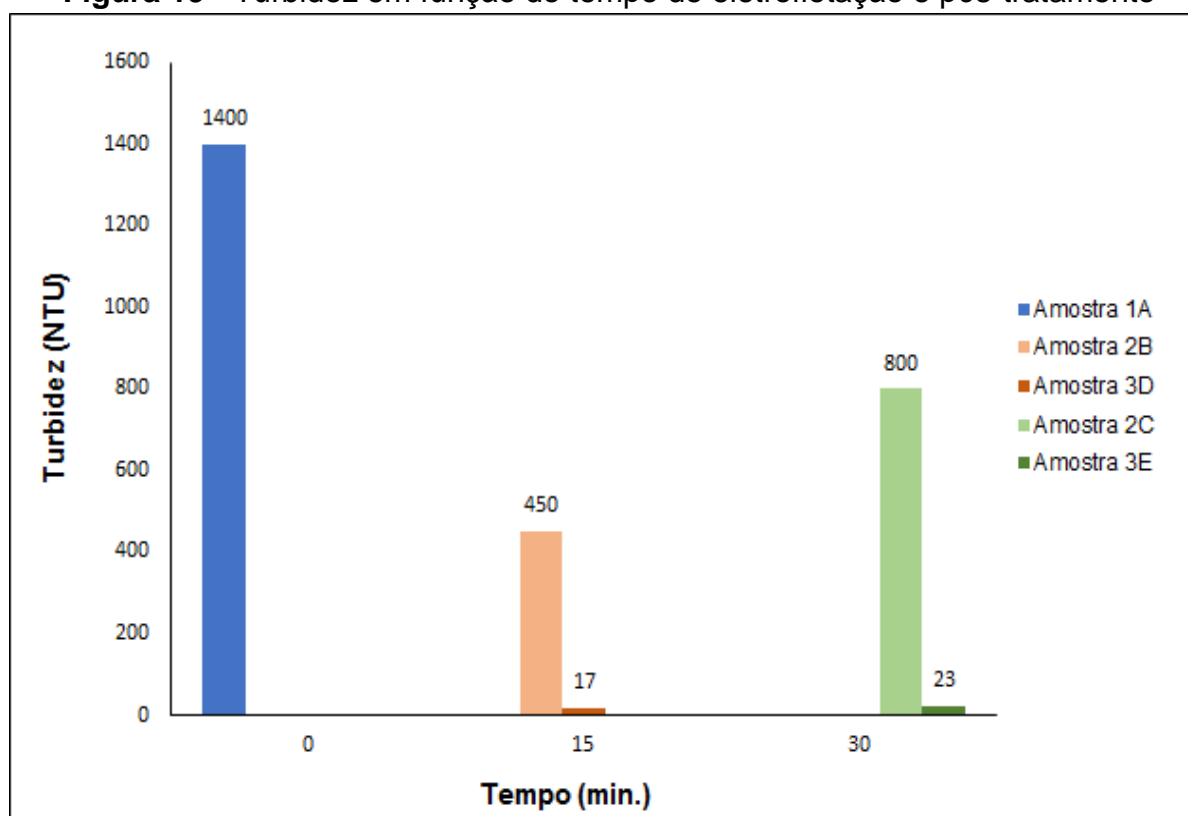
Fonte: desenvolvida pela autora.

Observa-se que quando se retira a turbidez a cor verdadeira se apresenta. De acordo com a resolução nº 355 de 2017, o efluente lançado não pode conferir mudanças na coloração (cor verdadeira) para descarte no corpo receptor (CONSEMA, 2017).

#### 4.2.7 Análise de turbidez

Por meio do pós-tratamento, foi possível chegar a um máximo de remoção de turbidez de 98,78%. Os valores foram melhores para a amostra com o pós-tratamento, como pode ser visto na Figura 19. Silva *et al.* (2017), chegaram a um percentual de 92% de redução de turbidez, o que condiz com os resultados encontrados.



**Figura 19** - Turbidez em função do tempo de eletroflotação e pós-tratamento

Fonte: desenvolvida pela autora.

O valor de turbidez do efluente bruto era de 1400 NTU e o valor mínimo obtido com os processos realizados foi de 17 NTU. Kobya *et al.* (2006) relatam um valor de redução de turbidez de 98%, o que vai ao encontro dos achados deste estudo. Para o pós-tratamento com o respectivo tempo de tratamento foram obtidos os seguintes resultados mínimos de 17 NTU e 23 NTU.

#### 4.2.8 Análise de óleos e graxas totais

A remoção de óleos e graxas foi eficiente desde o tratamento amostra 2B sem o pós tratamento na Tabela 7 apresenta os valores obtidos. Como o valor obtido foi menor que o limite de quantificação, não se pode dizer com precisão o percentual de remoção, porém, o valor foi menor que o parâmetro de descarte estipulado pela Resolução nº 355 de 2017, que estabelece que o valor máximo de óleo e graxas para descarte de efluente é de 10 mg/l (CONSEMA, 2017).

**Tabela 6** - Concentração de óleos e graxas totais

<b>Descrição</b>	<b>Óleos e graxas totais (mg/L)</b>
Amostra 1A	29
Amostra 2B	< 10
Amostra 2C	< 10

Fonte: desenvolvida pela autora.

Crespilho e Rezende (2004) relatam uma eficiência de 96% da remoção de óleos e graxas, enquanto Gobbi (2013) menciona 90%, após 30 minutos de tratamento, e Nascimento *et al.* (2014) relatam uma eficiência de 80% na remoção de óleos e graxas, com um resultado final de 6,01 mg/l.

#### 4.2.9 Análise de surfactantes

Houve presença de surfactantes no tempo de 15 minutos do tratamento de eletroflotação, porém, no pós-tratamento, o valor ficou abaixo do limite de quantificação. Os resultados são apresentados no Quadro 7. O efluente atende a resolução nº 355 de 2017, a qual prevê que o máximo de surfactantes que o efluente pode ter para o descarte é de 2 mg MBAS/L (CONSEMA, 2017).

**Quadro 7** - Concentração de surfactantes em função do tempo para as amostras

<b>Ensaio</b>	<b>Resultado</b>	<b>Unidade</b>
Amostra 1A	< L.Q	mg MBAS/L
Amostra 2B	0,302	mg MBAS/L
Amostra 3D	< L.Q	mg MBAS/L
Amostra 2C	< L.Q	mg MBAS/L
Amostra 3E	< L.Q	mg MBAS/L

Fonte: desenvolvida pela autora.

Silva *et al.* (2017) relataram uma remoção de 58% de surfactantes, contudo, a quantidade presente no efluente bruto era mais baixa e a concentração final foi de 2,84 mg MBAS/l. Para o estudo, é difícil saber a porcentagem de remoção, pois os resultados ficaram abaixo do limite de qualificação. Portanto, o efluente atende a

resolução nº 355 de 2017, que institui que o máximo de surfactante é de 2 mg MBAS/L (CONSEMA, 2017).

#### 4.3 CÁLCULO DE CUSTO DE OPERAÇÃO

De acordo com a Equação 5, foi calculada a massa de eletrodo consumida para cada tempo de tratamento. Especifica-se que a massa molar do alumínio é de 27 g/mol, o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação é três e a corrente utilizada foi de 5A. Para o cálculo de consumo energético, foi utilizada a Equação 6. Nesse sentido, a Tabela 7 apresenta os valores de massa consumida dos eletrodos e cálculo de consumo energético.

**Tabela 7** - Massa do eletrodo consumida e consumo energético em relação com o tempo de tratamento

<b>Especificação</b>	<b>Massa de eletrodo consumida (g)</b>	<b>Consumo energético (kWh/m<sup>3</sup>)</b>
Amostra 2B	0,4197	2,000
Amostra 2C	0,8394	4,000

Fonte: desenvolvida pela autora.

O cálculo de custo da operação foi realizado de acordo com a equação 7. Para obter o valor da placa de alumínio, as informações foram coletadas dentro da empresa através do sistema de controle de materiais (os dados foram atualizados em 09 de junho de 2021), sendo o custo de R\$ 761,16 reais para uma chapa na dimensão de 1000mm x 3000mm e espessura de 2mm.

O programa calcula, através da densidade do alumínio e das dimensões da chapa, o valor de R\$ 35,71 reais por kg de alumínio. O custo de energia elétrica foi estipulado em R\$ 0,643 por kWh em 25 de novembro de 2021 (ANEEL, 2021). Na Tabela 8 evidencia o custo de tratamento nos dois tempos de análises.

**Tabela 8** - Custo de tratamento de acordo com o tempo de tratamento

<b>Especificação</b>	<b>Custo de operação (R\$/m<sup>3</sup>min.)</b>
Amostra 2B	0,2856
Amostra 2C	0,2856

Fonte: desenvolvida pela autora.

O custo para tratamento se igualou nas duas amostras. Para melhor tratamento em relação aos resultados, o custo foi de 0,2856 m<sup>3</sup>/min, ou seja, R\$ 4,28/m<sup>3</sup> para tratamento de eletroflotação em 15 minutos.

#### 4.4 CÁLCULO DE SATURAÇÃO E VOLUME DO CARVÃO ATIVADO

O cálculo de saturação do carvão foi obtido através do gráfico com os resultados das análises de demanda química de oxigênio em determinados tempos de coleta de filtração por carvão ativado.

As coletas foram realizadas em intervalo de 6 minutos, totalizando 10 coletas de amostras filtradas para o tempo de filtração de 60 minutos. O volume de efluente filtrado foi de 500 ml para as duas amostras de eletroflotação respectivas. As curvas são representadas pela razão das concentrações em cada tempo, sendo:

$$\frac{DQO}{DQO_{inicial}}$$

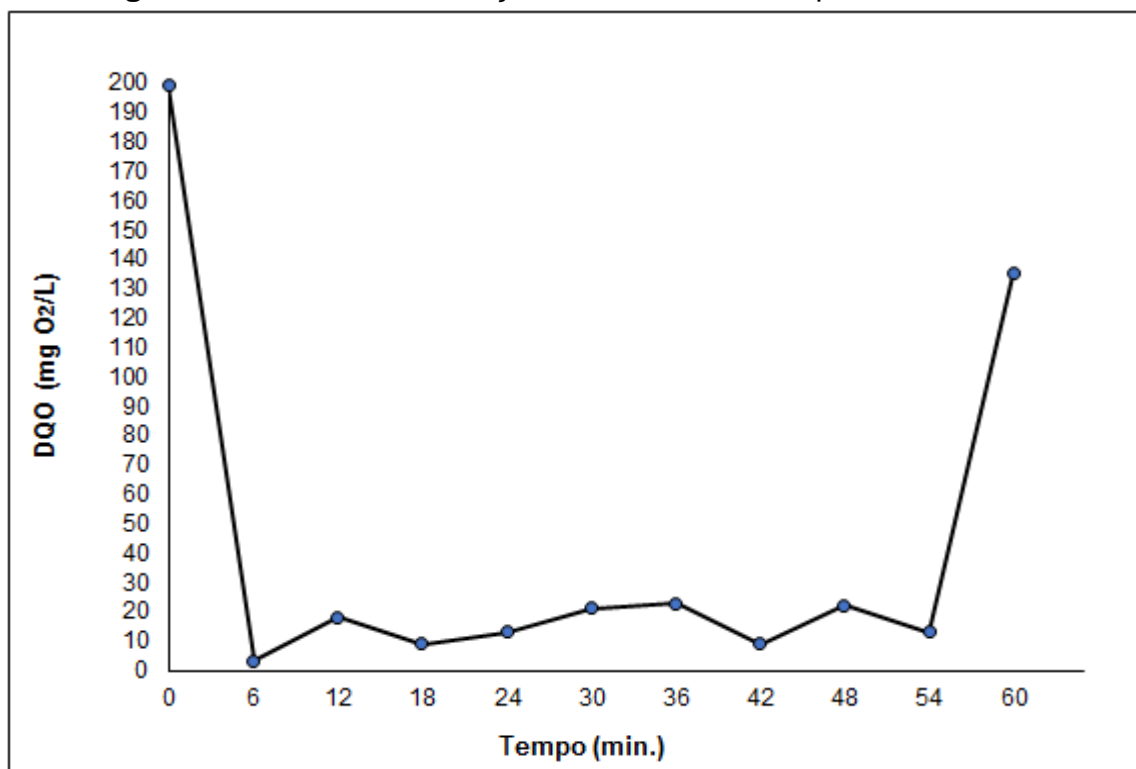
Conforme a Tabela 9, em relação ao ponto de saturação o intervalo foi obtido entre 54 a 60 minutos onde demonstra que a média de saturação ficou em 1,504 g DQO/kg CA.

**Tabela 9** - Massa de DQO pela massa de carvão ativado no intervalo de saturação em Amostra 3D

V (L)	t (min.)	DQO <sub>i</sub> (mg/L)	DQO <sub>f</sub> (mg/L)	V <sub>CA</sub> (L)	m <sub>DQO</sub> (g)	m <sub>DQO</sub> /m <sub>CA</sub> (g/kg)
0,5	54	199	13	0,06283	0,0837	2,158
0,5	57	199	74	0,06283	0,0593	1,5312
0,5	60	199	135	0,06283	0,032	0,825
						M <sub>e</sub> 1,504

Fonte: desenvolvida pela autora.

No processo de adsorção, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de adsorvato. Essa e a região de maior transferência de massa, e a ZTM seria linear, elevando a concentração efluente até o valor da concentração afluenta à coluna, como pode ser visto na Figura 20.

**Figura 20** - Curva de saturação do carvão ativado para Amostra 3D.

Fonte: desenvolvida pela autora.

No Tabela 10, constata-se que o ponto de saturação ocorreu no início da filtração, de modo que o intervalo ocorreu entre 6 e 24 minutos, neste intervalo a média de saturação ficou em 0,38023 g DQO/kg CA.

**Tabela 10** - Massa de DQO pela massa de carvão ativado no intervalo de saturação em Amostra 3E

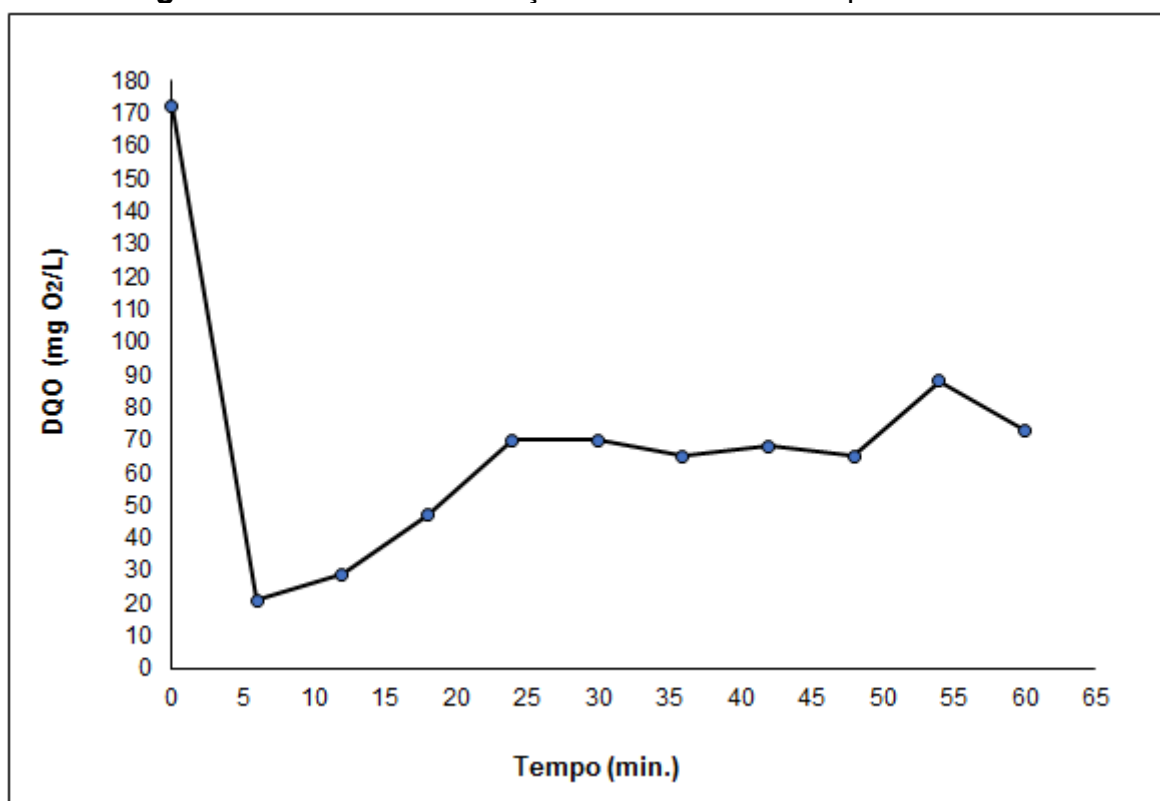
V (L)	t (min)	DQO <sub>i</sub> (mg/L)	DQO <sub>f</sub> (mg/L)	V <sub>CA</sub> (L)	mDQO (g)	m <sub>DQO</sub> /m <sub>CA</sub> (g/kg)
0,5	6	172	6	0,06283	0,00755	0,19471
0,5	15	172	47	0,06283	0,016281	0,41988
0,5	24	172	88	0,06283	0,0204	0,5261
						M <sub>e</sub> 0,38023

Fonte: desenvolvida pela autora.

A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90 a 5% do valor de alimentação, sendo assim seção saturada da coluna, e tem a seção que ainda contém adsorvente não saturado,

sendo a região onde ocorre a transferência de massa, como pode ser visto na Figura 21.

**Figura 21** - Curva de saturação do carvão ativado para Amostra 3E.



Fonte: desenvolvida pela autora.

Colunas de leito fixo são mais econômicas, o funcionamento prático e mais eficaz, são bastante utilizados em tratamento de efluentes.

A adsorção com adsorvente carvão ativado melhor se comportou na amostra 3D, onde pode-se observar instabilidades, porém, o ponto de saturação se iniciou em 54 minutos, tendo um pós-tratamento contínuo.

Já na amostra 3E, o ponto de saturação se deu em 6 minutos e foi se estabilizando entre os 24 e 30 minutos, onde percebeu-se instabilidades até término do processo de adsorção. Sendo o melhor pós-tratamento na amostra 2B.

Verificou-se ainda o dimensionamento de coluna de carvão para adsorção de uma estação de tratamentos de efluentes para vazão de 10m<sup>3</sup>/dia. Utilizou-se a Equação 11 para calcular o volume de carvão no pós-tratamento da vazão de 10 m<sup>3</sup>/dia em amostra 2B, a qual evidenciou o volume de 3,621m<sup>3</sup> de carvão ativado, para o melhor pós-tratamento, conforme indica o Tabela 11.

**Tabela 11** - Volume de carvão para vazão de 10 m<sup>3</sup>/dia

<b>EF</b>	<b>t (min.)</b>	<b>Q (m<sup>3</sup>/dia)</b>	<b>DQO<sub>i</sub></b>	<b>DQO<sub>média</sub> (mg/L)</b>	<b>mDQO (kg)</b>	<b>V<sub>CA</sub> (m<sup>3</sup>)</b>
15	60	10	199	14,57	1,8443	3,621

Fonte: desenvolvida pela autora.

#### 4.5 COMPARAÇÃO DE TRATAMENTOS

Para o tratamento de 15 minutos, o processo é eficaz, podendo ser verificado através da remoção de DOQ, turbidez, surfactantes e por outras análises. Em 30 minutos de tratamento, a quantidade de alumínio e os sólidos aumentam, sendo preciso reavaliar o tratamento e pós-tratamento para reduzir os resultados. Com o pós-tratamento, foi possível reduzir a maioria dos parâmetros.

Através dos resultados, pode-se dizer que o melhor tratamento para o efluente foi o realizado com o tempo de 15 minutos e com o pós tratamento de carvão ativado, porém, o pH de 9,17 ficou acima do limite da faixa permitida de 6,0 a 9,0 e a turbidez de 17 NTU também ficou acima do limite estipulado, que é de 5 NTU (ABNT, 1997). Para essa amostra, também se observou redução de cor e de óleos e graxas, a DQO foi de 5 mg/l. Os surfactantes foram menores do que o limite de qualificação; os sólidos totais foram de 1442 mg/L; os sólidos suspensos totais foram de 80 mg/l; a concentração de alumínio foi de 42,25 mg/l e a condutividade resultou em 2340 µS/cm.

Desta forma, o tratamento que mais se adequou foi o de 15 minutos com pós tratamento com ótimos resultados, mas em alguns requisitos não atingiu os resultados esperados conforme a resolução, sendo necessário avaliar o tratamento inicial e pós-tratamento.

## 5 CONCLUSÃO

Através das análises realizadas, constatou-se que o processo de eletroflotação atingiu parcialmente os objetivos, de modo que removeu 98,4% de DOQ; 98,78% de turbidez; 99,93% de surfactantes; 3,43% de sólidos dissolvidos totais; 10,98% de sólidos totais; e 50% de sólidos sedimentáveis, para o tempo de tratamento de 15 minutos e pós tratamento. Além da remoção de óleos e graxas e de sólidos sedimentáveis, averiguou-se a redução do efluente, todavia, os parâmetros de pH e a concentração de alumínio não se enquadram na Resolução nº 355 de 2017 (CONSEMA, 2017). Sendo assim, para atingir os resultados esperados é preciso avaliar criteriosamente o efluente bruto antes do início do tratamento.

O pós tratamento com carvão ativado foi necessário na diminuição de alguns parâmetros, principalmente na concentração de DQO, na cor e turbidez, porém, percebeu-se que somente o pós tratamento não é suficiente para uma boa redução da concentração de alumínio e outros parâmetros.

O custo de tratamento por eletroflotação foi de 4,28/m<sup>3</sup> reais, valor este comparável a outros estudos e que possibilita o uso do processo para o tratamento com eletroflotação do efluente da empresa.

Por fim, enfatiza-se que através dos resultados dessa pesquisa, é possível utilizar a eletroflotação para tratamento nas indústrias, contudo, são necessários estudos adicionais para a comprovação do método. Tendo como melhor tempo de tratamento o de 15 minutos e pós tratamento, com a redução do pH, que influencia diretamente os resultados.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros podem ser considerados:

- a) avaliar a eficiência do tratamento quando o pH inicial da amostra é reduzido;
- b) fazer um estudo posterior trabalhando com as variáveis pH inicial e distância de eletrodos;
- c) avaliar o adsorvente carvão ativado granulado utilizado, avaliar a eficiência, para redução de alumínio e pH;
- d) avaliar o aumento da condutividade e influência tratamento;
- e) avaliar criteriosamente todos os parâmetros do efluente antes do tratamento;

## REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969**: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 60 p. Disponível em: [http://acquasana.com.br/legislacao/nbr\\_13969.pdf](http://acquasana.com.br/legislacao/nbr_13969.pdf). Acesso em: 14 jun. 2021.
- ALCOA. **Boletim Técnico**: Chapas. ALCOA, 2011. 8 p. Disponível em: [http://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/chapas\\_e\\_folhas/chapas.pdf](http://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/chapas_e_folhas/chapas.pdf). Acesso em: 10 nov. 2021.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Ranking das tarifas**. 2021. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>. Acesso em: 25 de nov. 2021.
- AOUDJ, S. et al. Electrocoagulation process applied to wastewater containig dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing**, n. 49, p. 1176-1182, 2010.
- BRASIL. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Lei nº 9433/1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, 1997.
- BITTENCOURT, Claudia. **Tratamento de água e efluentes**: fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos. São Paulo: Érica, 2014.
- BORSA, Maria Beatriz Nunes de Oliveira. **Remoção de grafite de um efluente oleoso através de eletrocoagulação/eletroflotação**. 2014. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Materiais da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2016. 520 p.
- CERQUEIRA, Alexandre Andrade. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.
- CRESPILHO, Frank Nelson; REZENDE, Maria Olimpia Oliveira. **Eletroflotação**: princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2004. 96 p.
- CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

- FERREIRA, Leticia Henn. **Eletroflotação**: sua história e variáveis. São Paulo: 2014.
- FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.
- GOBBI, Lorena Cristina Abrahão. **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.
- HOWE, Kerry J. et al. **Princípios de Tratamento de água**. São Paulo: Cengage, 2016. 624 p.
- KOBYA, M. et al. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation**. *Desalination*, v. 190, n. 1-3, p. 201-211, 2006.
- LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos da qualidade de tratamento de água**. Campinas Átomo, 2005. 444 p.
- MATOS, Simone Pires de. **Operações unitárias**: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos. São Paulo: Érica, 2015. 160 p.
- METCALF; EDDY (Orgs.). **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. McGraw-Hill.- 5. ed., Porto Alegre, AMGH, 2016.
- MOLLAH, Mohammad Y. A. et al. **Eletrocoagulation (EC)**: Science and applications. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 01 jun. 2001.
- NASCIMENTO, I. L. *et al.* Eletrofloculação em efluentes oleosos utilizando eletrodos de alumínio. In: **Congresso brasileiro de engenharia química iniciação científica**, 10, 2014. Vassouras: 2013. v. 1, p. 1 - 6.
- OLIVEIRA, Josiane Silva de. **Tratamento da água produzida utilizando eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/fenton em reator de reciclo fechado**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2012.
- OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. *ACS Omega*, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020.
- PERTILE, Taís Sabedot. **Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicado e efluentes cianídricos da indústria galvânica**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, 2014.
- RICHTER, Carlos A.; NETTO, José M. de Azevedo. **Tratamento de água**: Tecnologia atualizada. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2002. 332 p.

RS - RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 355 de 13 de julho de 2017**. Porto Alegre, 19 julh. 2017.

SOLAK, M. et al. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. **Journal of Hazardous Materials**, n. 172, p. 345-352, 2009.

SOUSA NETO, V. O. **Modificação química da casca do coco bruto (Cocos Nucifera) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial**: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. 2012. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

THEODORO, Paulo Sergio. **Utilização da Eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

VLYSSIDES, A. G.; ISRAILIDES, C. J. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p.147-152, 1997.