



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Alexandre Andrade Cerqueira

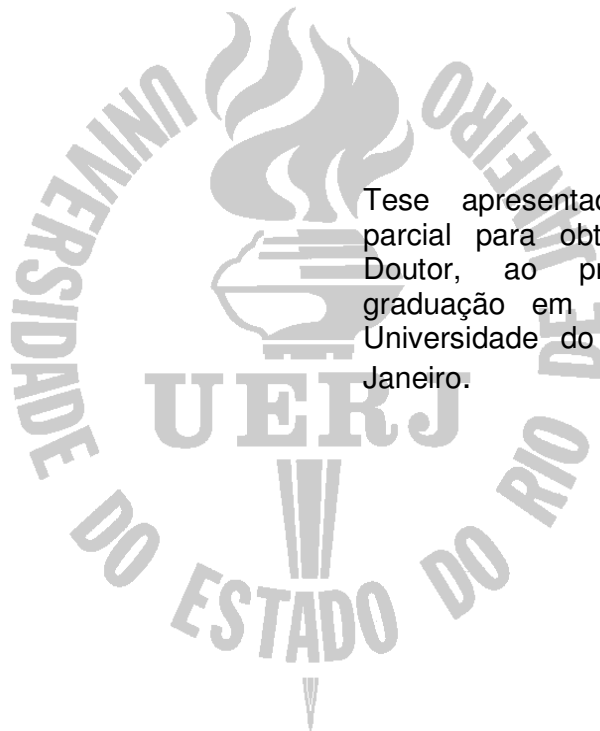
**Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de
frequência variável no tratamento de água de produção da
indústria do petróleo**

Rio de Janeiro

2011

Alexandre Andrade Cerqueira

Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Costa Marques

Rio de Janeiro

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/A

C416 Cerqueira, Alexandre Andrade

Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do Petróleo / Alexandre Andrade Cerqueira. - 2011. 133f.

Orientadora: Monica Regina da Costa Marques
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Bibliografia: f. 123 - 132

1. Água – Floculação - Teses. 2. Água -- Poluição por petróleo – Teses. 3. Gestão ambiental - Brasil - Teses. I. Marques, Monica Regina da Costa. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título

CDU 628.345

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Alexandre Andrade Cerqueira

Data

Alexandre Andrade Cerqueira

Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Costa Marques (Orientadora)
Faculdade de Química da UERJ

Prof. Dr. Fábio Merçon
Faculdade de Química da UERJ

Prof. Dr. Carlos Russo
Escola de Química da UFRJ

Prof. Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino
Faculdade de Ciências Biológicas da UNI-RIO

Prof^a Dr^a Luciana Cunha
Colegiado de Ciências Biológicas e da Saúde UEZO

Rio de Janeiro
2011

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, que partiu no início do doutorado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por todas as oportunidades.

A meus pais, Walter (*“in memoriam”*) e Paulimar, pelo amor incondicional, pela educação e pelos ensinamentos ao longo da vida.

A minha sobrinha Paula pelo apoio, amizade, perseverança e lição de vida.

A minha avó que sempre esteve presente com todo o seu amor e carinho.

Ao Janilto “Labareda” sempre um grande amigo em todas as horas.

A minha amada Cristina “Crissy” que teve paciência e me apoiou desde o início de nosso relacionamento.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Costa Marques pela amizade, incentivo, apoio e parceria. Obrigado pela sua orientação objetiva.

Ao Prof. Dr. Carlos Russo pela amizade, apoio e estímulo.

A Dolores, Eduardo, Maria Helena, Carolina, Soraia, Luciana, Aline, Silvio Godinho e Paulo Souza pela convivência. Ao meu velho camarada Marcelo Vieira.

A todos os colegas do doutorado PPG-MA, Keyla, Ramon “Björn”, Arnaud, Rodrigo, Maristela, Chafin e Fátima pelo convívio e aprendizado. E em especial à grande amiga Thais Gallo.

A Daniela Beltrão da UERJ pelo apoio e amizade.

Ao amigo Francisco Chagas da Labiocenter.

Ao amigo Francisco Nogueira, Flávio, Vitor e Alexandre da Tecnopeltron.

Ao Amigo João Branco pelo incentivo, amizade e pelas dicas bibliográficas sempre muito bem vindas.

Ao amigo Fernando Marques “Fernandão” e ao Luiz Carlos “Luizinho” pelo apoio e amizade.

Aos professores e amigos (Fernando Altino – Diretor IQ/UERJ e Marquinhos Vice Diretor IQ/UERJ) pelo incentivo e amizade.

Aos meus amigos e familiares pelo incentivo em todos os momentos.

A todos os professores do PPG-MA pelo aprendizado que me proporcionaram.

Aos membros da comissão examinadora.

À FAPERJ, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Se você tem metas para um ano, plante arroz.
Se você tem metas para 10 anos, plante uma árvore.
Se você tem metas para 100 anos, então, eduque uma criança.
“Se você tem metas para 1000 anos, então, preserve o meio ambiente.”*

Confúcio

RESUMO

CERQUEIRA, Alexandre Andrade. *Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo*. Brasil. 2011. 133f. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

O principal objetivo da tese está relacionado ao tratamento de águas oleosas através da eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável, o qual procurou explorar as potencialidades desta técnica. Com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, é cada vez maior a produção dessas águas residuárias que, antes de serem descartadas, precisam ser submetidas a tratamento que satisfaçam aos requisitos legais. O trabalho apresentado descreve o levantamento bibliográfico e os resultados dos ensaios realizados, empregando o tratamento de eletrofloculação com a finalidade de remover as substâncias consideradas poluentes presentes nestes efluentes. O processo de eletrofloculação foi testado tanto para o tratamento em corrente contínua quanto em corrente alternada de frequência variável em efluentes sintéticos e reais de alta salinidade, contendo teores elevados de óleos e graxas, turbidez e cor. Eficiências de redução de 99% para óleos e graxas, cor e turbidez foram obtidos utilizando eletrodos de alumínio. O processo de eletrofloculação demonstrou-se bastante vantajoso em função da alta condutividade que permite o tratamento com menor consumo energético. A tecnologia de eletrofloculação com corrente alternada quando comparada com a tecnologia de corrente contínua se mostrou muito eficiente em relação a economia no desgaste de massa de eletrodos, o que, dependendo do tempo de aplicação da corrente elétrica nas mesmas condições de estudo, houve redução de mais da metade do consumo.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Água de produção. Emulsões oleosas. Coagulação química. Eletrofloculação. Corrente alternada. Meio ambiente.

ABSTRACT

The main aim of the present work was to study the treatment of oil wastewaters using electroflocculation with AC and variable frequency and to explore the potentiality of the process. With the increasing demand for oil and its derivatives the production of oil wastewaters also increases. Before its final disposal, these undesirable wastewaters must undergo treatment to adjust its quality to legal requirements. The present work presents an extensive literature survey and the experimental results obtained can be deemed as excellent, as reduction efficiencies of about 99% of the main quality parameters, namely, oils and greases, turbidity and colour, were obtained. The process was carried out using both direct and variable frequency alternate currents in high salinity samples of both real and synthetic wastewater. containing high levels of oil and grease, turbidity and color. Reduction efficiencies of 99% for oils and greases, color and turbidity were obtained using aluminum electrodes. The process electroflocculation seem to be quite advantageous due to the the fact that high conductivity values result in considerably low energy consumption. Electroflocculation processes using AC , as compared with similar processes, proved to very efficient, mainly because of its potential economy in mass of electrodes, which, depending on the time of application of electric current in the same conditions of study, a reduction of more half the consumption was obtained.

Keywords: Wastewater treatment. Water production. Oil emulsions. Chemical coagulation. Electroflocculation. AC. Environment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Emulsão O/A	28
Figura 2 -	Camada de Stern, repulsão eletrostática	29
Figura 3 -	Repulsão por efeito estérico	29
Figura 4 -	Modelo da dupla camada elétrica	31
Figura 5 -	Desestabilização das cargas dos colóides, com subsequente formação de aglomerados de partículas	32
Figura 6 -	Curvas de energia de repulsão e atração em função da distância entre duas partículas coloidais semelhantes em solução de baixa concentração iônica	34
Figura 7 -	Curvas de energia de repulsão e atração em função da distância entre duas partículas coloidais semelhantes em solução de alta concentração iônica	34
Figura 8 -	Diagrama esquemático de célula de eletrocoagulação com dois eletrodos	37
Figura 9 -	Reator de eletrofloculação monopolar: (a) em paralelo; (b) em série	39
Figura 10 -	Diagrama de distribuição para Al-H ₂ O considerando só espécies mononucleares	42
Figura 11 -	Diagrama de solubilidade de hidróxido de alumínio Al(OH) ₃ considerando-se apenas espécies mononucleares de Al	43
Figura 12 -	Variação da concentração de DQO usando diferentes eletrodos	48
Figura 13 -	Comparação entre os experimentos de <i>Jar Test</i>	49
Figura 14 -	Redução da DQO em função do tempo de eletrólise	50
Figura 15 -	Variação da DQO durante ensaios de eletrocoagulação usando eletrodo bipolar de ferro e de alumínio	51
Figura 16 -	Efeito da salinidade sobre a remoção do óleo na concentração de 100 mg/L	52
Figura 17 -	Efeito do pH sobre a remoção do óleo na concentração de 100mg/L	52

Figura 18 -	Efeito da densidade de corrente na eficiência de remoção da DQO em função do tempo	54
Figura 19 -	Melhores parâmetros na redução de DQO e turbidez: anodos de Al	55
Figura 20 -	Melhores parâmetros na redução de DQO e turbidez: anodos de Fe	56
Figura 21 -	Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação	57
Figura 22 -	Reduções de Sulfato e DQO em função do tempo usando eletrodos de alumínio	58
Figura 23 -	Unidade piloto de eletrofloculação com corrente contínua	62
Figura 24 -	Unidade piloto de eletrofloculação com corrente alternada de frequência variável	62
Figura 25 -	Equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado na determinação da concentração ótima de coagulante e do pH ótimo de coagulação	63
Figura 26 -	Diagrama esquemático experimental de CC	74
Figura 27 -	Diagrama esquemático experimental de CA	75
Figura 28 -	Detalhes dos eletrodos utilizados: Eletrodos de alumínio com conexões de aço inoxidável	76
Figura 29 -	Comparação da eficiência do tratamento da água de produção real obtida pelo CENPES entre eletrodo de alumínio e eletrodo de ferro.	80
Figura 30 -	Aspecto visual da água de produção real obtida do CENPES antes e após a eletrofloculação com eletrodo de ferro e de alumínio	80
Figura 31 -	Aspectos visuais das águas oleosas AOS antes e após a EF	88
Figura 32 -	Aspectos visuais das águas oleosas AOM antes e após a EF. Efluente bruto.	89
Figura 33 -	Efeito da variação de frequência na remoção de cor, turbidez e O&G	92
Figura 34 -	Efeito da variação de pH na remoção de cor, turbidez e O&G.	93
Figura 35 -	Aspectos visuais das águas oleosas AOMS antes e após a EF	94
Figura 36 -	Efeito da variação de potência na remoção de cor, turbidez e O&G.	97

Figura 37 - Efeito da distância entre eletrodos na remoção de cor, turbidez e O&G	99
Figura 38 - Efeito da variação de tempo na remoção de cor, turbidez e O&G	101
Figura 39 - Determinação do pH ótimo de coagulação	105
Figura 40 - Determinação da dosagem de coagulante no pH de coagulação.	106
Figura 41 - Efeito da remoção de carga orgânica em função de diferentes tratamentos eletrolíticos em CA e CC	109
Figura 42 - Ensaio de eletrofloculação em efluente real com baixa salinidade	110
Figura 43 - Efeito da remoção de carga orgânica no efluente real de alta salinidade	112
Figura 44 - Ensaio de eletrofloculação em efluente real com alta salinidade	112
Figura 45 - Efeito da eletrofloculação em CA e CC no efluente real de alta salinidade emulsificado	114
Figura 46 - Ensaio de eletrofloculação em efluente real emulsificado com alta salinidade	114
Figura 47 - Efeito da eficiência de remoção de poluentes após eletrofloculação	118
Figura 48 - Efeito da concentração de alumínio produzido no processo com CA e CC em função de diferentes tempos de EF	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos agentes emulsificantes.....	28
Tabela 2 -	Variação dos parâmetros em função do tempo para vazão 800 mL/h.....	50
Tabela 3 -	Eficiência da eletroflotação na remoção de poluentes.....	51
Tabela 4 -	Resultado do percentual de remoção de Zn^{+2} com variação de vazão.....	53
Tabela 5 -	Resumo dos resultados do efeito da densidade de corrente na remoção de DQO.....	54
Tabela 6 -	Produtos químicos utilizados nas análises.....	60
Tabela 7 -	Equipamentos utilizados nas análises.....	60
Tabela 8 -	Caracterização do efluente bruto.....	79
Tabela 9 -	Caracterização das águas oleosas simuladas.....	83
Tabela 10 -	Avaliação da eficiência da EF com corrente alternada para o tratamento da AOS.....	84
Tabela 11 -	Resultados obtidos variando-se a intensidade de corrente utilizando corrente alternada.....	86
Tabela 12 -	Resultados obtidos variando-se a intensidade de corrente utilizando corrente contínua.....	87
Tabela 13 -	Ensaio realizados em corrente alternada e corrente contínua com efluente simulado com água do mar.....	88
Tabela 14 -	Efluente bruto de solução (AOMS).....	90
Tabela 15 -	Efeito da variação de frequência na eletrofloculação da AOMS com CA.....	91
Tabela 16 -	Efeito da variação do pH inicial da AOMS sobre a EF com CA e CC..	93
Tabela 17 -	Efeito da variação da intensidade de corrente sobre a EF da AOMS com CA e CC.....	97
Tabela 18 -	Efeito da distância entre eletrodos sobre a EF de AOMS com CA e CC.....	98

Tabela 19 -	Efeito do tempo de eletrólise sobre a EF da AOMS com CA e CC.....	100
Tabela 20 -	Efeito do pH _i nos ensaios de <i>Jar Test</i>	104
Tabela 21 -	Efeito da dosagem de coagulante nos ensaios de <i>Jar Test</i>	106
Tabela 22 -	Dados do tratamento do efluente real com o processo de EF.....	108
Tabela 23 -	Resultados obtidos durante os testes com EF em CA e CC utilizando efluente real com alta salinidade.....	111
Tabela 24 -	Efluente real emulsionado com alta salinidade e seus resultados obtidos após eletrólise em CA e CC.....	113
Tabela 25 -	Parâmetros obtidos durante a realização do efluente sintético usando sal natural.....	116
Tabela 26 -	Resultados das concentrações dos valores médios de parâmetros antes e após a eletrofloculação em função do tempo de eletrólise.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
ADE	Anodo Dimensionalmente Estável
A/O	Emulsão água em óleo
AOS	Água Oleosa Sintética
AOM	Água Oleosa do Mar
AOMS	Água Oleosa Sintética em Meio Salino Marinho Sintético
AOSSE	Água Oleosa de Sal de Salina Emulsionada
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ddp	Diferença de potencial
D_{eletrodo}	Distância entre eletrodos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EF	Eletrofloculação
f	Frequência (Hz)
Hz	Hertz
i	Intensidade de corrente
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
mA	Miliampere

mS	Milisiemens
O/A	Emulsão óleo em água
O&G	Óleos e Graxas
TOG	Teor de Óleos e Graxas
V	Volt
W	Watt
μ S	Micro Siemens
δ	Densidade de corrente

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	REVISÃO DA LITERATURA	22
1.1	Exploração e produção de petróleo	22
1.1.1	<u>Água oleosa</u>	22
1.1.2	<u>Padrões de lançamento</u>	24
1.1.3	<u>Tecnologias utilizadas no tratamento de águas oleosas</u>	25
1.2	Emulsão Óleo/Água	25
1.2.1	<u>Classificação das emulsões</u>	26
1.2.2	<u>Estabilidade das emulsões</u>	27
1.2.2.1	O potencial zeta.....	30
1.2.2.2	Dupla camada elétrica.....	30
1.2.3	<u>Coagulação</u>	32
1.2.3.1	Coagulantes.....	36
1.3	Eletrocoagulação	37
1.3.1	<u>Parâmetros que influenciam os processos eletrolíticos</u>	41
1.3.1.1	pH.....	41
1.3.1.2	Distância entre os eletrodos.....	44
1.3.1.3	Condutividade elétrica do efluente.....	45
1.3.1.4	Temperatura.....	46
1.3.2	<u>Processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de efluentes oleosos</u>	46
1.3.3	<u>Tecnologia de eletrofloculação com corrente alternada de frequência variável</u>	58
2	OBJETIVOS	59
2.1	Objetivo geral	59
2.1.1	<u>Objetivos específicos</u>	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	60
3.1	Procedimentos	61
3.1.1	<u>Unidades de eletrofloculação</u>	61
3.1.2	<u>Ensaio de Jar Test</u>	63
3.1.2.1	Determinação da dosagem mínima aproximada de coagulante.....	63

3.1.2.2	Determinação do pH ótimo de coagulação.....	64
3.1.2.3	Determinação da dosagem ótima de coagulante.....	64
3.2	Preparo do efluente sintético contendo óleo cru.....	64
3.2.1	<u>Simulação do efluente contendo emulsão (O/A).....</u>	65
3.3	Parâmetros analisados.....	65
3.3.1	<u>Etapa de determinação dos melhores parâmetros de controle.....</u>	69
3.3.1.1	Preparo da água oleosa sintética.....	69
3.3.1.2	Parâmetros analisados.....	69
3.3.2	<u>Procedimento experimental.....</u>	69
3.4	Parâmetros de controle.....	70
3.5	Ensaio em efluente real	71
3.6	Ensaio em efluente sintético em fluxo contínuo.....	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1	Unidade de eletrofloculação (EF).....	73
4.1.1	<u>Unidade de bancada de corrente contínua (CC).....</u>	73
4.1.2	<u>Unidade de bancada de corrente alternada de frequência variável (CA).....</u>	74
4.1.3	<u>Componentes dos equipamentos de CA e CC.....</u>	76
4.2	Otimização do processo de eletrofloculação.....	78
4.2.1	<u>Avaliação do material do eletrodo com água de produção real.....</u>	78
4.2.2	<u>Otimização do processo de EF para o tratamento das águas oleosas simuladas.....</u>	81
4.2.2.1	Preparo e caracterização das águas oleosas simuladas.....	81
4.2.2.2	Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas - Variação do tempo de eletrólise.....	84
4.2.2.3	Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas - Variação da intensidade de corrente.....	86
4.2.2.4	Eletrofloculação com CC das águas oleosas simuladas - Variação da intensidade de corrente	87
4.2.2.5	Comparação da eletrofloculação com CC e CA das águas oleosas simuladas.....	88
4.2.3	<u>Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Variação da frequência.....</u>	90

4.2.4	<u>Comparação da eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Variação do pH da água oleosa.....</u>	92
4.2.5	<u>Comparação da eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Variação da intensidade de corrente.....</u>	96
4.2.6	<u>Comparação da eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Efeito da distância entre eletrodos.....</u>	98
4.2.7	<u>Comparação da eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Variação do tempo de eletrólise.....</u>	100
4.2.8	<u>Comparação da eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético - Variação da condutividade da água oleosa.....</u>	101
4.3	Passivação dos eletrodos.....	102
4.4	Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: Ensaio de <i>Jar Test</i>	103
4.4.1	<u>Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: Ensaio de <i>Jar Test</i> – Determinação do pH ótimo.....</u>	104
4.4.2	<u>Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: Ensaio de <i>Jar Test</i> – Determinação da dosagem de coagulante.....</u>	105
4.5	Ensaio com efluente real utilizando água oleosa da indústria petrolífera.....	107
4.6	Ensaio de EF em fluxo contínuo de águas oleosas simuladas	114
4.6.1	<u>Otimização do processo de EF em fluxo contínuo</u>	116
5	CONCLUSÃO	120
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICE - Publicações do autor	133

INTRODUÇÃO

Alterar a qualidade da água significa prejudicar a vida do homem e dos outros seres vivos que dela dependem. A água na natureza é um meio vivente, portador de elementos benéficos que contribuem para a qualidade. Contaminando-a, corremos o risco de destruir esses organismos e, assim, de transfigurar o processo de autodepuração e mesmo de modificar, de maneira desfavorável e irreversível, o meio em que vivemos (Derísio, 2000).

Neste início de século, e de milênio, todo o planeta Terra experimenta fortes sinais de transição, como se a natureza estivesse acordando o homem para um novo sentido de vida. E tudo ocorre tão extraordinariamente que as mudanças geram novos paradigmas, determinam novos comportamentos e exigem novos caminhos na gestão de recursos da natureza. No caso da gestão dos recursos hídricos, a escassez, o uso inadequado e a crescente demanda está prenunciando a questão da água como um dos mais graves problemas da humanidade no século XXI, se não construirmos um novo jeito de lidar com o meio ambiente, agora, antes que seja tarde (Macedo, 2002).

Segundo Schulz, (2005) o volume total de água disponível no planeta é da ordem de 1,5 milhões de km^3 . Deste total, aproximadamente 97,5% correspondem à água salgada, de difícil utilização para abastecimento doméstico, industrial ou irrigação, por necessitar de tratamentos, por exemplo, dessalinização, que, na maioria das vezes têm alto custo. Os restantes 2,5% correspondem à água doce, que está disponível na forma de geleiras (68,9%) e em águas subterrâneas (29,9%). Apenas 0,3% do total existente no planeta está disponível na condição de água doce na superfície de rios, lagos e em reservatórios subterrâneos pouco profundos que oferecem maior facilidade para utilização humana.

Em comparação com os outros países, o Brasil encontra-se em posição privilegiada em termos de recursos hídricos, pois apresenta a média de 36.000 m^3 de água por habitante. Entretanto, da água disponível no Brasil 80% estão na Bacia Amazônica, onde vivem apenas 5% da população brasileira, enquanto que os restantes 20% de água devem atender às necessidades dos remanescentes 95% da população, que vivem nos centros mais densamente povoados (Schulz, 2005).

O elevado desenvolvimento industrial, ocorrido nas últimas décadas, tem sido um dos principais responsáveis pelo comprometimento de nossas águas, seja pela negligência no seu tratamento antes de despejá-las nos corpos receptores, seja por acidentes ou descuidos cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos (Limons, 2008).

A importância do petróleo em nossa sociedade é extensa e fundamental. Ele não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, mas seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo (Mariano, 2005).

A concepção de um mundo sem as comodidades e benefícios oferecidos pelo petróleo implicaria na necessidade de uma total mudança de mentalidade e hábitos por parte da população, numa total reformulação da maneira como a nossa sociedade funciona.

A indústria do petróleo muitas vezes é a grande degradadora do meio ambiente, pois possui potencial para afetá-lo em todos os níveis: ar, água, solo e conseqüentemente, a todos os seres vivos que habitam o planeta (Mariano, 2005).

O petróleo e seus derivados constituem os mais importantes poluentes, devido, entre outros fatores, as quantidades crescentes que tem sido extraídas e industrializadas. Além disso, o descuido e a negligência das normas de segurança e rotinas de manutenção dos equipamentos (oleodutos, terminais, plataformas) fazem com que muito do que está sendo beneficiado seja perdido e lançado as águas (Magossi e Bonacella, 1999).

Devido aos impactos ambientais negativos da atividade de exploração e produção de petróleo, novas leis e resoluções ambientais mais restritivas foram criadas. Estima-se que, só nos Estados Unidos, o setor petrolífero precisará investir cerca de 160 bilhões de dólares em ações de proteção ao meio ambiente nos próximos vinte anos além de atender a uma legislação ambiental muito mais exigente do que a adotada atualmente no Brasil (Barboza, 2005).

Um dos pontos cruciais a serem atacados é a questão da água de produção, que é gerada nessa atividade, a qual vem aumentando gradativamente seu volume à medida que os poços vão envelhecendo e que novos poços são perfurados (Campos *et al.* 2005). O lançamento deste efluente deve ser tratado de acordo com a CONAMA n° 393/07 por causa de seu elevado volume. Em média para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados 3 a 4 m³/dia de água, podendo chegar a 7

ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção. A água de produção corresponde a 98% de todos os efluentes gerados, sendo constituída de sais, óleos e outros elementos tóxicos, além de temperaturas elevadas e ausência de oxigênio (Thomas, 2004).

Segundo a Resolução CONAMA n° 393/07, que conceitua a água *produzida* e impõe o tratamento de efluentes na extração em plataformas *off-shore*, no seu art. 2º § I define como água *de processo* ou *de produção* “a água normalmente produzida junto com o petróleo. A mesma Resolução define no art. 2º, § II, as áreas ecologicamente sensíveis, como as “*regiões das águas marítimas ou interiores, onde a prevenção, o controle da poluição e a manutenção do equilíbrio ecológico exigem medidas especiais para a proteção e a preservação do meio ambiente*”.

De acordo com Canizares, (2007) o tratamento da água de produção é uma questão urgente haja vista o alto volume diário produzido. Em geral, diferentes processos têm sido descritos na literatura para o tratamento desses efluentes, mas o mais frequentemente usado é a desestabilização química (Pinotti e Zaritzky, 2001; Rios *et al.* 1998), desestabilização eletroquímica (Carmona *et al.* 2006; Calvo *et al.* 2003) Os processos biológicos são raramente usados já que esses efluentes usualmente contêm biocidas (Kim *et al.* 1992).

A utilização do processo de eletrofloculação (EF) pode tornar possível o lançamento em corpos receptores ou a reinjeção nos poços do efluente tratado reduzindo a carga orgânica, pela retirada das partículas oleosas e sólidas em suspensão (Santos *et al.* 2007).

Segundo Mollah *et al.* (2001) a corrente contínua na tecnologia de EF é inerente à formação de uma camada de óxido impermeável sobre o catodo, bem como a deterioração do anodo devido à oxidação. Isso leva à perda de eficiência da unidade de EF. Estas limitações do processo têm sido minimizadas em certa medida pela adição de eletrodos de placas paralelas na configuração da célula. No entanto, o uso da corrente alternada na EF, acredita-se que a energização cíclica retarda os mecanismos normais de ataque de eletrodos que são inerentes no sistema CC, e assim, garantir um aumento na vida útil do eletrodo.

No presente trabalho, será avaliada a eficiência da eletrofloculação com corrente alternada de frequência variável com a utilização de eletrodos de alumínio para o tratamento dos efluentes oleosos de água de produção sintética e real.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Exploração e produção de Petróleo

Petróleo é o nome dado as misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontrados nos estados sólidos, líquidos ou gasosos a depender das condições de temperatura e pressão a que estejam submetidas. (Rosa *et al.* 2006).

É encontrado em rochas sedimentares, origina-se da decomposição da matéria orgânica e é basicamente constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos, principalmente os hidrocarbonetos saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos (Thomas, 2001).

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio.

A exploração de petróleo é uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna e seus derivados tem inúmeras aplicações em relação aos processos industriais. Por causa da necessidade de suprir a crescente demanda pelo produto, a exploração do petróleo em plataformas marítimas (*offshore*) tem aumentado nas últimas décadas. No entanto o suprimento da demanda mundial de petróleo tem causado prejuízos ao meio ambiente e o principal deles se refere à água de produção de petróleo (Macedo, 2009; Oliveira *et al.* 2005).

1.1.1 Água oleosa

Água oleosa é um termo genérico usado para descrever todas as águas que apresentam quantidades variáveis de óleos e de graxas, além de uma variedade de outros materiais em suspensão, que podem incluir areia, terra, argila e outros, e uma gama de substâncias coloidais e dissolvidas, tais como: detergentes, sais, íons

metálicos, etc. Para que sejam atendidos os padrões ambientais de descarte e/ou as características necessárias para o reuso da água, o tratamento de uma água oleosa pode se tornar uma operação complexa e dependente de processos altamente eficientes.

O termo óleos e graxas (O&G) é aplicado a grande variedade de substâncias orgânicas que são extraídas das soluções ou suspensões aquosas por hexano ou triclorofluoretano (Freon). Hidrocarbonetos, ésteres, óleos, gorduras, ceras e ácidos orgânicos de cadeia longa são os principais materiais que são dissolvidos por esses solventes. Classificam-se juntamente aos O&G algumas substâncias denominadas sólidos flutuantes ou espuma e outros materiais cuja densidade é inferior a da água (Gonzales, 2008).

Na indústria do petróleo, a água oleosa ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. Entretanto, é a fase de produção a maior fonte poluidora (Oliveira, 1995). Durante o processo de produção do petróleo é comum a co-produção de água e gás. A água de formação associada pode alcançar valores da ordem de 50% do volume produzido ou até mesmo aproximar-se de 100% no final da vida produtiva dos poços. O descarte ou até mesmo a reinjeção da água co-produzida só é permitido após a remoção do óleo e sólidos em suspensão a níveis aceitáveis (Ramalho, 1992).

Os termos “água de produção de petróleo”, “água de petróleo”, “água de formação (de petróleo)”, “água produzida” e “licor de petróleo” são utilizados para se referir à água extraída junto com o petróleo (Oliveira *et al.* 2005; Gabardo, 2007).

A composição da água de produção de petróleo é bem complexa, dependendo da sua origem pode conter uma grande variedade de substâncias químicas como sais orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos e graxas, metais e, ocasionalmente, materiais radioativos. Uma característica marcante da água de petróleo oriunda das operações *offshore* é a sua alta salinidade (Henderson *et al.* 1999; Oliveira *et al.* 2005; Dórea, 2007) que, expressa por íons cloreto (Cl⁻), pode chegar a 120 g/L (Campos *et al.* 2002).

Nos poços de petróleo sob águas marítimas, o volume desse resíduo pode chegar a 90% de todo o efluente gerado durante a produção de petróleo e ser de 7 a 10 vezes maior que o petróleo extraído num determinado poço (Oliveira *et al.* 2005; Dórea *et al.* 2007).

Um campo de petróleo novo produz pouca água de produção, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente para uma faixa de 75 a 90%. Esta produção excessiva de água se tornou uma das maiores preocupações na indústria de óleo e gás. (Vieira *et al.* 2003). Antes de seu descarte em corpos receptores ou utilização na re-injeção em poços de petróleo, é necessário o seu tratamento prévio uma vez que as grandes quantidades de poluentes contidas em diferentes concentrações não podem ser descarregadas no ambiente marinho (Cunha *et al.* 2005).

1.1.2 Padrões de lançamento

A Resolução CONAMA n° 393/07, que conceitua a água *produzida* e impõe o tratamento de efluentes na extração em plataformas *offshore*, no seu art. 2º § I define como água *de processo* ou *de produção* “a água normalmente produzida junto com o petróleo. A mesma Resolução define no art. 2º, § II, as áreas ecologicamente sensíveis, como as “*regiões das águas marítimas ou interiores, onde a prevenção, o controle da poluição e a manutenção do equilíbrio ecológico exigem medidas especiais para a proteção e a preservação do meio ambiente*”.

O descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Sempre que for constatado que o valor máximo diário determinado no *caput* do artigo for excedido, deverá haver comunicação imediata ao órgão ambiental.

A resolução CONAMA n° 357/05 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. De acordo com esta resolução, águas salinas observarão as seguintes condições e padrões: pH entre 5 a 9, alumínio dissolvido = 1,5 mg/L, nitrogênio amoniacal total = 20 mg/L, fenóis totais = 0,5 mg/L, sulfetos = 1,0 mg/L, O&G minerais até 20 mg/L.

1.1.3 Tecnologias utilizadas no tratamento de águas oleosas

Normalmente as águas oleosas devem ser tratadas por uma combinação de técnicas que são classificadas como primárias, secundárias e terciárias ou de polimentos. O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais ou gradeamento. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e também os processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química, física ou biológica. Nesta categoria incluem-se os tratamentos biológicos (uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos etc), torres de oxidação, adsorção em carvão ativo, osmose reversa dentre outros (Pederzoli, 2006).

O separador água e óleo é o equipamento mais difundido para efluentes oleosos. A água oleosa é recolhida em um tanque, onde as fases da água e do óleo ficam em repouso, ou pelo menos sem agitação, durante o tempo necessário para que elas sejam completamente separadas apenas pela ação da força da gravidade. O óleo, por ser mais leve do que a água, se acumula na superfície enquanto a fase aquosa mais pesada decanta ao fundo do equipamento. Entretanto, o efluente tratado não se enquadra nas legislações vigentes devido a não remoção da parcela de óleo que se encontra emulsificado na fase aquosa.

1.2 Emulsão óleo/água

Uma parte do óleo presente em águas oleosas da indústria do petróleo está na forma de emulsão. Este fato ocorre por causa do cisalhamento causado por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos que dispersam o óleo e a água formando emulsões altamente estabilizadas pela presença dos sólidos finamente divididos, de substâncias surfatantes naturais do petróleo e outros reagentes adicionados durante o processo de produção (Shaw, 1970).

Emulsão é uma dispersão coloidal constituída de dois líquidos imiscíveis, na qual um dos líquidos está intimamente disperso na forma de gotículas no outro líquido. As emulsões se distinguem pelo fato de existir uma grande dispersão de um líquido dentro de outro, havendo uma pequena coalescência das partículas (Santos *et al.* 2010).

De acordo com Silva (2010) três condições são necessárias para a formação de uma emulsão: (1) os dois líquidos que formam a emulsão precisam ser imiscíveis, (2) precisam ser suficientemente agitados para haver uma dispersão de um líquido em outro e (3) é necessária à presença de um agente emulsificante na mistura para sua estabilização. Os agentes emulsificantes agem nas interfaces das gotículas, impedindo a coalescência, mantendo assim, uma fase dispersa em outro líquido.

1.2.1 Classificação das emulsões

Uma emulsão é constituída basicamente de duas fases: a fase externa ou contínua, na qual estão dispersas as gotas; e a fase interna ou dispersa ou descontínua, que são as pequenas gotículas da parte dispersa. (Santos, 2010),

A porcentagem da fase interna não é suficiente para determinar a geometria da emulsão. Entretanto, classifica-se uma emulsão de acordo com a fronteira das fases.

- Até 5% de fase interna: trata-se de emulsões de muito baixo conteúdo de fase interna. Estes aparecem mais em problemas de contaminação de água por hidrocarbonetos e em aplicações de produtos pesticidas.
- Entre 5 e 30% de fase interna: trata-se de emulsões de baixo conteúdo de fase interna. São mais importantes que a anterior constituindo uma situação indesejável tal como na água produzida com o óleo cru.
- Entre 30 e 70% de fase interna: trata-se de emulsões de médio conteúdo de fase interna. Suas propriedades dependem consideravelmente de sua formação e dos métodos empregados para preparação.
- Acima de 70% de fase interna: trata-se de emulsões de alto conteúdo de fase interna. A proporção de fase interna promove o contato entre gotas auxiliando no coalescimento.

- Quando a quantidade de fase interna se aproximar de 90-95% observa-se uma deformação das gotas. O sistema não se separa diretamente, somente por segregação gravitacional (Silva, 2010).

Nas emulsões água em óleo (A/O), a água está dispersa no óleo, enquanto as emulsões de óleo em água (O/A), o óleo é que se encontra disperso na água (Rodrigues, 2003).

No caso da indústria do petróleo, as emulsões originadas da interação da água de formação ou fluidos de estimulação com o petróleo geralmente se é do tipo emulsão A/O também chamada de emulsão normal. Por outro lado, a emulsão O/A é chamada de emulsão inversa. (Santos *et al.* 2010).

A coloração da emulsão do petróleo pode ser bem escura, dependendo do tipo do óleo e da quantidade de água. A cor mais comum é o preto meio avermelhado, mas, pode-se encontrar desde cores como verde claro ou amarelo ao cinza ou preto. Silva (2010), afirma que o brilho na superfície é um indicativo da presença de um emulsificante.

O óleo cru apresenta tendência a se emulsificar e algumas emulsões são mais difíceis de serem separadas do que outras. A estabilidade da emulsão varia de acordo com a quantidade e a natureza do emulsificante adicionado. Se no óleo cru não existir agentes emulsificantes, a instabilidade contribuirá para o coalescimento, facilitando a separação dos líquidos. Caso haja a presença de um agente emulsificante, haverá uma maior estabilidade das gotículas dificultando a separação natural das fases.

1.2.2 Estabilidade das emulsões

A propriedade física mais importante de uma emulsão é provavelmente sua estabilidade. O tempo necessário para ocorrer a separação de fases (desestabilização) varia de poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação da mesma. Para preparar emulsões razoavelmente estáveis é necessária a presença de um terceiro componente – um agente emulsionante (Shaw, 1970). Por sua vez, o agente emulsionante deve possuir uma região hidrofóbica, isto é, uma região apolar, (hidrocarbonetos que

apresenta repulsão pela água e atração pelo óleo), e uma região hidrofílica (uma função orgânica iônica que, ao contrário, apresenta atração pela água e repulsão pelo óleo), de forma que a mesma seja capaz de formar uma ponte estável entre as fases óleo (apolar) e água (polar), unindo-as de forma íntima e estável. A figura 1 apresenta a formação da emulsão (estabilidade do sistema óleo-água).

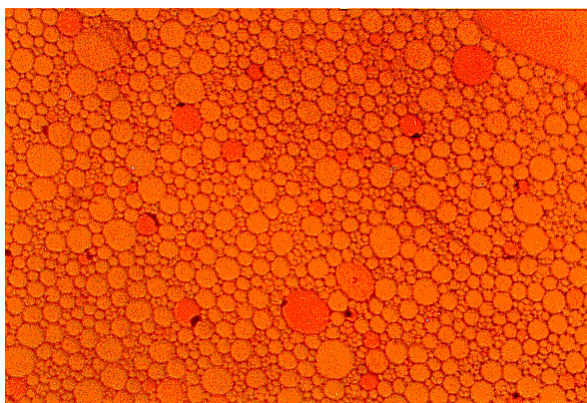


Figura 1 – Emulsão O/A.

A efetividade de um emulsificante é dada por um número que representa o Balanço Hidrofílico-Lipofílico, (HLB em inglês “Hydrophilic-Lipophilic Balance”). Utiliza-se uma escala arbitrária de valores (Tabela 1), criada para quantificar o equilíbrio hidrofílico-lipofílico para diferentes agentes de tensão superficial. Um fator importante no estudo de emulsões é a seleção de surfactantes adequados que emulsifiquem satisfatoriamente as substâncias selecionadas, a uma dada temperatura.

Tabela 1 – Classificação dos agentes emulsificantes

Dispersibilidade/solubilidade em água	Número (HLB)	Aplicação
Não dispersa na água	0-4	Emulsificante para A/O
Pobre dispersibilidade	6	
Dispersão leitosa instável	8	Agente umectante
Dispersão leitosa estável	10	
Solução clara transparente	12	
Solução clara	14-18	Emulsificante para O/A

Fonte: Schulz 2005.

A estabilização das emulsões depende também de outros fatores como a repulsão eletrostática, a estabilização estérica e o tamanho de partícula.

a) Repulsão eletrostática: comum nas emulsões do tipo O/A e ocorre na presença de emulsificantes iônicos, que ao envolverem a gotícula podem induzir o aparecimento de cargas elétricas na região (Santos *et al.* 2010). O conjunto de cargas distribuídas na interface é conhecido como dupla camada elétrica (camada de Stern, Figura 2). Uma camada simples de cargas opostas de tamanho finito adjacente à superfície, e a camada difusa que se estende para fora da camada de Stern.

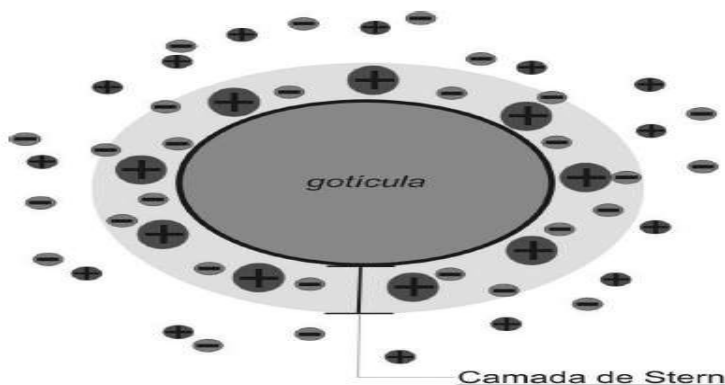


Figura 2 - Camada de Stern, repulsão eletrostática.
Fonte: Santos *et al.* 2010.

b) Estabilização estérica: alguns emulsificantes, como os asfaltenos, agregados de resinas/asfaltenos e partículas sólidas (orgânicas e inorgânicas) são agentes de superfície ativa e adsorvem na interface das gotas de água. As moléculas do emulsificante se alinham nas extremidades das gotas de água (Figura 3) repulsionando as outras gotículas de água impedindo sua coalescência (Santos *et al.* 2010).

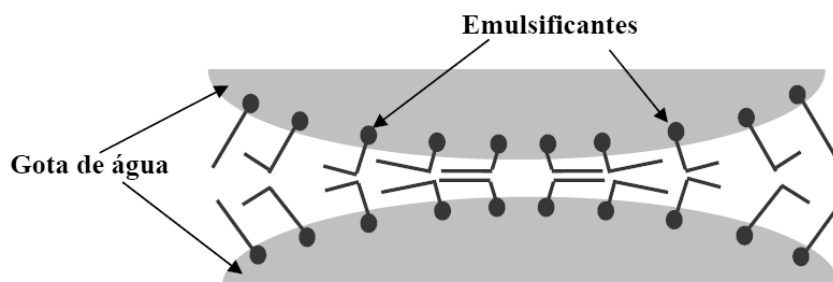


Figura 3 - Repulsão por efeito estérico.
Fonte: Santos *et al.* 2010.

c) Efeitos do tamanho da partícula: o tamanho da partícula é função da natureza e da estabilidade do estabilizante usado e também do tipo e grau de agitação imposto ao meio. Uma diminuição no tamanho da partícula aumenta a viscosidade. Os efeitos do tamanho da partícula estão intimamente ligados à interação entre as partículas, mas somente quando as mesmas são consideravelmente pequenas, menores que $1\mu\text{m}$.

1.2.2.1 O Potencial Zeta

Na maior parte dos efluentes industriais, os colóides possuem carga negativa que atrai íons de carga positiva, formando uma capa de íons aderidos em torno da superfície do colóide e circundada por uma camada externa difusa, mantendo-se próxima à superfície da partícula pelas forças eletrostáticas (Eckenfelder, 1989). As partículas coloidais mantêm-se em suspensão devido à repulsão entre si, causada pelos íons de mesma carga.

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido (Crespilho e Rezende, 2004).

O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor.

1. Dupla Camada Elétrica

A dupla camada elétrica (Figura 4) é formada por duas superfícies de cargas elétricas opostas mantidas por forças eletrostáticas. A concentração das cargas contrárias diminui exponencialmente entre as fronteiras da camada compacta e da camada difusa até igualar a concentração de cargas da solução, intervalo esse em

que o potencial elétrico formado é conhecido como Potencial Zeta. A dupla camada elétrica exerce uma significativa importância, pois é responsável pela estabilidade do sistema coloidal, tornando impossível sua separação do líquido por meio de decantação (Richter e Azevedo Netto, 1991).

As partículas coloidais estão sujeitas a duas forças distintas: uma de repulsão, devido às suas cargas semelhantes, e outra de atração, devido às forças de van der Waals. As cargas elétricas presentes na dispersão mantêm os colóides estáveis quando as partículas igualarem suas cargas elétricas.

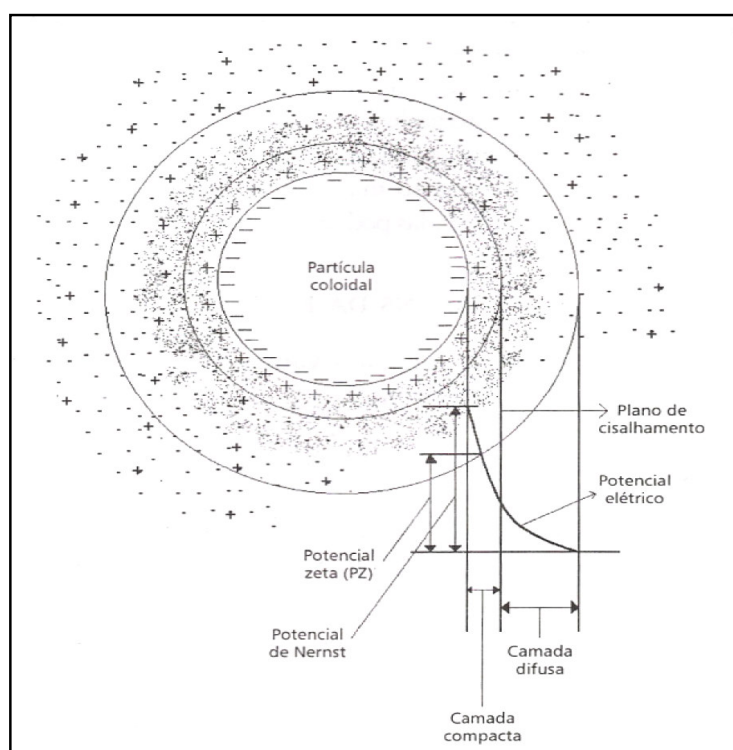


Figura 4 – Modelo da dupla camada elétrica.
Fonte: Crespilho e Rezende 2004.

A desestabilização das partículas coloidais ocorre pelas forças de gravidade, van der Waals e pelo movimento Browniano. O trabalho necessário para manter afastadas duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, chama-se potencial de repulsão e, tanto maior será essa força quanto menor for a distância entre as partículas.

À medida que aumenta a concentração iônica da camada difusa, diminui o Potencial Zeta. Como a camada difusa permanecerá eletricamente neutra, seu volume será reduzido de forma que as interações de van der Waals sejam

dominantes diante das forças de repulsão, possibilitando a aglomeração das partículas do colóide. Assim, a dispersão coloidal será destruída mediante o aumento da concentração eletrolítica da solução ou através da neutralização das cargas com adição de íons com cargas opostas, por meio de coagulantes químicos ou polieletrólitos. (Giulietti et al, 2001; Barros e Nozaki, 2002; Crespilho e Rezende, 2004). A Figura 5 demonstra a desestabilização das cargas coloidais e formação de partículas se aglomerando.

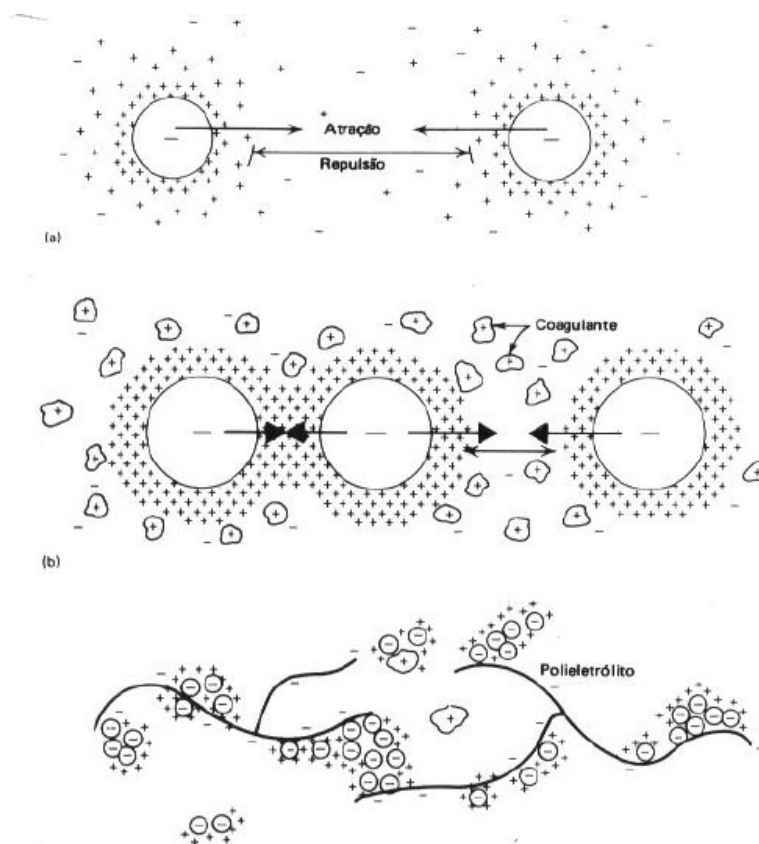


Figura 5 – Desestabilização das cargas dos colóides, com subsequente formação de aglomerados de partículas.

Fonte: Santos Filho, 1973.

1.2.3 Coagulação

A coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais de modo que o crescimento da partícula possa ocorrer em consequência das colisões entre partículas (Metcalf & Eddy, 2003; Barros e Nozaki, 2002). O papel do

coagulante é desestabilizar a emulsão reduzindo todas as forças atrativas, desse modo abaixando a barreira de energia e permitindo a agregação entre as partículas (Holt, 2002).

A teoria desenvolvida por Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO) mais aceita e utilizada para explicar a coagulação, relata que a aproximação entre os colóides presentes em solução é consequência do movimento *browniano* das partículas. Quando dois colóides se aproximam, ocorre interação entre as camadas difusas, o que leva à repulsão em razão da força eletrostática entre os mesmos. Essa força de repulsão ocorre porque os colóides possuem cargas de mesmo sinal.

Entretanto, as partículas coloidais sofrem ação das forças de van der Waals do tipo dipolo permanente e dipolo induzido, que possibilita a atração entre elas. Assim, o sistema que está em estágio de floculação é regido pela interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração do tipo van der Waals (Crespilho e Rezende, 2004).

Quando as forças de repulsão são maiores que as de atração, o sistema está estável e não ocorre floculação. A energia potencial de repulsão é tanto maior quanto menor a distância entre as partículas. Quando a concentração iônica é baixa, a energia resultante é de repulsão, e atinge um valor máximo, conhecido como *barreira de energia*. A Figura 6 representa as curvas de energia de repulsão e atração em função da distância entre duas partículas, quando o sistema possui baixa concentração iônica.

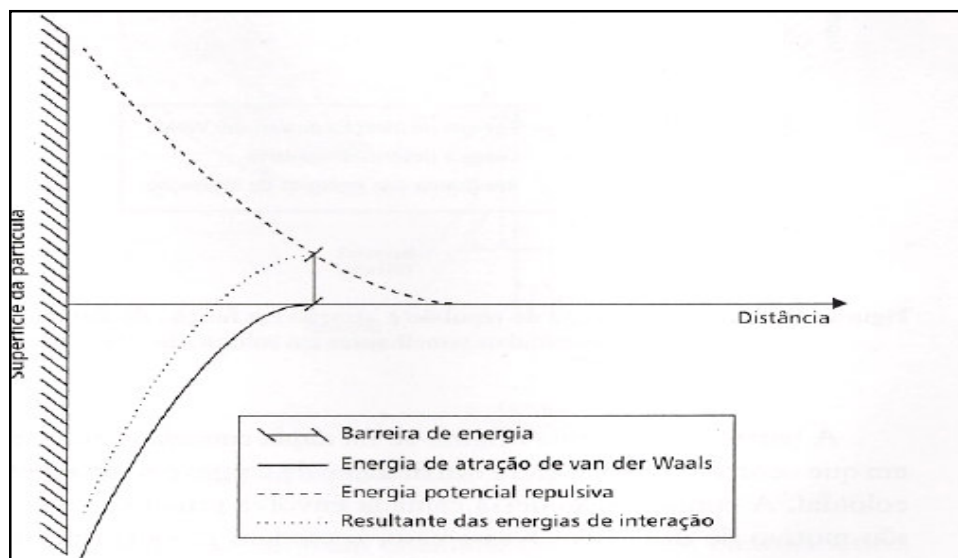


Figura 6 - Curvas de energia de repulsão e atração em função da distância entre duas partículas coloidais semelhantes em solução de baixa concentração iônica. Fonte: Crespilho e Rezende 2004.

Quando a energia de atração é maior que a de repulsão, ocorre interação entre as partículas. Caso haja aumento da concentração iônica do meio, será possível ter a barreira de energia rompida e, então, o contato entre as partículas coloidais ocorrerá (Figura 7).

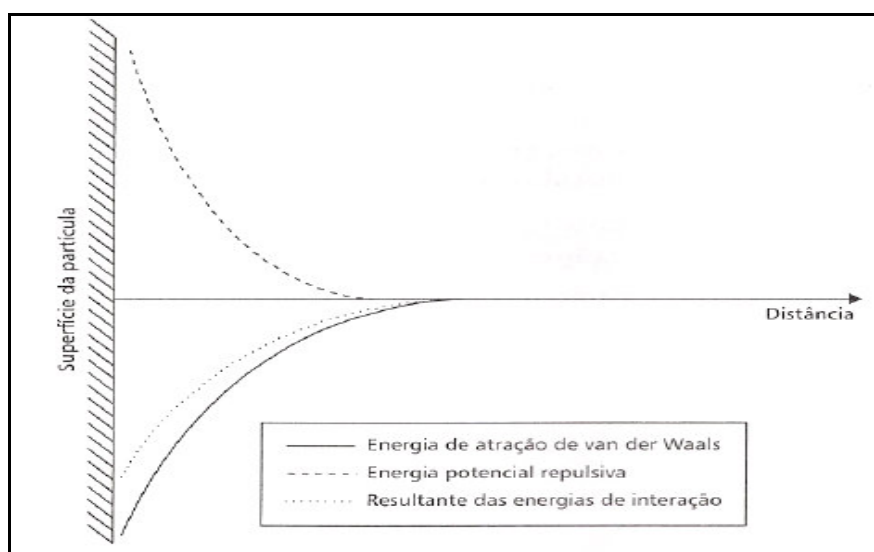


Figura 7 – Curvas de energia de repulsão e atração em função da distância entre duas partículas coloidais semelhantes em solução de alta concentração iônica. Fonte: Crespilho e Rezende 2004.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a coagulação é um resultado individual ou combinado de quatro mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização; varredura; e adsorção e formação de pontes.

a) Compressão da dupla camada elétrica: a introdução de um eletrólito indiferente, ou seja, o qual não tem característica de hidrólise ou de adsorção (como sais simples, por exemplo, cloreto de sódio), em um sistema coloidal causará aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a “esfera” de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa.

b) Adsorção e neutralização: a desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente (Di Bernardo e Dantas 2005). Com a adição de um sal como coagulante, seus cátions neutralizam a carga negativa do colóide. Isso ocorre antes da formação visível do floco, e a agitação rápida é necessária nesta fase. Microflocos serão então formados os quais retêm a carga positiva na faixa ácida devido a adsorção de H^+ . Esses microflocos também servem para neutralizar e cobrir as partículas coloidais (Eckenfelder, 1989).

c) Varredura: dependendo da quantidade adicionada de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, este pode precipitar. Em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (Rangel, 2008; Wimmer, 2007). A floculação aglomera os colóides com o floco hidratado do coagulante. Nesta fase, a superfície de adsorção é ativa. Colóides não inicialmente adsorvidos são removidos por emaranhamento no floco (Eckenfelder, 1989).

d) Adsorção e formação de pontes: o mecanismo de adsorção e formação de pontes caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de elevado peso molecular (massa molar $> 10^6$), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (Rangel, 2008 e Wimmer, 2007).

1.2.3.1 Coagulantes

Atualmente, os coagulantes/floculantes químicos mais empregados no tratamento de água são sais de ferro - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 , alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Metcalf & Eddy, 2003). Entretanto, o uso de coagulantes metálicos polimerizados também tem sido muito utilizados, principalmente o policloreto de alumínio (PAC). Os policloretos de alumínio constituem um grupo de coagulantes de elevada eficiência no tratamento de água (Zhang *et al*, 2004).

Apesar da possibilidade de coagulação/floculação somente com os sais de alumínio ou ferro, existem situações em que é necessário o uso de auxiliares de coagulação nestes processos (Barros e Nozaki, 2002). Frequentemente, as dificuldades com a coagulação decorrem dos precipitados de baixa decantabilidade ou flocos frágeis, que são facilmente fragmentados sob forças hidráulicas nos decantadores e filtros de areia. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação aumentando a decantabilidade e o enrijecimento dos flocos. Os materiais mais usados são os polieletrólitos.

Os polieletrólitos sintéticos são substâncias químicas orgânicas, de cadeia longa e elevada massa molecular, disponíveis numa variedade de nomes comerciais. Os polieletrólitos são classificados de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, em que os de carga negativa são chamados aniônicos e os carregados positivamente, catiônicos; os que não possuem carga elétrica são os não-iônicos. Os aniônicos e/ou não-iônicos são frequentemente usados com coagulantes metálicos para proverem a ligação entre os colóides, a fim de desenvolver flocos maiores e mais resistentes. A dosagem requerida de um auxiliar de coagulação é, geralmente, da ordem de 0,1 a 1,0 mg/L. Além de aumentar a eficiência do processo, o uso de polieletrólitos permite a redução da dosagem de coagulantes (Macedo, 2009).

1.3 Eletrocoagulação

Vários são os nomes associados aos processos eletrolíticos sendo eletrocoagulação, eletrofloculação e eletroflotação os mais frequentemente encontrados.

A técnica de eletrocoagulação é um processo que envolve a geração de coagulantes “in situ” a partir de um eletrodo, pela ação da corrente elétrica aplicada a esses eletrodos. Tal geração de íons é seguida pela concentração eletroforética de particulados ao redor do anodo. Os íons são atraídos pelas partículas coloidais, neutralizando suas cargas e possibilitando sua coagulação. O gás hidrogênio liberado pelo catodo interage com as partículas floculadas, permitindo sua ascensão e remoção da solução (Figura 8). Vários tipos de materiais já foram testados como eletrodos, tais como alumínio, ferro, aço inoxidável e platina. (Holt *et al.* 2002).

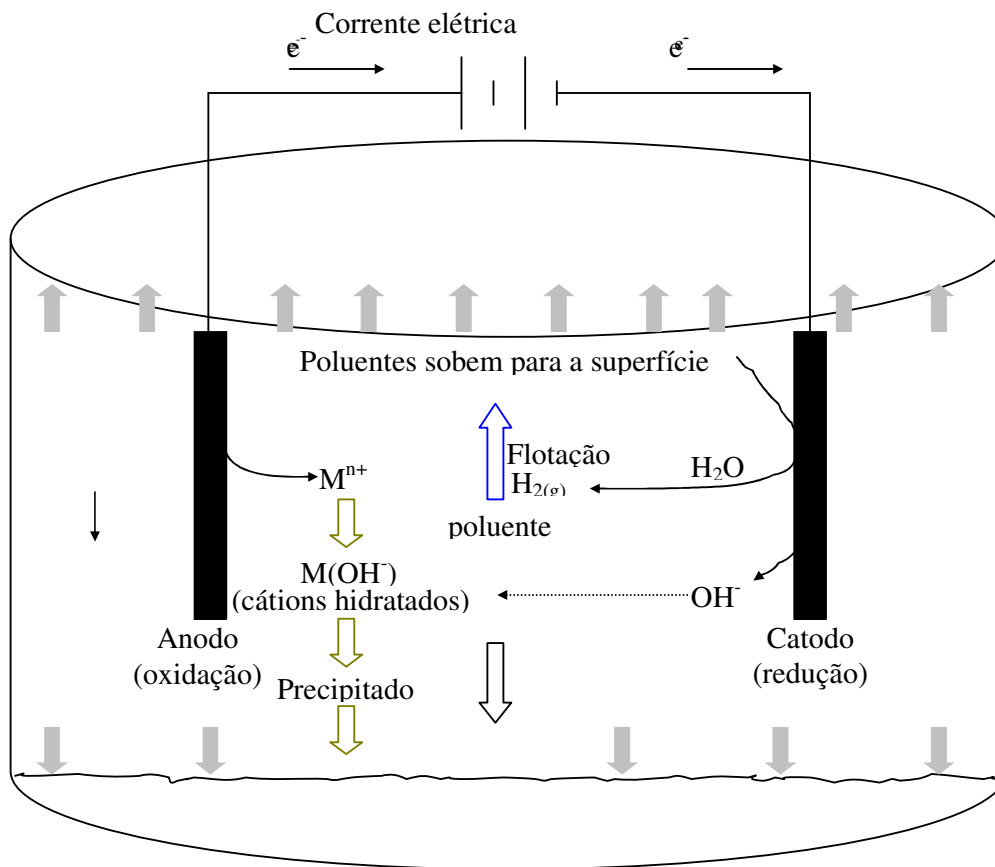


Figura 8 – Diagrama esquemático de célula de eletrocoagulação com dois eletrodos
Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* 2004.

A teoria da eletrocoagulação (EC) foi discutida por vários autores, e em função da complexidade dos fenômenos envolvidos, podem ser sumarizados três estágios sucessivos de operação:

- a) Formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício, ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (etapa de coagulação – eletrocoagulação);
- b) Aglutinação das partículas desestabilizadas pelo agente de coagulação, favorecendo a formação e o crescimento dos flocos (etapa de floculação – eletrofloculação); e,
- c) Geração de micro-bolhas de oxigênio (O_2) no anodo e de hidrogênio (H_2) no catodo, que sobem à superfície colidindo e sendo adsorvidos pelos flocos, carreando por arraste as partículas e impurezas em suspensão no meio e promovendo dessa forma a clarificação do efluente (etapa de flotação – eletroflotação).

Processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes são descritos na literatura desde 1903. Sendo que nos últimos anos, seu interesse tem sido crescente, principalmente no que diz respeito a sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de efluentes provenientes de diversos setores da cadeia produtiva, tais como esgotos sanitários (Wiendl, 1998), íons metálicos (Torem *et al.* 2002), lavanderias (Ge *et al.* 2004), de restaurantes (Chen *et al.* 2000) de siderurgias (Kumar *et al.* 2004) de indústria têxtil (Cerqueira *et al.* 2009) de curtumes (Muruganathan *et al.* 2004), além de facilitar a remoção de íon fluoreto (Hu *et al.* 2005) remoção de boro (Yilmaz *et al.* 2005) e remoção de óleos (Queiroz *et al.* 1996; Ruback e Saur, 1997; Khemis *et al.* 2005; Un *et al.* 2006; Cãnizares *et al.* 2007; Bensadok *et al.* 2008).

Vários tipos de reatores foram propostos na literatura: monopolar, bipolar etc., mas, o mais utilizado é o reator monopolar (Mollah *et al.* 2001). Em sua forma mais simples, um reator monopolar de eletrofloculação pode ser composto por uma célula eletrolítica com um anodo e um catodo. Neste caso, é requerido o uso de eletrodos de grande área, ou a utilização de eletrodos conectados em paralelo (Figura 9 a).

Em arranjo paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência das células individuais. Assim uma baixa diferença de potencial é requerida numa conexão deste tipo quando é comparada em uma conexão em série (figura 9 b).

Em eletrodos em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. A mesma corrente, entretanto, correria através de todos os eletrodos, assim a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais (Mollah *et al.* 2001).

No caso do reator bipolar, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem qualquer conexão elétrica. Só os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Quando a corrente elétrica atravessa dois eletrodos, os lados neutros da placa adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar. Os eletrodos externos são monopolares e os internos são bipolares.

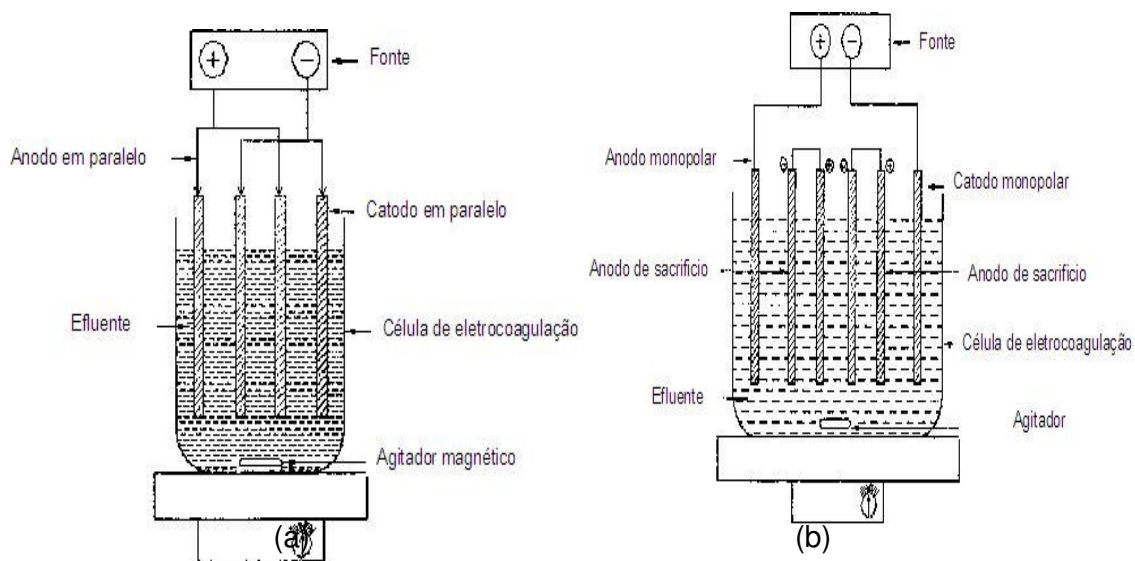


Figura 9 – Reator de eletrofloculação monopolar: (a) em paralelo; (b) em série. Fonte: Mollah *et al.* 2001.

Segundo Silva (2002), na maioria dos eletrodos destinados ao tratamento de efluentes, os eletrodos são constituídos por materiais idênticos, e isso se deve principalmente às seguintes razões:

- Eletrodos iguais, feitos de mesmo material, têm mesmo potencial de eletrodo;
- Eletrodos de diferentes materiais implicam na utilização de material diferente de ferro ou alumínio, o que torna o custo do reator mais elevado;
- Eletrodos iguais sofrem desgastes uniformes, o que simplifica as intervenções de substituição dos mesmos.

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Para o tratamento da água potável, ele deve ser atóxico, ter baixo custo e estar facilmente disponível (Kumar *et al.* 2004)

Porém, geralmente o eletrodo de ferro apresenta a desvantagem de o efluente ficar com uma cor residual verde ou amarela bastante forte, durante e após o tratamento. Esta coloração é proveniente dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável não apresentando coloração residual.

No trabalho apresentado por Kobya *et al.* (2006), quando testados sob as mesmas condições, os resultados para DQO, turbidez e sólidos suspensos foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro. Esta preferência também foi verificada pelos autores Chen *et al.* (2000). Entretanto, ao comparar a remoção do arsênico com eletrodos de ferro e alumínio, Kumar *et al.* (2004) verificaram que o eletrodo de ferro era melhor, pois este apresentava 99% de remoção contra 37% para alumínio. Esta diferença foi atribuída a capacidade de adsorção do $\text{Al}(\text{OH})_3$ para As^{3+} por ser muito menor que a do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Dimoglio *et al.* (2004) realizou ensaios de DQO, fenóis e turbidez de hidrocarbonetos de uma indústria petroquímica, usando eletrodos de ferro e alumínio, os resultados mostraram melhor desempenho quando usados eletrodos de alumínio.

A remoção dos poluentes é, assim como para a eletroflotação, profundamente dependente do tamanho das bolhas geradas, enquanto o consumo de energia está relacionado ao projeto da célula eletrolítica, materiais dos eletrodos e disposição dos eletrodos e condições operacionais, tais como densidade de corrente, condutividade do efluente, tempo de eletrólise, dentre outras. A diferença do tamanho das bolhas

depende do pH do efluente, densidade de corrente, material dos eletrodos, assim como da condição da superfície dos eletrodos (Merma, 2008).

Segundo Mollah *et al* (2001), o mecanismo da eletrocoagulação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características, tais como, pH, tamanho da partícula e concentração dos constituintes, influenciam também o processo de eletrocoagulação.

No reator de eletrocoagulação, a taxa de adição de coagulante é determinada pela cinética dos eletrodos. As reações nos eletrodos são heterogêneas e acontecem na região interfacial entre os eletrodos e a solução. Como a reação consiste em uma transferência de elétrons através de uma interface, esta reação vai ser influenciada pelas características desta interface, como por exemplo, a diferença de potencial que se estabelece no equilíbrio e a evolução do potencial através da interface em função da distância.

O potencial da eletrólise é fortemente dependente da densidade de corrente, da condutividade do efluente, da distância entre os eletrodos e o estado da superfície dos eletrodos.

1.3.1 Parâmetros que influenciam os processos eletrolíticos

1.3.1.1 pH

O desempenho do processo de eletrocoagulação é altamente dependente do pH da solução (Avsar *et al.* 2007). Considerando-se somente especiação mononuclear, o alumínio total presente em solução (α) em um determinado valor de pH pode ser calculado (Figura 10). O diagrama de distribuição em questão apresenta a extensão da hidrólise, a qual depende da concentração total do metal e do pH. A medida que o pH aumenta, modifica-se a espécie dominante, neste caso do cátion de Al^{3+} para o íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e não participam das reações de coagulação e tendem a ficar em solução (Rangel, 2008).

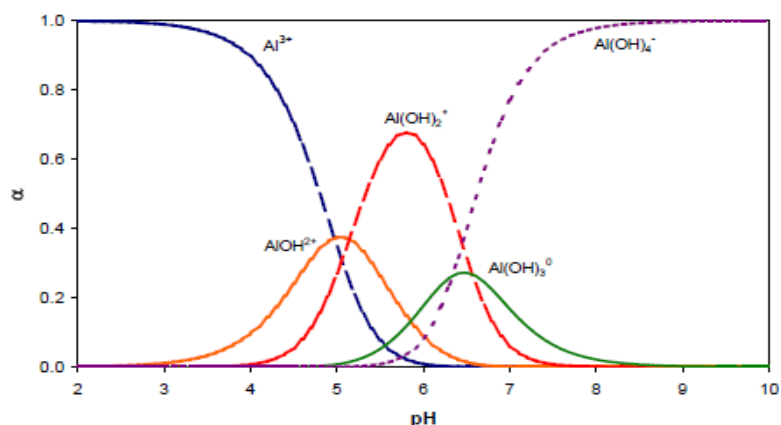


Figura 10 Diagrama de distribuição para Al-H₂O considerando somente espécies mononucleares.
Fonte: Holt 2002.

O diagrama de solubilidade para o hidróxido de alumínio, Al(OH)₃ está apresentado na Figura 11. A fronteira de solubilidade denota o equilíbrio termodinâmico que existe entre as espécies de alumínio dominante em solução em determinado valor de pH e o hidróxido de alumínio sólido. A solubilidade mínima (0,03 mg Al/L) ocorre em pH igual a 6,3, com a solubilidade aumentando à medida que a solução torna-se mais ácida ou mais alcalina (Letterman *et al.* 1999).

Assim, o cátion metálico ativo produzido no anodo reage com os íons OH⁻ produzidos no catodo para formar um hidróxido metálico que age então como coagulante, com as partículas de poluente e os hidróxidos metálicos formando agregados maiores, que podem tanto sofrer sedimentação, quanto ser conduzidos para a superfície por bolhas de hidrogênio geradas no catodo.

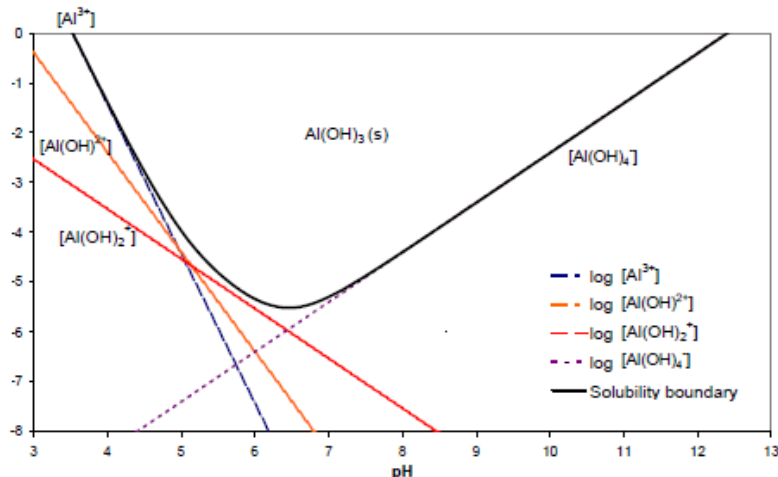
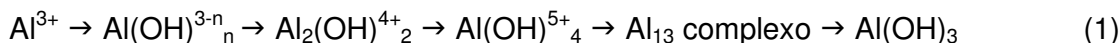


Figura 11 – Diagrama de solubilidade de hidróxido de alumínio Al(OH)_3 considerando-se apenas espécies mononucleares de Al.
Fonte: Holt 2002.

Os diagramas de distribuição e solubilidade apresentados acima consideram apenas espécies mononucleares de alumínio, ao passo que na realidade esse sistema é consideravelmente mais complexo. À medida que a concentração do alumínio aumenta, complexos polinucleares de alumínio podem ser formados e hidróxido de alumínio precipita-se, conforme ilustrado pela equação (1):



Canizares *et al.* (2007) estudaram um processo contínuo de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, variando-se o pH do meio. Foi observado que em meios ácidos ($\text{pH} < 4$) ou alcalinos ($\text{pH} > 9$), no qual as espécies monoméricas catiônicas ou aniônica de alumínio são predominantes, a emulsão permaneceu estável e não foi observada diminuição da DQO. Por outro lado, na faixa de pH 5-9, a remoção foi de até 80%. Nestas condições (pH de 5 a 9), as espécies predominantes são os complexos poliméricos de alumínio e o precipitado amorfo de hidróxido de alumínio. A superfície destes últimos pode estar carregada positiva ou negativamente pela adsorção de íons da solução.

1.3.1.1 Distância entre eletrodos

A distância entre os eletrodos é uma variável importante quando se deseja otimizar os custos de operação da unidade. Por isso se recomenda, de acordo com Crespilho & Rezende (2004), quando a condutividade do efluente for relativamente alta, utilizar maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor afastamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

De acordo com Den e Huang (2005), ao testar um sistema de tratamento sob a mesma corrente elétrica, não houve diferença de eficiência de remoção para diferentes espaçamentos entre os eletrodos. Por isso, a distância entre eles é considerada apenas como um fator de otimização de custos.

Já os autores Modirshahla *et al.* (2007) afirmaram no seu trabalho, que com o aumento da distância entre os eletrodos, menos interações dos íons da solução com o coagulante formado irão ocorrer. A diferença de conclusão entre os dois autores citados pode ser atribuída a uma possível divergência no valor da condutividade de cada efluente, pois caso ele tenha sido alto no primeiro trabalho (variação entre 100 e 140 $\mu\text{S cm}^{-1}$), realmente não haveria alteração na eficiência de remoção, pois mesmo com uma maior distância entre os eletrodos, haveria uma condutividade mínima na solução que transportaria a corrente.

Já no segundo trabalho, não houve citação do valor da condutividade do efluente. Entretanto, é legítimo supor que ela tenha sido inferior ao do outro estudo, pois aumentando a distância entre os eletrodos, as interações diminuíram e não haveria uma condutividade mínima para assegurar o transporte da corrente elétrica. Portanto, para que não haja diferença de remoção com a alteração do espaçamento entre os eletrodos, a solução tratada deve ter um valor mínimo de condutividade elétrica.

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a ddp aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Assim, de acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhor eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso

contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado da potência.

1.3.1.2 Condutividade elétrica do efluente

O aumento na condutividade pela adição de cloreto de sódio é conhecido por reduzir a tensão das células, devido à diminuição da resistência ôhmica dos efluentes (Bayramoglu *et al.* 2004; Kobya *et al.* 2006; Daneshvar *et al.* 2006). Íons de cloreto podem reduzir significativamente os efeitos adversos de outros ânions, como HCO_3^- e SO_4^{2-} .

A condutividade elétrica do efluente é uma variável que afeta a eficiência de corrente, a tensão da célula e o consumo de energia elétrica, além de ser importante no momento de otimizar os parâmetros do sistema, pois um alto valor de condutividade associado ao pequeno afastamento entre os eletrodos minimiza o consumo de energia, porém, não interfere na eficiência de remoção dos contaminantes, como indicado no trabalho de Daneshvar *et al.* (2004).

Quando a condutividade elétrica de um efluente for muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém isto conduz a oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons OCl^- que são um forte oxidante capaz de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente. (Golder *et al.* 2005).

As reações são (Ge *et al.* 2004):



De acordo com Gao *et al.* (2005), o consumo de energia não diminui significativamente quando a condutividade da solução for superior a 1,5 mS/cm.

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica deverá ser diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético.

1.3.1.3 Temperatura

Segundo Chen (2004), o efeito da temperatura ainda não é muito investigado no processo de eletrocoagulação. Alguns trabalhos realizados revelaram que a eficiência com eletrodos de alumínio aumenta com a temperatura até 60 °C. acima desse valor, a eficiência diminui. Porém a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, diminuindo a resistividade e o consumo de energia elétrica.

Ibrahin *et al.* (2001) e Daneshvar *et al.* (2007) descobriram que o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência da remoção causado pelo aumento do movimento dos íons produzidos, facilitando a colisão deles com o coagulante formado.

1.3.2 Processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de efluentes oleosos

Segundo Queiroz *et al.* (1996), na década de 80, Zhdanov utilizou eletrodos de ferro e alumínio para quebrar emulsões e contribuir na floculação de impurezas de águas residuárias de plataformas de perfuração, visando sua reutilização.

A EPA (1993) realizou estudos para a utilização de tecnologias inovadoras para o tratamento de resíduos perigosos, utilizaram a técnica de eletrocoagulação com corrente alternada, chamada de (ACE SeparatorTM). Segundo os autores, esta tecnologia introduz baixas concentrações de hidróxido de alumínio atóxico ao meio.

Os efluentes foram preparados a fim de se reproduzir às infiltrações para os reservatórios naturais no subsolo nas operações de lavagem do solo. O objetivo principal desses testes foi de obter ótimas condições para o funcionamento do sistema para quebra de emulsão óleo/água e conseguir reduções de sólidos solúveis e cargas de metal poluentes.

Foram realizados experimentos utilizando eletrodo monopolar de alumínio e o efluente utilizado foi preparado com 1,5% de diesel, 0,1% de surfactante, 10 a 100 mg/L de metais (Cu, Cd e Cr) e 3% de solo contendo 50% de argila. Os ensaios foram realizados com pH 5, 7 e 9. Foi adicionado NaCl na faixa de 1200 a 1500 mg/L para simular valores de salinidade encontrados no ambiente contaminado.

As condições ótimas de operação foram: 4 A; espaço entre os eletrodos 0,5 cm; tempo 3 – 5 minutos e frequência de 10 Hz.

As eficiências de remoção de poluentes foram: 98% de sólidos suspensos totais (SST); 95% de Carbono Orgânico Total (COT); Cu 72%; Cr 92% e Cd 70%. Foi observado incrustações nas placas dos eletrodos.

Queiroz e colaboradores (1996) utilizaram o processo eletrolítico utilizando eletrodos de titânio com a finalidade de promover a oxidação de poluentes presentes na indústria do petróleo.

O processo foi testado com efluentes de baixa e alta salinidade contendo sulfetos, amônia e fenóis, além de matéria orgânica. Foram também realizados estudos simulando a geração de cloro por eletrólise de soluções com salinidades semelhantes às encontradas nos efluentes.

Os resultados demonstraram a possibilidade do emprego do processo eletrolítico nas duas situações, mas quando empregado em efluentes de alta salinidade, demonstrou-se bastante vantajoso em função da alta condutividade que permite a oxidação com menor consumo energético.

Koufhi e colaboradores (2006) estudaram o método de eletrocoagulação como pré-tratamento de um processo de tratamento anaeróbio. Este efluente é caracterizado pelos elevados teores de sólidos suspensos (SS), turbidez (NTU), DQO e compostos fenólicos tóxicos. A utilização da EF foi eficiente porque acarretou na polimerização dos compostos fenólicos, facilitando a sua sedimentação (em torno de 76 %). Além disso, houve também a remoção 75 % e 71% da turbidez e dos sólidos suspensos, respectivamente. A combinação de eletrocoagulação seguida de

sedimentação permitiu uma redução de 43% de DQO e descoloração de cerca de 90%.

Un e colaboradores (2006) fizeram uma tentativa de remover a DQO, O&G e turbidez de águas residuais de óleo de oliva, na presença de H_2O_2 e de um agente floculante gerado "in situ" através de eletrodos de ferro e alumínio, por meio da EF. Segundo os autores, o eletrodo de ferro foi mais eficaz do que o alumínio de acordo com a Figura 12. A eficiência de remoção DQO estava na faixa de 62-86%, enquanto a remoção de O&G e turbidez foi de 100%. A densidade de corrente variou de 20-75 $mA\ cm^2$, dependendo da concentração de H_2O_2 e dos agentes coagulantes.

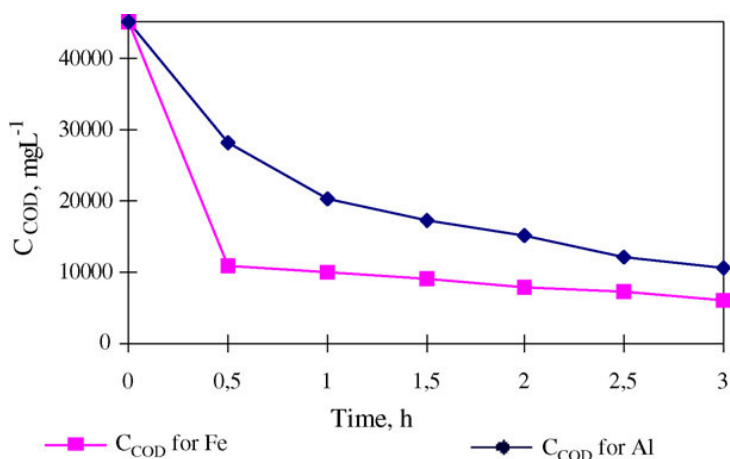


Figura 12 – Variação da concentração de DQO usando diferentes eletrodos (Fe e Al).

Legenda: $i=75mA/cm^2$, $C_{PAC} = 0.5g/L$ e $CH_2O_2 = 2.3\%$.

Fonte: Un *et al.* 2006.

Wimmer (2007) realizou ensaios de coagulação química (*Jar Test*) e de eletrocoagulação em escala laboratorial, utilizando efluentes de uma indústria petroquímica. Os ensaios permitiram comparar as eficiências de remoção de matéria orgânica por eletrocoagulação e coagulação química, como mostrado na Figura 13, bem como comparar as eficiências desses tratamentos em escala laboratorial com aquelas obtidas na etapa de tratamento físico-químico (coagulação química e floculação) da indústria citada. Em todos os casos a eficiência de remoção de carga orgânica foram avaliadas pela DQO.

Nos ensaios de coagulação química, foi utilizado o sulfato de alumínio. Os parâmetros avaliados foram o pH ótimo de coagulação e a dosagem ótima de coagulante. Os ensaios do processo eletrolítico foram realizados em batelada com eletrodos de alumínio. Os parâmetros analisados foram: temperatura, potencial aplicado, pH inicial, distância entre eletrodos, número de eletrodos e o desgaste dos mesmos. As eficiências do processo de eletrocoagulação apresentaram valores até três vezes maiores que a média mensal obtida pela indústria em questão, pelo processo de coagulação química e floculação.

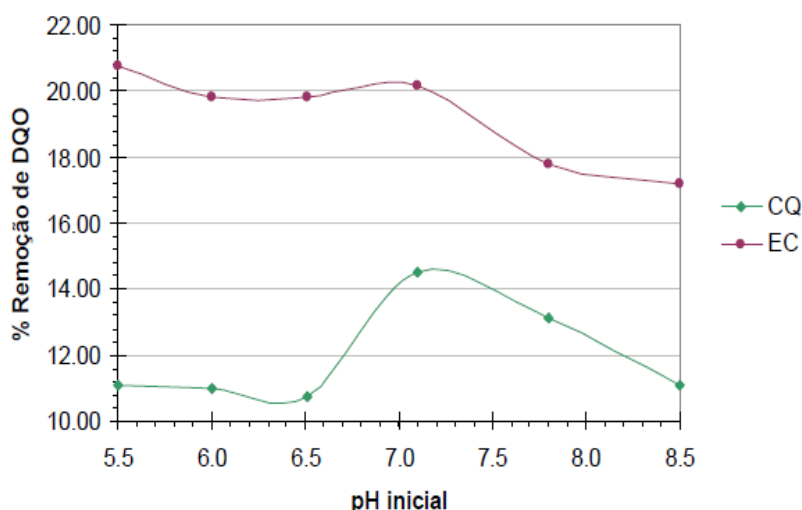


Figura 13 – Comparação entre os experimentos de *Jar Test*.

Legenda: Condições iniciais: Turbidez = 168 UNT; Concentração de Al = 0,081 g/L. Eletrocoagulação Condições experimentais: E = 5V; Tempo de eletrólise = 15 minutos; Distância entre eletrodos = 1,0 cm; 2 eletrodos.

Fonte: Wimmer 2007.

Santos e colaboradores (2007) estudaram a possibilidade da aplicação da tecnologia de eletroflotação no tratamento de efluente sintético da indústria do petróleo. Este efluente foi preparado na proporção de 33L de água para 50 mL de petróleo bruto em um reservatório com agitação mecânica durante 30 minutos. Foi utilizado como gerador de bolhas, uma célula eletroquímica de compartimento único, operando em sistema contínuo com alimentação na parte superior e saída do efluente tratado na parte inferior. Como material anódico, foi usado um eletrodo a base de titânio conhecido como ADE (anodo dimensionalmente estável) comercial, e como o material catódico o aço 316.

Foram efetuadas eletrólises usando-se densidade de corrente de 20 mA/cm^2 , utilizou-se vazões de 800 mL/h^{-1} e com tempos de eletrólise de 150 e 180 minutos, respectivamente. Os resultados mostraram que foi possível obter remoções de O&G e DQO superiores a 90% conforme observados na Tabela 2 e Figura 14.

Tabela 2 - Variação dos parâmetros em função do tempo para vazão 800 mL/h .

Tempo (min)	pH _{ent}	pH _{saída}	TOG _{ent}	TOG _{saída}	T(°C)
40	5,5	4,0	137	10	49,2
60	5,5	4,0	217	22	32,6
90	5,2	4,6	179	11	53,0
120	6,0	4,6	141	22	53,6
150	6,0	4,6	179	19	55,0
180	5,0	4,8	173	9	61,6

Fonte: Santos *et al.* 2007.

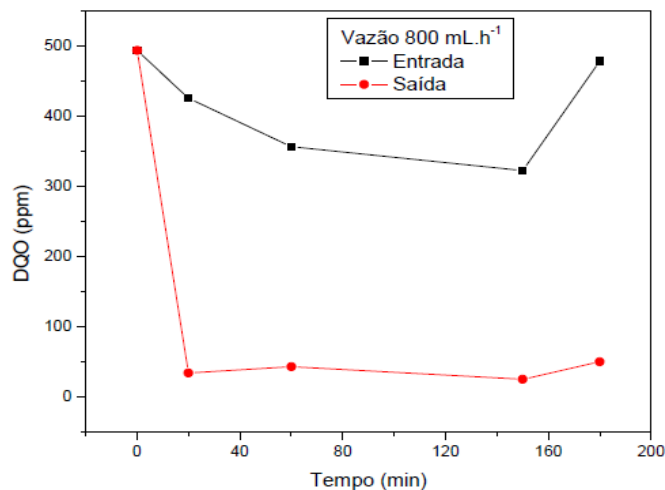


Figura 14 - Redução da DQO em função do tempo de eletrólise.
Fonte: Santos *et al.* 2007.

Asselin e colaboradores (2008) investigaram o tratamento de efluente oleoso resultante da lavagem dos porões de barcos usando a técnica de eletrocoagulação. O processo foi avaliado em escala laboratorial e envolveu a utilização de dois tipos de eletrodos (ferro e alumínio). Os resultados mostram que o melhor desempenho foi obtido utilizando eletrodo de Ferro.

O sistema operou com intensidade de corrente de até 1,5A, através de 60 e 90 minutos de tratamento. Obtendo remoções de DBO e O&G no valor de 93 e 96 % respectivamente. Enquanto que DQO foram removidas 61 e 78%, dependendo do tempo de tratamento (Vide Figura 15). Do mesmo modo, foram removidos 99 % de hidrocarbonetos. A eletrocoagulação também foi eficaz para a clarificação do efluente. Remoções de 99 e 98 % foram medidas para sólidos totais suspensos (SST) e turbidez, respectivamente.

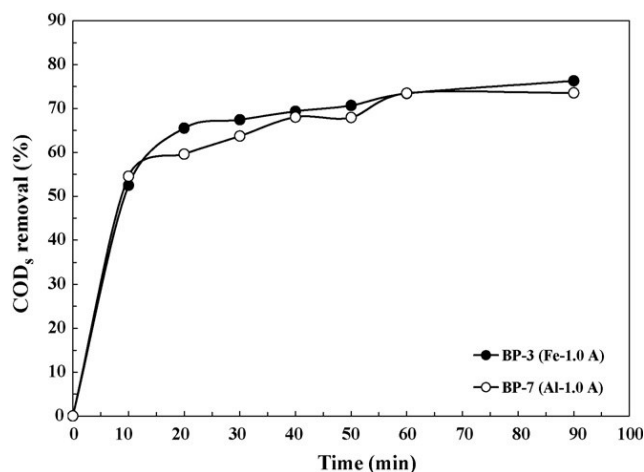


Figura 15 - Variação da DQO durante ensaios de eletrocoagulação usando eletrodo bipolar (BP) de ferro e de alumínio.

Legenda: Ambos operados com a intensidade de corrente de 1,0 A.

Fonte: Asselin *et al.* 2008.

Fogo (2008) pesquisou o tratamento de fluido de corte sintético por eletroflotação. Para verificar a eficiência do processo foi realizada a caracterização do fluido antes e após o tratamento. Os parâmetros analisados foram: pH, turbidez, metais, fósforo total, DQO, DBO, O&G dentre outros. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, como mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Eficiência da eletroflotação na remoção de poluentes.

Caracterização	Bruto	Tratado	Eficiência (%)
STD	11700	5225	55,0
COT	11435	3168	72,3
O&G	9942	654	93,4

Fonte: Fogo 2008.

A EF mostrou eficiência na remoção parcial dos contaminantes presentes no fluido de corte, porém a concentração de O&G ultrapassou o limite máximo para o descarte conforme a legislação pertinente.

Bande *et al* (2008) aplicaram a técnica de eletroflotação utilizando eletrodo de alumínio perfurado na separação de petróleo emulsionado em água. Segundo os autores, o eletrodo perfurado facilita a passagem e o movimento de subida das gotículas de petróleo para a superfície.

Foi observado que em 5 V e 0,4 A, a eficiência de remoção do petróleo foi de 90% em pH 4,7 durante 30 min de eletrólise, e a salinidade ideal foi de 4 mg/L como observado nas Figuras 16 e 17.

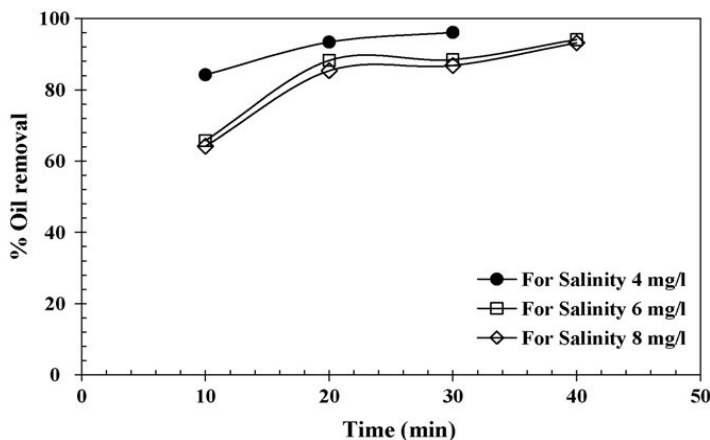


Figura 16 – Efeito da salinidade sobre a remoção do óleo na concentração de 100 mg/L

Fonte: Bande *et al* 2008.

Os autores perceberam que a taxa de remoção de óleo do efluente eletroflotado aumenta com a diminuição de pH e em condições de baixa salinidade.

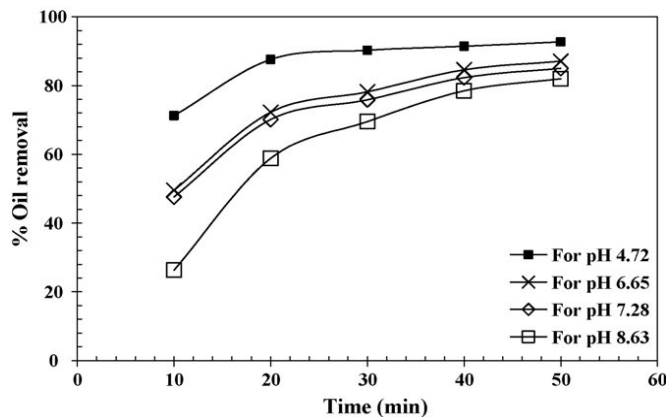


Figura 17 – Efeito do pH sobre a remoção do óleo na concentração de 100mg/L. Fonte: Bande *et al* 2008.

Ramalho (2008) estudou dois tipos de reatores eletroquímicos: um eletrofloculador e um eletroflotador, com o objetivo de remover Cu^{+2} , Zn^{+2} , fenol e BTEX presentes na água de produção. No eletrofloculador aplicou-se um potencial elétrico e uma solução contendo NaCl, através de eletrodos de Fe, que com a dissolução deste metal gerou íons Fe^{+2} e gases que em pH apropriado formou reações de coagulação/floculação removendo Cu^{+2} e Zn^{+2} .

No eletroflotador utilizou-se catodo de aço carbono e anodo do tipo ADE de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, em solução contendo NaCl que através da corrente elétrica produziu oxidantes fortes como Cl_2 e HOCl que auxiliaram na degradação do BTEX e fenol em diferentes vazões. O Zn^{+2} foi removido pela eletrodeposição ou pela formação de Zn(OH)_2 devido ao aumento de pH durante a reação conforme evidenciado na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado do percentual de remoção de Zn^{+2} com variação de vazão.

Vazão (L/h)	Eficiência de remoção de	
	Zn^{+2} (%)	pH final
0,26	69,0	7,87
0,53	42,5	7,64
0,80	35,0	7,62
1,30	9,0	7,33

Nota: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 6,86
 Fonte: Ramalho 2008

Merma (2008) avaliou a remoção de óleo de uma emulsão sintética pelo processo de eletrocoagulação-flotação. Foi avaliado a influência dos parâmetros de operação na taxa de redução da demanda química de oxigênio (DQO), concentração inicial de óleo, densidade de corrente, separação entre eletrodos, pH e concentração de eletrólito. Foi adicionado NaCl para aumentar a condutividade da solução. O pH inicial da emulsão foi de 8,7. O potencial Zeta teve um valor médio de -75mV, valor que indicou estabilidade da emulsão. A tabela 5 e a Figura 18 indicam os resultados da remoção de DQO em função da densidade de corrente e do tempo.

Tabela 5 – Resumo dos resultados do efeito da densidade de corrente na remoção de DQO.

Corrente (A)	Densidade (mA/cm ²)	DQO _{inicial} (mg/L)	DQO _{final} (mg/L)	Remoção %
0,5	1,11	6516	4958	23,90
1	2,22	6548	4320	34,03
2	4,45	6985	384	94,50
4	8,89	6170	195	96,84
8	17,79	6542	31	99,52

Fonte: Merma, 2008.

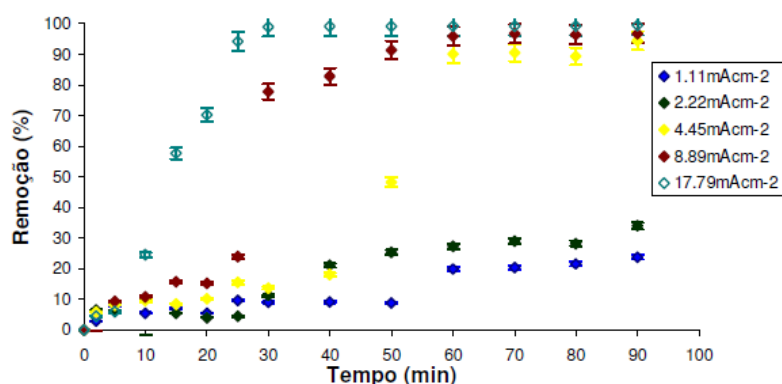


Figura 18 – Efeito da densidade de corrente na eficiência de remoção da DQO em função do tempo.

Legenda: $i = (1.11, 2.22, 4.45, 8.89, 17.79) \text{ mA/cm}^2$; surfatante = 1g/L; óleo = 3g/L; distância entre eletrodos = 10 mm; NaCl = 3 g/L e pH = 8,7.

Fonte: Merma 2008.

O autor observou que as melhores condições de remoção são em densidade de corrente de $4,44 \text{ mA/cm}^2$, tempo de tratamento de 75 min., distância entre eletrodos de 10 mm e concentração do eletrólito (NaCl) = 3 g/L.

Gonzales (2008) avaliou o processo de eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio e ferro como material de anodo e aço inoxidável como material de catodo, operando com diferentes parâmetros tais como: concentração inicial do óleo, distância entre eletrodos, relação área-volume (SA/V) e densidade de corrente. A redução da (DQO) e turbidez foram as principais variáveis analisadas. Os ensaios

foram feitos em batelada com um efluente sintético (5,1 litros). A densidade de corrente e a relação SA/V foram os parâmetros com maior influência no processo. O aumento deles reduz o tempo de tratamento. Os resultados mostraram que a eletrocoagulação, para os dois tipos de materiais (Fe/Al), conseguem uma excelente redução da DQO e da turbidez nas seguintes condições experimentais: densidade de corrente, $9,4 \text{ mA/cm}^2$, distância entre os eletrodos, 10 mm, relação área-volume (SA/V), $30,35 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e 30 minutos de operação, como é mostrado nas Figuras 19 e 20.

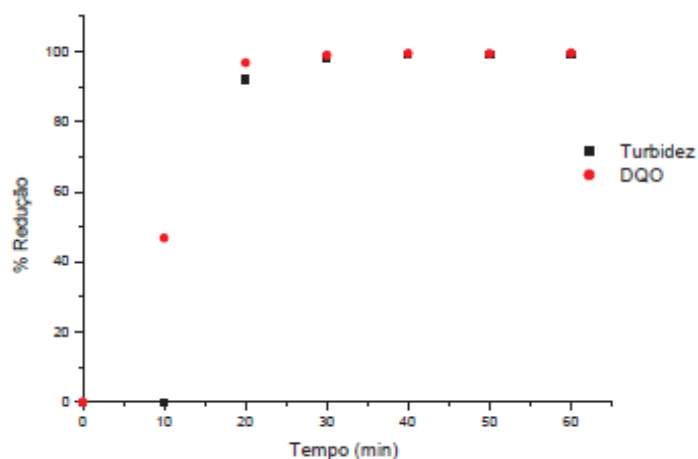


Figura 19 - Melhores parâmetros na redução de DQO e turbidez: surfatante. Legenda: 1 g/l; NaCl = 1 g/l; óleo = 1,5 g/l; distância entre eletrodos = 10 mm; $i = 9,4 \text{ mA/cm}^2$; 3 anodos de Al. Fonte: Gonzales 2008.

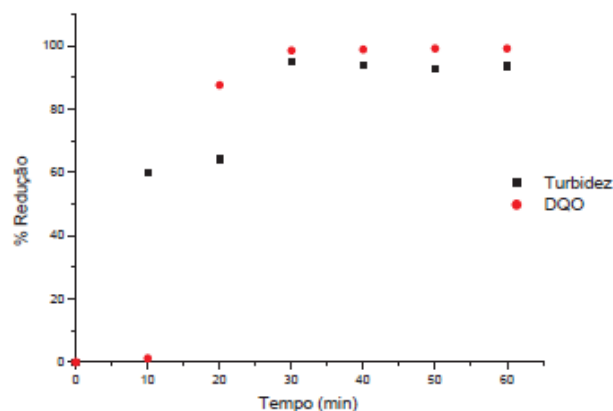


Figura 20 - Melhores parâmetros na remoção de DQO e turbidez.

Legenda: surfatante = 1 g/l; NaCl = 1 g/l; óleo = 1,5 g/l; distancia entre eletrodos = 10 mm; $i = 9,4 \text{ mA/cm}^2$; 3 anodos de Fe.

Fonte: Gonzales 2008.

Eficiências de redução de 99% e 98,3% foram alcançadas para a DQO e a turbidez com anodos de alumínio. Do mesmo modo 94,8% da DQO e 98,5% da turbidez para o ferro. O processo de eletrocoagulação operando nessas condições envolve um custo total de 7,1 R\$/m³ e 5 R\$/m³ por metro cúbico para alumínio e ferro, respectivamente. Estes custos só incluem custo de energia e consumo dos eletrodos. A lama produzida foi de 2,23 kg/m³ para alumínio e 2,76 kg/m³ para o ferro. Finalmente, o consumo de energia foi de 4,15 kWh/m³ e 3,72 kWh/m³ para alumínio e ferro, respectivamente.

Gomes (2009) estudou o tratamento de um efluente sintético e real de água produzida para remoção de óleo por meio de processo Fenton, Eletroflotação e a combinação destes. Foram avaliados os processos de Eletroflotação e Fenton isoladamente, otimizando seus parâmetros para avaliar o processo combinado Eletroflotação/Fenton. O processo Fenton, com utilização de íons Fe⁺² e H₂O₂ obteve no seu ponto ideal de remoção de óleo na ordem de 95% após 150 minutos e tempo de meia vida de 57 minutos. A eletroflotação com o valor da ddp otimizada, obteve a remoção de óleo na ordem de 98% após 40 minutos. O processo combinado utilizando os parâmetros otimizados para cada processo, obteve remoção de óleo na ordem de 98% após 10 minutos, com tempo de meia vida de 1 a 3 minutos.

O processo combinado mostrou ser bem mais eficiente que os processos isoladamente. A Figura 21 ilustra a variação do percentual de remoção de TOG em função do tempo em diferentes concentrações.

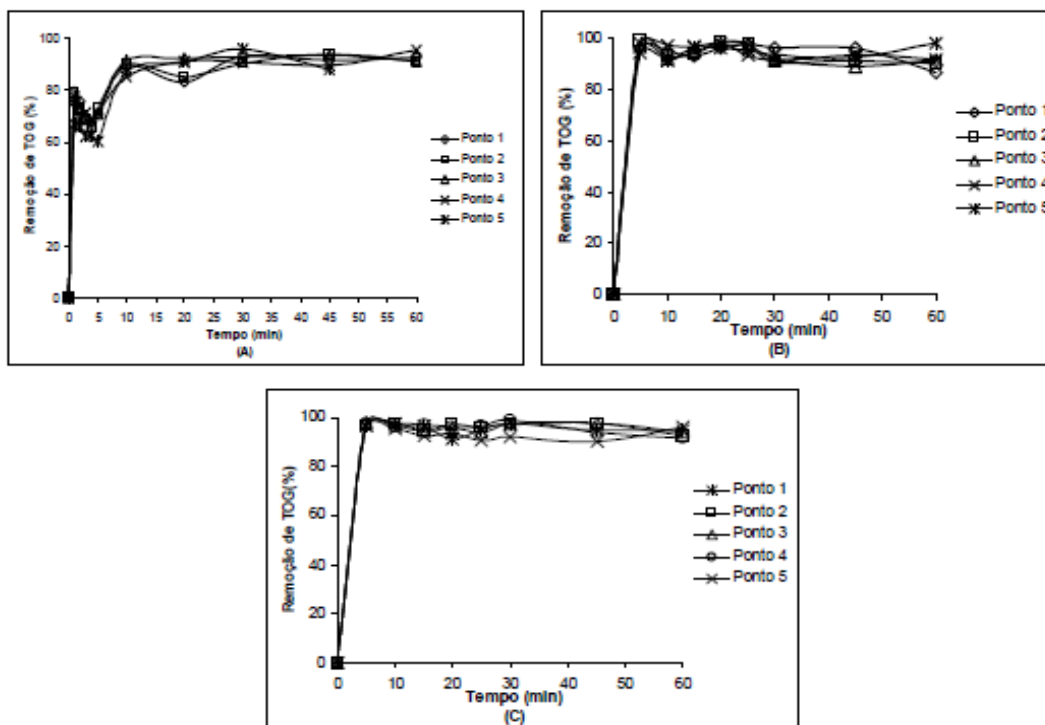


Figura 21 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação. Legenda: para valores de $\text{TOG}_{\text{inicial}}$ 280 (A), 600 (B), 925 (C) mg/L, ddp = 4,0 V, densidade de corrente = 4,63 mA/cm², $(\text{Fe}^{+2}) = 100$ mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2 = 500$ mg/L, pH inicial = 3,0, T = 25°C. Fonte: Gomes 2009.

El-Naas *et al.* (2009) avaliou a remoção de sulfato e DQO de efluentes de refinarias de petróleo através de três tipos de eletrodos: alumínio, aço inoxidável e ferro. Os efeitos da densidade de corrente, arranjo de eletrodos, tempo de eletrólise, pH inicial e temperatura foram investigados para duas amostras de águas residuais com diferentes concentrações de DQO e sulfato.

Os resultados experimentais mostraram que a utilização do alumínio como anodo e catodo, foi o arranjo mais eficiente na redução de ambos os contaminantes. Os resultados demonstraram a viabilidade técnica da eletrocoagulação como uma técnica possível e confiável para o pré-tratamento de águas residuais contaminadas de refinaria de petróleo. A Figura 22 mostra que a concentração de sulfato não altera

de forma significativa após 60 minutos de operação. Isso indica que o tempo de eletrólise ideal é 60 minutos e que qualquer ação para além desse tempo não se justifica.

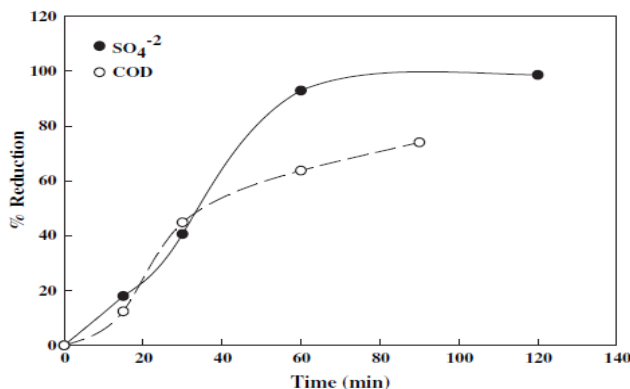


Figura 22 - Reduções de Sulfato e DQO em função do tempo usando eletrodos de alumínio.

Legenda: Área de eletrodo de 48 cm², densidade de corrente de 13 mA/cm², temperatura de 25 °C e pH de 6,6.

Fonte: El-Naas *et al.* 2009.

1.3.3 Tecnologia de eletrofloculação com corrente alternada de frequência variável

Neste trabalho, foi utilizada a tecnologia de eletrofloculação utilizando corrente alternada, que consiste na alteração da onda eletromagnética de corrente alternada de 60 Hertz comercializada pelas concessionárias de energia, em uma onda com tensão variável e frequência maior que 1 Hz até 120 Hertz.

Esta corrente alternada é gerada reconstituindo-se a forma de senóide da corrente elétrica de entrada, em um sistema de conversão com controle vetorial, onde será gerado um pulso controlado com o tempo de formação (período) ajustado por uma base de tempo programável através de um sistema de microprocessadores.

Este sistema induz o sistema de disparo de um oscilador a formar uma nova forma de onda e que tem um tempo de permanência de crista grande o suficiente para haver condução em uma dada polaridade.

A avaliação da eletrofloculação com corrente alternada no tratamento de efluentes proveniente de plataformas *offshore* pode ser de grande relevância, para que seja desenvolvido um processo de tratamento que seja rápido, eficiente e de custo viável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta Tese tem como objetivo o desenvolvimento e avaliação, em escala de laboratório, de uma unidade de eletrofloculação (EF) com corrente alternada de frequência variável para o tratamento de águas oleosas geradas em plataformas de exploração de petróleo “*offshore*”.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Montar uma unidade de EF de bancada que utiliza corrente alternada de frequência variável;
- Estudar a viabilidade técnica do processo de eletrofloculação com aplicação de corrente alternada através de um efluente simulado e real de água de produção da indústria do petróleo. Serão avaliados os parâmetros operacionais do processo de EF, tais como: tempo de operação, intensidade de corrente, consumo de energia elétrica, pH, distância entre eletrodos, variação de frequência, bem como a taxa de consumo do material dos eletrodos da unidade, visando também os seguintes parâmetros: turbidez, cor, óleos e Graxas (O&G), Fenóis, amônia e sulfetos (efluente real).
- Comparação dos melhores resultados obtidos no item anterior com os resultados obtidos em dois diferentes processos de floculação: o primeiro utilizando um reator eletrolítico de corrente contínua (CC) e o segundo com a adição de um agente floculante, utilizando a metodologia de *Jar-Test*.
- Avaliação da eficiência do processo de EF com corrente alternada em fluxo contínuo.

3 MATERIAIS E METODOS EXPERIMENTAIS

Os principais reagentes utilizados nos ensaios desta tese são listados na tabela 6:

Tabela 6 - Produtos químicos utilizados nas análises

Reagente	Procedência	Grau de pureza
Ácido sulfúrico	Vetec	PA (usado como recebido)
Hidróxido de sódio	Vetec	PA (usado como recebido)
Óleo cru	Petrobras	Residual (usado como recebido)
Emulsificante Alkest SP 60	Oxiten	Comercial (usado como recebido)
Emulsificante Alkest TW 60	Oxiten	Comercial (usado como recebido)
Cloreto de sódio	Reagen	PA (usado como recebido)
Cloreto de sódio natural (bruto)	Salinas (Praia Seca)	Bruto (usado como recebido)
Sulfato de alumínio	Vetec	PA (usado como recebido)
Policloreto de alumínio (PAC)	propool	Comercial (usado como recebido)
Sal sintético	coralife	Comercial (usado como recebido)
n - Hexano	Vetec	PA (usado como recebido)

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratórios, são utilizados nesta tese, conforme evidenciado na tabela 7, os seguintes aparelhos:

Tabela 7 – Equipamentos utilizados nas análises

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Marte	AL 500
Homogeneizador	Wiggen Hauser	D-500
Espectrofotômetro visível	Femto	600 S
Medidor multiparâmetros (pH, condutividade, salinidade, TDS, temperatura)	Oakton	PCS Testr 35
Turbidímetro	Tecnopon	TB -1000
Bomba peristáltica	Exata	EX20SV
Alicate amperímetro	Icel	AD 6000 R

3.1 Procedimentos

Neste capítulo, encontram-se descritas as etapas de desenvolvimento experimental.

3.1.1 Unidades de eletrofloculação

As unidades de eletrofloculação de CA e CC consistem em uma célula eletrolítica de vidro com capacidade de 1L sob agitação magnética, na qual é inserido verticalmente um eletrodo (monopolar em paralelo) do tipo colméia, construído com 4 placas de alumínio intercaladas. Estas placas possuem dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de largura (com espessura de 3 mm) e separadas por espaçadores de 0,5 cm de espessura cada.

Depois de transcorrido o intervalo de tempo pré-determinado de eletrólise, aguardava-se 30 minutos para que ocorresse a flotação completa da emulsão. Através da torneira, o efluente tratado era retirado para avaliação da eficiência da eletrofloculação (EF), a qual foi acompanhada pelo monitoramento, em triplicata, dos seguintes parâmetros: pH, condutividade, turbidez e cor. O parâmetro óleos e graxas (O&G) só foi analisado uma vez para cada ensaio.

A Figura 23 consiste na unidade piloto de eletrofloculação em CC utilizada nos ensaios laboratoriais.



Figura 23 - Unidade piloto de eletrofloculação com corrente contínua.

A Figura 24 consiste na unidade piloto de eletrofloculação de CA de frequência variável utilizada nos ensaios laboratoriais.

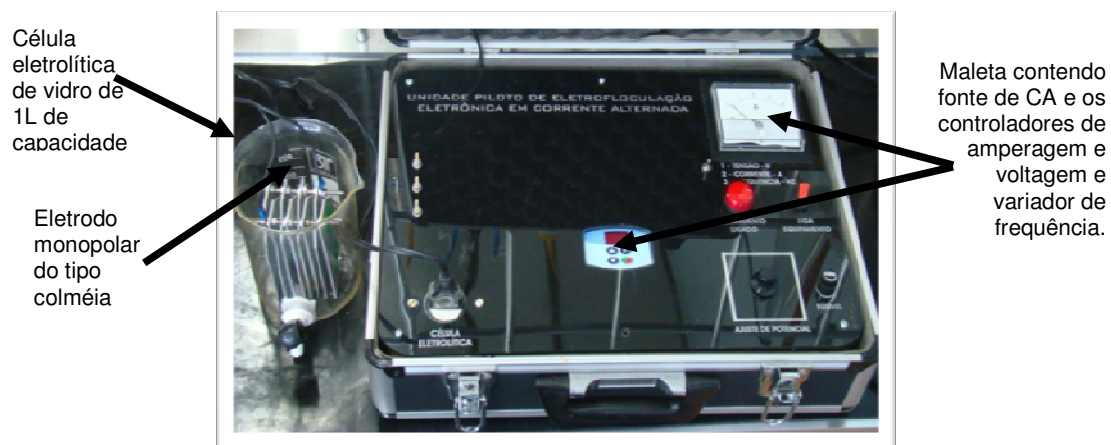


Figura 24 – Unidade piloto de eletrofloculação com corrente alternada de frequência variável.

3.1.2 Ensaio de JAR TEST

O *Jar Test* é um método de tentativa e erro de determinação da dosagem química ótima de remoção de turbidez e cor aceito como procedimento de teste de bancada por muitos anos. A coagulação química e a floculação são processos complicados, nem sempre fáceis de serem otimizados, e ainda mais problemáticos quando o afluente é variável. Um dos produtos mais utilizados como coagulante é o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). A dosagem de sulfato de alumínio é ótima dentro de uma faixa de pH 5,5 – 8,5 (Wimmer, 2007). A Figura 25 mostra o equipamento de *Jar Test* utilizado na determinação da dosagem ótima de coagulante e na dosagem ótima de pH.

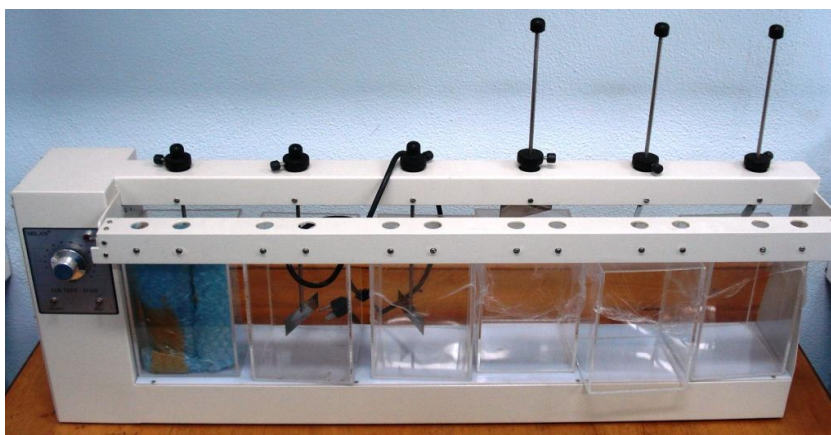


Figura 25 – Equipamento de *Jar Test* utilizado na determinação da concentração da dosagem ótima de coagulante e determinação do pH ótimo de coagulação.

3.1.2.1 Determinação da dosagem mínima aproximada de coagulante

A uma amostra de 0,5L da água oleosa sintética, foram adicionados pequenos volumes, em incrementos de 0,01L, de uma solução de sulfato de alumínio (200 g/L), sob leve agitação, até que fosse observado as primeiras evidências de formação dos flocos.

3.1.2.2 Determinação do pH ótimo de coagulação

Amostras de 1L de água oleosa sintética foram colocadas nos 6 jarros do equipamento de *Jar Test*. Após adição da dosagem mínima de sulfato de alumínio, o pH de cada jarro foi ajustado com H_2SO_4 (49 g/L), NaOH (40 g/L) para diferentes valores de pH (4-9). Cada amostra foi, então, intensamente agitada por 4 minutos e, em seguida, lentamente por mais 20 minutos, evitando o rompimento dos flocos. Após a floculação, a agitação foi suspensa e o sistema ficou em repouso por 1 h. A condição ideal foi aquela em que ocorreu a melhor eficiência na remoção de cor, turbidez e O&G.

3.1.2.3 Determinação da dosagem ótima de coagulante

Amostras de 1L de água oleosa sintética foram colocadas nos 6 jarros do *Jar Test* e adicionados, em cada um deles, diferentes concentrações de sulfato de alumínio (entre 25% e 200% sobre a dosagem mínima de coagulante). Após ajuste do pH ideal, iniciou-se o processo de floculação. A melhor condição foi aquela em que ocorreu a melhor eficiência na remoção de cor, turbidez e O&G.

3.2 Preparo do efluente sintético contendo óleo cru

Para o preparo da emulsão óleo em água (O/A), foram utilizadas duas soluções salinas distintas (sintética e natural – água do mar).

A água do mar foi recolhida em Praia Seca (Região dos Lagos, RJ).

Assim que recebido, o óleo cru utilizado neste trabalho foi previamente acidificado com H_2SO_4 concentrado a $pH \leq 2$ e preservado em refrigeração a $T \leq 4$ °C.

3.2.1 Simulação do efluente contendo emulsão (O/A).

a) Emulsão O/A a partir da solução salina sintética

900mL de água destilada salinizada com NaCl (35000 mg/L) foram transferidos para um becher (1L) contendo 1g de óleo cru e 200 ppm dos emulsificantes (50% SP 60 e 50% TW 60) A emulsão O/A foi então obtida após agitação vigorosa de aproximadamente 10.000 rpm por 20 minutos. A caracterização da emulsão foi feita por medida de condutividade, pH, turbidez, cor e O&G.

b) Emulsão O/A a partir da água do mar

900mL de água do mar foram transferidos a um bécher (1000 mL) contendo 1g de óleo cru e 200 ppm dos emulsificantes (50% SP 60 e 50%TW 60). A emulsão O/A foi então obtida após agitação vigorosa de aproximadamente de 10.000 rpm por 20 minutos. A caracterização da emulsão foi feita por medida de condutividade, pH, turbidez, cor e O&G.

3.3 **Parâmetros analisados**

Amostras dos efluentes bruto e eletrofloculado foram analisadas para se avaliar a eficiência do processo de eletrofloculação. Os parâmetros analisados foram: condutividade, turbidez, cor, pH, e O&G. Em sistema de fluxo contínuo em efluente simulado foram adicionados mais dois parâmetros de controle que são: salinidade e sólidos totais dissolvidos.

a) Condutividade

A calibração do condutivímetro foi feita com solução padrão de cloreto de potássio com faixa de calibração em 1415 $\mu\text{S}/\text{cm}$. fez-se a adição de 10 mL da amostra, com o auxílio de pipeta volumétrica em balão volumétrico de 100 mL e completa-se o volume com água destilada. As amostras foram lidas em triplicata. É necessária a diluição desta amostra em 10 vezes, pois, as amostras brutas e tratadas ultrapassam o limite de detecção do equipamento.

b) Cor

A medição da remoção de cor foi realizada através da leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 400 nm. A diluição da amostra é realizada utilizando-se pipeta volumétrica de 5 mL e adicionada em balão volumétrico de 100 mL e o volume é completado com água destilada. A leitura da amostra é feita em cubeta de quartzo de 1mL. Foi necessária a diluição das amostras em 20 vezes, em função da cor das amostras brutas ultrapassarem o limite de detecção do equipamento. Todas as amostras foram lidas em triplicata. Assim, como na condutividade, foi realizada calibração do equipamento, sendo utilizada a água destilada como branco e água do mar para a respectiva amostra.

c) Óleos e graxas

Extração em Soxhlet: (metodologia INEA - MF 412 baseado no APHA 5520 D) Os óleos e graxas são separados por filtração, após acidificação da amostra. A extração é feita no aparelho de extração soxhlet utilizando um solvente orgânico (N-hexano), e o teor de óleos e gorduras corresponde ao peso do resíduo remanescente no balão de destilação após a evaporação do solvente.

d) pH

A medição do pH, nas amostras brutas e eletrofloculadas, foi feita com medidor multiparâmetro. O volume utilizado para a leitura foi de 50 mL em recipiente de vidro (*Becher*). Foi realizada calibração do equipamento a cada lote, com soluções tampão padrões de 4, 7 e 10.

e) Turbidez

Foi realizada em turbidímetro TB-1000. Fez-se a calibração do turbidímetro, com respectivos padrões (0,1; 0,8; 8; 80; 1000 NTU) para cada lote de amostra. Foi necessária a diluição das amostras em 10 vezes, em função da alta turbidez das amostras brutas e tratadas ultrapassarem o limite de detecção do equipamento.

f) Salinidade

Foi realizado em equipamento multiparâmetro PCS Testr 35. Fez-se a calibração com respectivo padrão para cada lote de amostra. Foi necessária a diluição das amostras em 10 vezes, em função da alta salinidade das amostras brutas e tratadas ultrapassarem o limite de leitura do equipamento.

g) Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

Foi realizado em equipamento multiparâmetro PCS Testr 35. Fez-se a calibração com respectivo padrão para cada lote de amostra. Foi necessária a diluição das amostras em 10 vezes, em função da elevada concentração de STD das amostras brutas e tratadas ultrapassarem o limite de detecção do equipamento.

h) Fenóis

Método Amino Antipirina (metodologia INEA – MF 428 baseado no APHA 5530 C)

O método se baseia na reação entre os fenóis, presentes na amostra destilada, e a 4-amino antipirina em pH de $10,0 \pm 0,2$ em presença de ferricianeto de potássio. A intensidade de cor do produto formado, um corante de antipirina, é medida espectrofotometricamente a 510nm.

Em amostras contendo alto teor de substâncias interferentes, é feita uma extração com clorofórmio em meio alcalino (pH 12 a 12,5) para eliminar as principais interferências, entre elas os óleos minerais. Em seguida, é efetuado um aquecimento dos extratos alcalinos para remover o clorofórmio, diluição da amostra

e destilação. A adição do reagente é feita diretamente sobre a amostra destilada, seguida da leitura em espectrofotômetro a 510nm.

i) Nitrogênio Amoniacal

Método do Indofenol (metodologia INEA – MF 420 baseado no APHA 4500 NH₃B)

A amônia reage com o hipoclorito em solução ligeiramente alcalina formando monocloroamina, que em presença de fenol e em excesso de hipoclorito forma o azul de indofenol. A reação é catalisada por nitroprussiato de sódio e a intensidade de cor desenvolvida é proporcional a quantidade de nitrogênio amoniacal presente na amostra. A leitura é feita em espectrofotômetro a 630nm utilizando uma cubeta de 1cm (caminho ótico).

j) Sulfetos

Método de arraste com gás inerte e iodometria (metodologia INEA - MF 415 baseado no APHA 4500 S²⁻ F)

O método se baseia na adição de uma quantidade conhecida e em excesso de uma solução padrão de iodo à amostra pré-tratada. Os sulfetos reduzem o iodo em meio ácido e o excesso do iodo que não reagiu é titulado, utilizando uma solução padrão de tiosulfato de sódio e goma de amido como indicador.

Além dos parâmetros ambientais, foram também avaliados o consumo teórico dos eletrodos e o consumo de corrente elétrica. As metodologias utilizadas para estas avaliações serão descritas a seguir:

3.3.1 Etapa de determinação dos melhores parâmetros de controle

3.3.1.1 Preparo da água oleosa sintética

Foi desenvolvida uma metodologia em escala de bancada que permite o preparo, com boa reprodutibilidade, de uma emulsão O/A contendo óleo cru da Bacia de Campos, densidade 0,89 g/L e o grau API 28. O óleo foi previamente acidificado com H₂SO₄ concentrado a pH ≤ 2 e preservado em refrigeração a T ≤ 4 °C.

A água oleosa sintética foi preparada em um becher de 2L contendo 1g do óleo cru e 0,10 g/L dos emulsificantes SP 60[®] e TW 60[®] (proporção 1:1 – procedência Oxiteno), foram adicionados 0,9L de água destilada salinizada com sal marinho sintético (60 g/L - procedência Coralife). A emulsão O/A sintética foi então obtida após agitação mecânica vigorosa de aproximadamente 10.000 rpm (Homogeneizador Wigen Hauser D-500) por 10 minutos.

3.3.1.2 Parâmetros analisados

O pH foi determinado com pHmetro OAKTON Ion 6 Acorn Séries. A condutividade foi medida através do condutímetro Digimed, modelo DM 3. A turbidez foi analisada em turbidímetro TB1000. O monitoramento da cor foi realizado em espectrofotômetro Femto 600 S no comprimento de 400 nm. A determinação dos O&G foi realizada pela técnica de extração em Soxhlet, segundo a metodologia INEA – MF 412 baseado no APHA 5520 D.

3.3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental consistiu de ensaios de eletrofloculação em corrente alternada e corrente contínua realizados em reatores de batelada utilizando eletrodos de alumínio em células eletrolíticas.

Após adição do efluente na célula eletrolítica, o sistema foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação constante por meio de agitador magnético.

Os ensaios de EF em corrente contínua foram realizados com inversão de polaridade a cada 1,5 minutos por um dispositivo manual (interruptor).

Depois de transcorrido o intervalo de tempo pré-determinado de eletrólise, aguardava-se 30 minutos para que ocorresse a flotação completa do efluente eletrofloculado, e dessa forma, através de um dispositivo na parte inferior, o efluente tratado era transferido para outro recipiente onde eram retiradas as alíquotas para análise.

3.4 Parâmetros de controle

a) Variação de frequência (Hz)

Foram feitos testes com as seguintes variações de frequência em corrente alternada: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 Hz. A duração total dos testes para cada ensaio foi de 3 minutos, intensidade de corrente = 3A, distância entre as placas de 0,5 cm e pH inicial do efluente bruto = 9,0.

b) pH inicial

Foram realizados testes em relação ao pH inicial da amostra: 4; 5; 6; 7; 8; 9, O pH foi ajustado com auxílio de NaOH e/ou H₂SO₄. A duração total de cada ensaio dos testes foi de 3 minutos, distância entre as placas de 0,5 cm e intensidade de corrente = 3A.

c) Intensidade de corrente aplicada

Com o pH ótimo encontrado foram feitos testes com as seguintes variações de potencial: 1, 2, 3, 4, 5A. A duração total dos testes para cada ensaios foi de 3 minutos, distância entre as placas de 0,5 cm.

d) Tempo de eletrólise

Com o pH e o potencial ótimo encontrado foram feitos testes com as seguintes variações de tempo: 1; 2; 3; 4; 5 minutos, com distância entre as placas de 0,5 cm.

e) Distância entre eletrodos

Com o pH, potencial e o tempo ótimo encontrado foram feitos testes com as seguintes variações de distância entre eletrodos: 0,5 cm; 1,0 cm; 1,5 cm e 2,0 cm.

f) Determinação de perda de massa de eletrodo

Após o tempo final de cada eletrólise, nos ensaios de efluente real e de fluxo contínuo, os eletrodos eram desmontados e lavados com detergente e esponja e enxaguados para eliminar qualquer resíduo de óleo ou incrustação que por ventura tivesse ocorrido durante a eletrólise. Após a lavagem os eletrodos eram previamente secos em estufa a 110°C por 30 minutos e resfriados no dessecador. Após essa etapa os eletrodos eram pesados em balança analítica de precisão de quatro casas decimais e determinado o desgaste ocorrido durante a eletrólise.

3.5 Ensaio em efluente real

O efluente real foi cedido pela indústria petroquímica. Contendo baixa salinidade e contendo alta carga de óleos e graxas. Os ensaios laboratoriais foram realizados em batelada. Cada ensaio foi realizado com 3L do efluente. Estes ensaios foram realizados nas melhores condições de parâmetros de controle.

3.6 Ensaio em efluente sintético em fluxo contínuo

Em um tanque de alimentação de 5L que é mantido sob agitação constante para se manter o efluente emulsionado ligado a uma bomba peristáltica para controle de vazão com tempos pré-determinados, alimentando uma célula eletrolítica contendo um reator de vidro com capacidade de 1,8L no qual é inserido verticalmente o eletrodo monopolar com 4 pares de placas de alumínio nas medidas de 10 cm altura, 5 cm de largura, 3 mm de espessura. Foram realizados diversos ensaios com tempos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de eletrofloculação em corrente alternada e corrente contínua nas melhores condições dos parâmetros pré-determinados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Unidades de eletrofloculação (EF)

Para a realização dos testes de eletrofloculação desta Tese, foram montadas duas unidades de bancada, a primeira de corrente contínua e a segunda de corrente alternada.

Independente do tipo de corrente de alimentação, a unidade de floculação consiste em uma célula eletrolítica contendo um reator de vidro com capacidade de 1L, na qual é inserido verticalmente os eletrodos.

4.1.1 Unidade de bancada de corrente contínua (CC)

A unidade de eletrofloculação com corrente contínua de tensão até 15 V é composta de: etapa primária de alimentação em CA = 110/220 V aplicada ao variador de tensão, ligado ao transformador abaixador isolador que alimenta a etapa secundária a ponte retificadora, responsável por fornecer potencial de corrente contínua para os eletrodos através da chave reversora de polaridade interligados a um indicador de leitura de tensão (V) e corrente (A). Estes indicadores destinam-se a orientar o operador quanto aos parâmetros aplicados à colméia de eletrodos. A Figura 26 demonstra o diagrama esquemático experimental de CC.

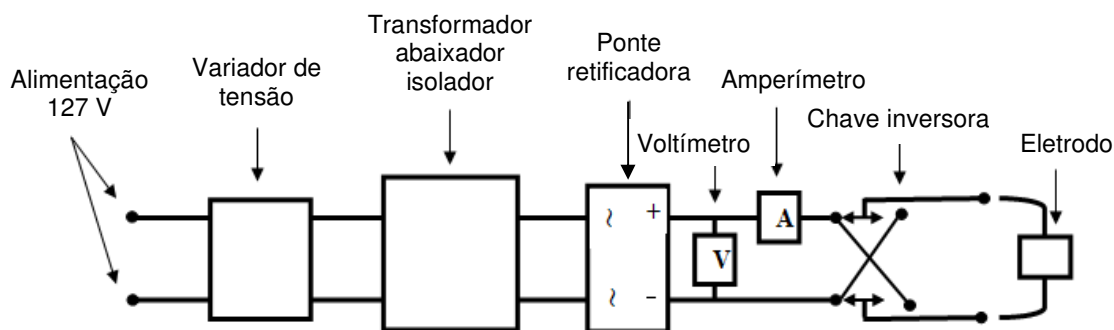


Figura 26 – Diagrama esquemático experimental de CC.

4.1.2 Unidade de bancada de corrente alternada de frequência variável (CA)

A corrente alternada de tensão até 15 V e frequência variável entre 1 e 120 Hz foi obtida a partir de um conversor CA/CA (marca Weg modelo CFW0800), e um transformador abaixador isolador de tensão (marca Tecnopeltron modelo PLTN 100/15). No qual o potencial de entrada em 60 Hz da rede elétrica é convertido para uma saída de frequência variável de 1 – 120 Hz, para se obter um potencial também em CA no nível desejado que é aplicado ao variador de tensão, que alimenta o transformador abaixador isolador de tensão que fornece potencial de corrente alternada para os eletrodos, ligado a um indicador de leitura de tensão (V) e corrente (A). Estes indicadores destinam-se a orientar o operador quanto aos parâmetros aplicados à colméia de eletrodos.

A Figura 27 apresenta o diagrama em bloco onde inicialmente pela rede elétrica de 60 Hz alimenta um inversor de frequência com saída variável de 1 – 120 Hz, o qual é ligado a um variador de tensão conectado ao transformador abaixador isolador de tensão, fornecendo desta forma a frequência e tensão adequada ao eletrodo.

Na etapa de retificação que ocorre no conversor variador de frequência, o potencial é transformado em corrente contínua, em seguida a nova corrente em CC, é tratada no módulo oscilador que converte em pulsos com largura controlada e que formarão a nova forma de onda (CA), com período ajustado por frequência que

poderá variar entre 1 e 120 Hz dependendo do nível de realimentação (referência) proveniente do controlador de carga.

Desta forma, tem-se uma forma de onda senoidal onde o período varia em função da carga buscando assim, obter-se o melhor rendimento em níveis de potência ativa.

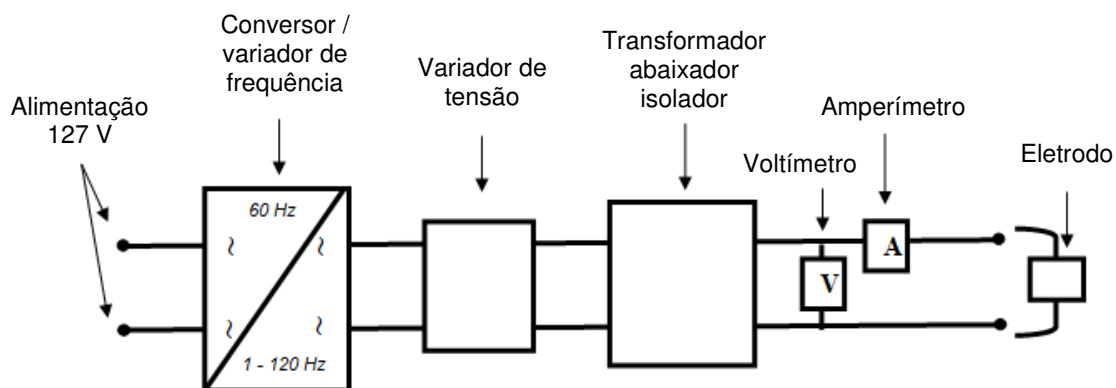


Figura 27 – Diagrama esquemático experimental de CA

O eletrodo é o elemento central do tratamento. Assim, a seleção adequada dos seus materiais é muito importante. Os materiais mais comuns do eletrodo para eletrofloculação são alumínio e ferro, uma vez que são de baixo custo, facilmente disponíveis e de grande eficácia. Nesta tese, foi utilizado o eletrodo tipo colméia, construído com 4 placas de alumínio intercaladas de 10 cm de altura, 5 cm de largura e 3 mm de espessura cada (Figura 28). As placas foram separadas por espaçadores (com 0,5 cm de espessura cada), o que permitia variar-se a distância entre os eletrodos.

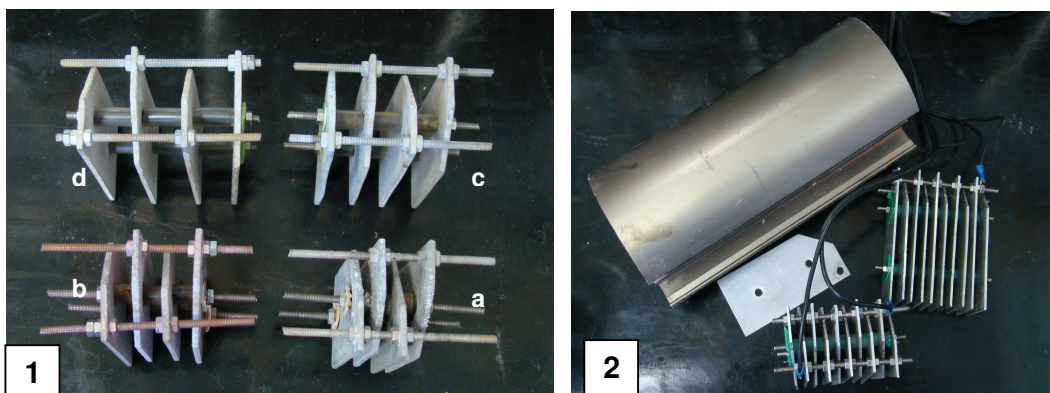


Figura 28 – Detalhes dos eletrodos utilizados.

Legenda: Eletrodos de alumínio com conexões de aço inoxidável. Distância entre eletrodos: 1) a - 0,5 cm; b - 1,0 cm; c - 1,5 cm e d - 2,0 cm. 2) Material reciclado transformado em eletrodo de alumínio.

Os eletrodos foram acoplados a instrumentos específicos de controle e monitoramento da corrente e da voltagem aplicada ao sistema, tais como: conversor/Variador de frequência; variador de tensão; transformador/ abaixador/ isolador; voltímetro; amperímetro; ponte retificadora; chave reversora de polaridade.

4.1.3 Componentes dos equipamentos de CA e CC

a) Conversor/Variador de frequência

Os conversores de frequência também conhecidos como inversores de frequência, são dispositivos eletrônicos que convertem a tensão da rede alternada senoidal, em tensão contínua e finalmente convertem esta última, em corrente alternada novamente em uma tensão de amplitude e frequência variáveis. Conversores (CA/CA) Converte a frequência da rede elétrica de 60 Hz para a frequência aplicada ao eletrodo de 1 – 120 Hz.

b) Variador de tensão (potenciômetro)

Um potenciômetro é um componente eletrônico que possui resistência elétrica ajustável, variando a tensão de saída para o eletrodo.

c) Transformador abaixador isolador

Utilizado para abaixar tensões monofásicas, bifásicas ou trifásicas, adaptando a rede da concessionária de energia às necessidades do equipamento a ser usado. O seu enrolamento primário é isolado eletricamente do secundário. Entre os dois enrolamentos pode-se colocar uma malha (blindagem eletrostática) a qual, uma vez aterrada, contribui para a eliminação de ruídos elétricos oriundos da rede (concessionária).

No caso da eletrofloculação, recebe a tensão de entrada de 110/220 V e transforma para a tensão de saída de acordo com a necessidade do operador, ex: 15 V.

d) Voltímetro

O voltímetro é um aparelho que realiza medições de tensão elétrica em um circuito e exibe essas medições, geralmente, por meio de um ponteiro móvel ou um mostrador digital. O projeto dos voltímetros é tal que, com sua alta resistência interna, introduzam o mínimo de alterações no circuito que está sendo monitorado. Para aferir a diferença de tensão entre dois pontos de um circuito, convém colocar o voltímetro em paralelo com a seção do circuito compreendida entre estes dois pontos. Por isso, para as medições serem precisas, é esperado que o voltímetro tenha uma resistência muito grande comparada às do circuito. Voltímetros podem medir tensões contínuas ou tensões alternadas, dependendo da qualidade do aparelho. Mede a tensão aplicada ao eletrodo.

e) Amperímetro

O amperímetro é um instrumento utilizado para fazer a medida da intensidade no fluxo da corrente elétrica que passa através da seção transversal de um condutor. Como a corrente elétrica passa através dos condutores e dispositivos ligados a eles, para aferir a corrente que passa por alguma região de algum circuito, deve-se colocar o amperímetro em série com a seção do circuito. Por isso, para as medições serem precisas, é esperado que o amperímetro tenha uma resistência

muito pequena comparada às do circuito. Amperímetros podem medir correntes contínuas ou alternadas. Mede a intensidade de corrente aplicada ao eletrodo.

f) Ponte retificadora

É um dispositivo que permite que uma tensão ou corrente alternada (CA) (normalmente senoidal) seja constante, ou seja, transformada em corrente contínua. Converte a tensão de CA/CC.

g) Chave reversora de polaridade

Tem-se o objetivo de aumentar a vida útil do eletrodo e diminuir a resistividade do sistema fazendo com que o eletrodo que se comporta como catodo por um tempo, passa a se comportar como anodo após a inversão.

4.2 Otimização do processo de eletrofloculação

4.2.1 Avaliação do material do eletrodo com água de produção real

A avaliação do material do eletrodo ideal para os testes de eletrofloculação foi feita utilizando um efluente de água de produção real do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES). A Tabela 8 apresenta a caracterização deste efluente. A avaliação foi feita considerando a eficiência de remoção dos parâmetros óleos e graxas (O&G), cor e turbidez.

Tabela 8 – Caracterização do efluente bruto

Parâmetro	Água de produção CENPES
Cor (Absorbância)	1,40
Turbidez (NTU)	810
pH	6,3
Condutividade (mS/cm)	123
O&G (mg/L)	190

Tanto o eletrodo de ferro quanto o de alumínio apresentaram elevada eficiência de remoção de O&G (eletrodo de Ferro 90% e de Al 98%). Cor e turbidez para eletrodo de Al acima de 98% conforme mostrado na Figura 29. Entretanto, o efluente tratado com o eletrodo de alumínio apresenta uma coloração bem mais clara do que o eletrodo de ferro. Com este eletrodo, o efluente tratado apresentava uma cor esverdeada que, logo após filtração, tornou-se amarelo e a solução ficou turva (Figura 30). A coloração esverdeada é proveniente dos íons Fe (II), gerado *in situ* na eletrólise de ferro. Tem relativamente alta solubilidade em meio ácido ou pH neutro e pode ser oxidado facilmente em Fe (III) pelo oxigênio dissolvido na água e gerar um precipitado (Sanfan, 1991; Angelis *et al.* 1997; Chen, *et al.* 2000; Adhoum e Monser, 2004; Zaroaul *et al.* 2005; Moreno-Casillas *et al.* 2007; Ramalho, 2008; Ghernaout *et al.* 2008; Kobya e Delipinar, 2008; Ricordel *et al.* 2010).

Assim, com o objetivo de se evitar mais uma etapa após a EF (filtração) que poderia mascarar a avaliação, todos os estudos desta Tese foram feitos usando o eletrodo de alumínio.

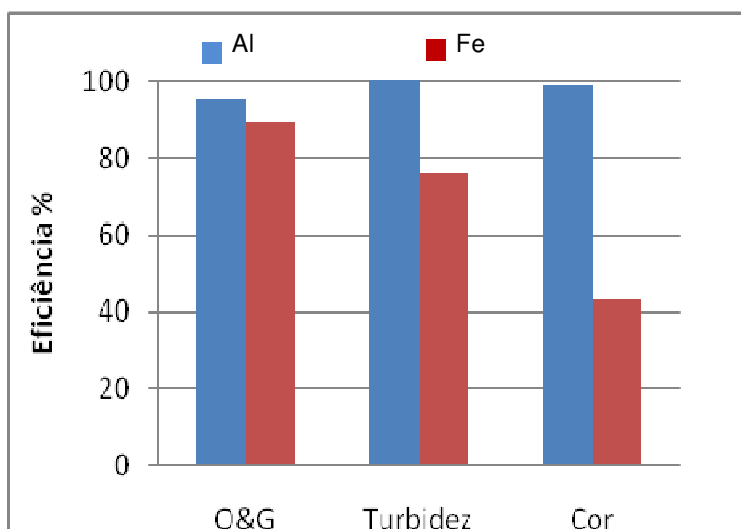


Figura 29 - Comparação da eficiência do tratamento da água de produção real obtida pelo CENPES entre eletrodo de alumínio e eletrodo de ferro. Legenda: condições da EF com CC. tempo = 5 min. intensidade de corrente = 5A e distância entre eletrodos = 0,5 cm.

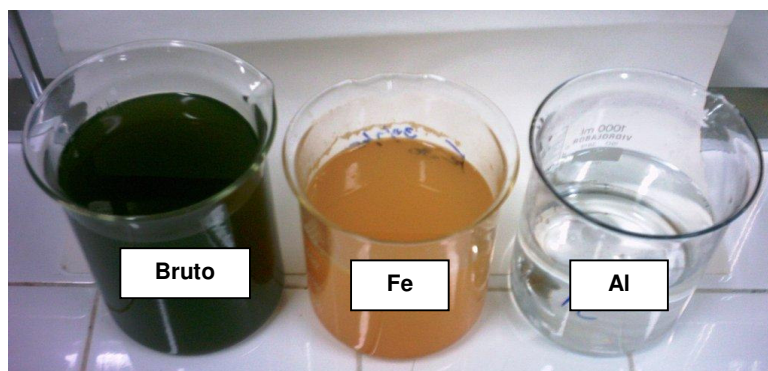


Figura 30 - Aspecto visual da água de produção real obtida do CENPES antes e após a eletrofloculação com eletrodo de ferro e de alumínio.

Considerando a dificuldade de se obter um volume expressivo de água de produção provenientes dos poços *offshore* e devido às grandes variações destes parâmetros, foram preparadas águas oleosas simuladas salinas.

4.2.2 Otimização do processo de EF para o tratamento de águas oleosas simuladas

4.2.2.1 Preparo e caracterização das águas oleosas simuladas

Águas oleosas usando-se aproximadamente 1g de petróleo, 200 mg/L de emulsificantes comerciais (Tween 60 e Alkest 60) foram simuladas em dois diferentes meios aquosos salinos: solução salina de 35.000 mg/L de cloreto de sódio P.A. (água oleosa sintética - AOS) e água do mar (água oleosa do mar - AOM). Foi utilizada uma solução salina a 35 g/L, pois, a mesma é a média de salinidade de água do mar (Fonseca, 2001).

Para se ter uma avaliação preliminar da eficiência da técnica de EF, alguns parâmetros ambientais de controle foram avaliados, como por exemplo: cor, turbidez, pH, condutividade e teor de óleos e graxas (O&G). Estes parâmetros foram primeiramente escolhidos por possuírem uma metodologia de análise simples e de baixo custo, além de alguns apresentarem os seguintes impactos nos corpos hídricos:

a) Cor

Interfere diretamente na transmissão de luz solar para dentro da água diminuindo assim a ação fotossintética. A fotossíntese é a condição necessária para a existência de algas, que é a fonte básica de alimento do meio aquático. Além disso, as algas são responsáveis pela produção endógena de oxigênio. (Cetesb, 2008).

b) Turbidez

É o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (e esta redução se dá por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas, bactérias e plâncton. O aumento da turbidez reduz a zona eufótica (zona de luz onde à fotossíntese ainda pode ocorrer). (Cetesb, 2008).

c) pH

Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas, o pH é um dos parâmetros mais importantes em muitos estudos no campo do saneamento ambiental. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente por causa de seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante podendo em determinadas condições de pH contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais de acordo com a legislação federal (Resolução CONAMA n° 357/2005). Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9. (Cetesb, 2008).

d) Condutividade

É uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (Cetesb, 2008).

e) Teor de óleos e graxas (O&G):

São substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de O&G nos corpos d'água. Quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento d'água, além de acarretar problemas de origem estética, diminuir a área de contato entre a superfície da água e o ar

atmosférico, impedindo, dessa maneira, as transferências de oxigênio. Adicionalmente, a degradação biológica de O&G reduz o oxigênio dissolvido, causando alteração no ecossistema aquático. (Cetesb, 2008).

A Tabela 9 apresenta a caracterização das águas oleosas simuladas antes da EF.

Tabela 9 – Caracterização das águas oleosas simuladas

Parâmetro	AOS^a	AOM^b
Cor (Absorbância)	4,90	6,90
Turbidez (NTU)	4900	5090
pH	6,5	7,9
Condutividade (mS/cm)	72,7	47,7
O&G (mg/L)	690	690

Legenda: AOS: simulação usando água salina: 35000 mg/L de NaCl; b: AOM: simulação usando água do mar.

As diferenças observadas nas medidas de condutividade, pH, cor e turbidez nas duas águas de produção simuladas (AOS e AOM), podem ser creditadas aos tipos de sais dissolvidos e suas concentrações encontradas na água do mar e na água salina com apenas NaCl.

A água do mar apresenta elevada concentração de íons dissolvidos, sendo que as espécies predominantes são os íons sódio e cloreto, que ocorrem em cerca de mil vezes sua concentração média em água doce. Entretanto, a água do mar também contém certas quantidades de Mg^{2+} e SO_4^{2-} e quantidades menores de muitos outros íons. A composição média da água do mar é: $CaCO_3$ (0,12 g/L), $CaSO_4 \cdot H_2O$ (1,75 g/L), NaCl (29,7 g/L), $MgSO_4$ (2,48 g/L), $MgCl_2$ (3,32 g/L), NaBr (0,55 g/L), KCl (0,53 g/L). Como resultado, principalmente, da existência do sistema em equilíbrio CO_2 /bicarbonato/carbonato o pH médio da água da superfície do oceano é de cerca de 8,1 (Baird, 2002).

4.2.2.2 Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas: variação do tempo de eletrólise.

Testes preliminares de EF com corrente alternada (CA) foram realizados com o objetivo de se obter as melhores condições de EF da água oleosa simulada no meio salino (AOS) aplicando uma intensidade de corrente de 6A (Tabela 10).

A eficiência de remoção de turbidez depende diretamente da concentração de íons alumínio produzidos pelos eletrodos. Quando se aumenta o tempo de operação, ocorre um aumento na concentração de íons e de seus flocos de hidróxido. Entretanto, foi observado que, após 5 minutos de eletrofloculação, já se obteve elevada remoção de turbidez não necessitando de tempos maiores de eletrólise.

Além disso, observou-se um aumento do pH durante o tratamento do efluente, isto é atribuído à maior liberação de íons OH^- durante a etapa de redução da água. Embora estes íons também sejam usados na formação do agente coagulante, a quantidade remanescente conduz ao aumento do valor do pH. Estes resultados também foram observados nos trabalhos reportados na literatura (Chen (2004), Cañizares *et al.* (2007), Daneshvar *et al.* (2007), , Mouedhen *et al.* (2008) e Alaton *et al.* (2008)).

Tabela 10 – Avaliação da eficiência da EF com corrente alternada para o tratamento da AOS

Parâmetro	AOS	Eletrofloculado (CA)		
		(valores médios)		
		5 min	10 min	15 min
Turbidez (NTU)	4900	18	12	11
pH	6,5	8,0	8,5	8,8
m_{Al}(g)	-	0,18	0,37	0,56
C_{energia} (kWh/m³)	-	0,40	0,90	0,13

Legenda: m_{Al}: massa de alumínio consumido. C_{energia}: consumo de energia elétrica. AOS: simulação usando água salina: 35.000 mg/L de NaCl; Condições de EF: concentração salina: 35 g/L de NaCl; i = 6A.

A massa teórica consumida de alumínio (m_{Al}) e o consumo de energia ($C_{energia}$) são importantes parâmetros para a avaliação econômica do processo. A massa consumida de alumínio (m_{Al}) foi calculado através da Lei de Faraday e da energia elétrica (i) consumida (5).

$$m_{el} = \frac{itM}{Fn} \quad (5)$$

Onde: i é a corrente (A); t , o tempo de aplicação da corrente (s); M , a massa molar do elemento predominante do alumínio (27 g mol^{-1}); n , o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo; e F , a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

O aumento na densidade de corrente promove maior quantidade de agente coagulante com elevada geração de gases de hidrogênio (Chen, 2004), Entretanto, valores muito altos (acima do valor ideal) não são produtivos para o sistema, pois as bolhas geradas em enorme quantidade coalescem ao invés de se ligarem ao poluente, diminuindo a eficiência do processo de flotação (Ferreira, 2006). Além disso, elevada corrente pode também acarretar na perda de potência, pois parte dela se dissipará como energia térmica pela solução (Crespilho e Rezende, 2004). De acordo com Kobya e colaboradores, (2006) o consumo de energia ($C_{energia}$) em um reator batelada é expresso como apresentado na equação 6.

$$C_{energia} = \frac{Uit}{V} \quad (6)$$

Sendo: $C_{energia}$ = consumo de energia, em Wh/m^3 ; U = tensão elétrica aplicada no sistema, em V ; i = corrente elétrica aplicada, em A ; t = tempo de aplicação da corrente, em h ; V = volume de efluente tratado, em m^3 .

Como a remoção da turbidez já foi total (acima de 99%), mesmo com o aumento do tempo de eletrólise, foi escolhido o menor tempo possível, visando ao menor consumo do eletrodo.

4.2.2.3 Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas: variação da intensidade de corrente

Como a intensidade de corrente também influencia no processo de eletrofloculação, os testes seguintes foram realizados variando-se a intensidade de corrente: 5 e 10A. Os resultados demonstram que ocorreu elevada remoção de cor, turbidez e O&G (Tabela 11).

Tabela 11 – Resultados obtidos variando-se a intensidade de corrente utilizando corrente alternada.

Parâmetro	Eletrofloculado com CA		
	AOS	(Valores Médios)	
		5A	10A
O&G (mg/L)	690	18	9
Cor (Abs.)	4,90	0,04	0,04
Turbidez (NTU)	4900	24	14
pH	6,5	8,1	8,5
Condutividade (mS/cm)	72,7	69,7	67,1
m_{el} (g/L)	-	0,15	0,31
$C_{energia}$ (kWh/m ³)	-	0,3	0,9

Legenda: m_{Al} : massa de alumínio consumido. $C_{energia}$: consumo de energia elétrica. AOS: simulação usando água salina: 35000 mg/L de NaCl; Condições de EF: tempo = 5 min.

De acordo com os resultados, fica evidente que, aumentando a intensidade de corrente de 5A para 10A, a remoção de poluentes também aumenta. Ao aumentar a corrente, o fluxo de bolhas é aumentado, e por sua vez, a probabilidade de colisão é maior. Ao mesmo tempo, a concentração da dissolução do ânodo de íons metálicos também aumenta. Em valores elevados de corrente, o consumo de eletrodos é elevado. Assim, a corrente na faixa de 5A desempenha um papel importante na obtenção de resultados satisfatórios.

Como foi observado, com intensidade de corrente com 5A na CA, já se tem alta eficiência de remoção de poluentes, não necessitando de intensidades de corrente maiores, o que significaria maior consumo de energia e maior desgaste do eletrodo.

4.2.2.4 Eletrofloculação com CC das águas oleosas simuladas: variação da intensidade de corrente

Os resultados dos ensaios são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados obtidos variando-se a intensidade de corrente utilizando corrente contínua

Parâmetro	AOS	Eletrofloculado com CC (valores médios)	
		5A	10A
O&G (mg/L)	690	7	10
Cor (abs)	4,90	0,04	0,03
Turbidez (NTU)	4900	16	13
pH	6,5	7,9	8,2
Condutividade (mS/cm)	73	71	73
m_{el} (g/L)	-	0,15	0,31
C_{energia} (kWh/m³)	-	0,50	0,12

Legenda: m_{Al}: massa de alumínio consumido. C_{energia}: consumo de energia elétrica. AOS: simulação usando água salina: 35 g/L de NaCl; Condições de EF: tempo = 5 min.

Similar ao que ocorreu com a aplicação da CA, a EF utilizando CC, também foi muito eficiente, uma intensidade de corrente de 5A na CC, já se obtém alta eficiência de remoção de poluentes, não necessitando de intensidades de corrente maiores. A Figura 31 demonstra a evolução do tratamento com CA e CC.

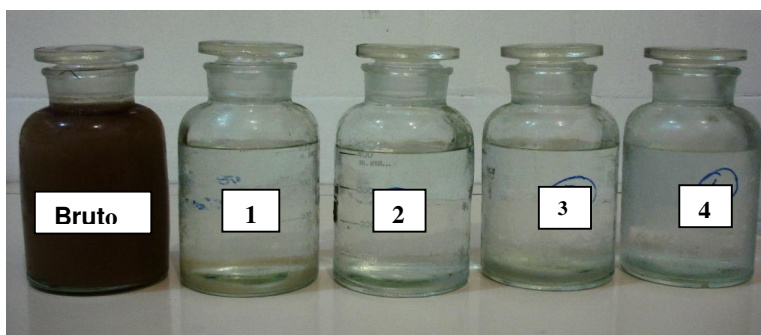


Figura 31 – Aspectos visuais das águas oleosas AOS antes e após a EF. Legenda: Efluente bruto, eletrólise com CA e $i = 5A$; 1) e $i = 10A$; 2) eletrólise com CC e $i = 5A$; 3) e $i = 10A$; 4).

4.2.2.5 Comparação da Eletrofloculação com CC e CA das águas oleosas simuladas

Com o objetivo de se aproximar do efluente real, foram feitos testes com efluente simulado com água do mar (AOM). Os ensaios foram feitos com CA e CC, o efluente sintético com água do mar (1L), contendo 1g de óleo cru e 200 mg/L de emulsificante.

O ensaio foi realizado com modificação do pH_i para 6,5, com a intenção de se reproduzir a condição do pH inicial dos ensaios anteriores. O abaixamento do pH foi realizado utilizando-se H_2SO_4 . Os resultados dos ensaios são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Ensaio realizados em corrente alternada e corrente contínua com efluente simulado com água do mar.

Parâmetros	AOM	EF com CA (valores médios)	EF com CC (valores médios)
Turbidez (NTU)	5090	19	40
Cor (abs)	6,94	0,07	0,14
O&G (mg/L)	690	26	33
pH	6,5	4,6	4,7
Condutividade (mS/cm)	47	51	51
M_{Al} (g/L)	-	0,15	0,15
$C_{energia}$ (kWh/m ³)	-	0,3	0,5

Legenda: m_{Al} : massa de alumínio consumido. $C_{energia}$: consumo de energia elétrica. AOM: simulação usando água oleosa do mar. Condições de EF: tempo = 5 min. $i = 5A$

A alta condutividade do meio favorece o processo de eletrólise, reduzindo a tensão aplicada aos eletrodos necessária para se obter correntes elevadas. O mesmo é confirmado nos ensaios realizados neste trabalho.

Segundo Otenio e colaboradores (2008), a condutividade é diretamente proporcional à ionização de substâncias dissolvidas no líquido. A ação da eletrólise tem também uma estreita relação com a condutividade, quanto maior a condutividade maior a transmissão de corrente.

Como se observa na Figura 32, os resultados de eficiência de remoção de poluentes são bem parecidos, demonstrando a eficiência das duas tecnologias. Nas amostras CA e CC, a eficiência de remoção foi elevada, mostrando uma pequena melhora de remoção em O&G e uma maior clarificação para a amostra em CA.

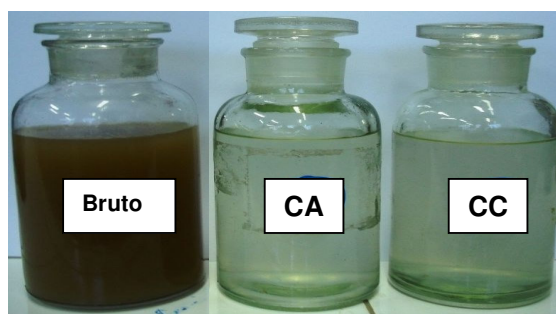


Figura 32 - Aspectos visuais das águas oleosas AOM antes e após a EF.
Legenda: Efluente bruto, eletrólise com CA e pH_i 6,5; eletrólise com CC e pH_i 6,5. Tempo de eletrolise de 5 min. e intensidade de corrente de 5A para ambos os ensaios.

Durante todas as eletrólises, foi observada a deposição de uma camada de material esbranquiçado sobre os catodos na corrente contínua, sendo que na água do mar o efeito foi aumentado. Esta camada foi menor no sistema de eletrólise de corrente alternada, possivelmente devido ao sistema realizar trocas sucessivas de polaridade por segundo. Esta camada também foi observada por Queiroz (1996), utilizando eletrodos de titânio em corrente contínua no tratamento da água de produção, sendo este depósito caracterizado como hidróxidos e carbonatos de sais presentes no meio.

O pH da solução, que inicialmente foi de 6,5, aumentou após os testes com água salina sintética até o fim da eletrólise, enquanto que nos ensaios com água do mar, o pH diminuiu. De acordo com Santos e colaboradores (2005), quando a

camada de depósito no catodo se torna significativa tem-se a diminuição do pH da solução em função de que o material depositado diminui a liberação da hidroxila aumentando a concentração de ácido clorídrico na solução.

Queiroz (1996) propõe que o ácido clorídrico formado, deveria ser totalmente neutralizado pelo hidróxido de sódio formado no momento da geração de Cl_2 , através da eletrólise. A presença de outros íons, no entanto, pode neutralizar parte do hidróxido gerado, levando a alterações no pH. Este fato explica a constatação prática da queda do pH do meio contendo impurezas durante a eletrólise, ao contrario do que ocorre num processo de geração de cloro em uma solução de cloreto de sódio puro, quando o pH sobe, ocorrendo desprendimento de H_2 acumulando-se OH^- no meio.

4.2.3 Eletrofloculação com CA das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: variação da frequência

Visando a preparação de uma água oleosa mais próxima da água de produção *offshore*, a qual possui em média 6% de concentração de sal, ou seja, 60g/L, diferente da água do mar que possui em média 35g/L, preparou-se uma água oleosa utilizando uma solução salina preparada com sal marinho sintético, de marca Coralife. Esta solução foi denominada de água oleosa de sal marinho sintético (AOMS). A Tabela 14 indica o resultado do efluente simulado para sal marinho sintético.

Tabela 14 – Efluente bruto de solução (AOMS)

Parâmetro	Valores médios
Cor (Absorbância)	2,30
Turbidez (NTU)	4100
pH	8,7 – 9
Temperatura (°C)	± 25
Condutividade (mS/cm)	100,7
O&G (mg/L)	690

Nota: AOMS: água oleosa simulada em meio salino marinho sintético: 60 g/L

A Tabela 15 apresenta a variação na remoção dos parâmetros estudados (turbidez, cor e O&G) nos ensaios realizados com a AOMS variando-se a frequência da CA aplicada em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 Hz.

Observa-se que independente da variação da frequência aplicada, a capacidade de remoção dos parâmetros avaliados foi elevada. Entretanto, nas condições experimentais (distância entre eletrodos = 0,5 cm; intensidade de corrente = 3A), a voltagem medida aumentou com a diminuição da frequência (com 10 Hz, teve-se uma tensão de 2,12 V; com 20 a 30 Hz a tensão foi de 1,84 V, enquanto que entre 40 e 60 Hz, a tensão foi de 1,76 V).

Além disso, como a redução da frequência acarretou em um ligeiro aumento do consumo de energia, aliado ao fato da frequência de CA brasileira ser 60 Hz, optou-se por utilizar sempre esta frequência nos ensaios de EF realizados nesta Tese, já que a eficiência de remoção dos parâmetros foi muito eficiente nesta frequência.

Tabela 15 – Efeito da variação de frequência na eletrofloculação da AOMS com CA

Freq. (Hz)	Tensão (V)	pH_f	O&G (mg/L)	Cor (Abs.)	Turbidez (NTU)
10	2,12	5,8	35	0,21	55
20	1,85	5,3	36	0,22	45
30	1,83	5,1	39	0,25	48
40	1,77	5,1	37	0,26	55
50	1,77	4,9	20	0,29	52
60	1,75	5,0	22	0,17	42

Nota; Condições: CA; pH_i = 9,0; i = 3A; t = 3 min.; D_{eletrodo.} = 0,5 cm.

Os resultados de eficiência de remoção dos parâmetros utilizando variação de frequência em corrente alternada podem ser melhor visualizados na Figura 33.

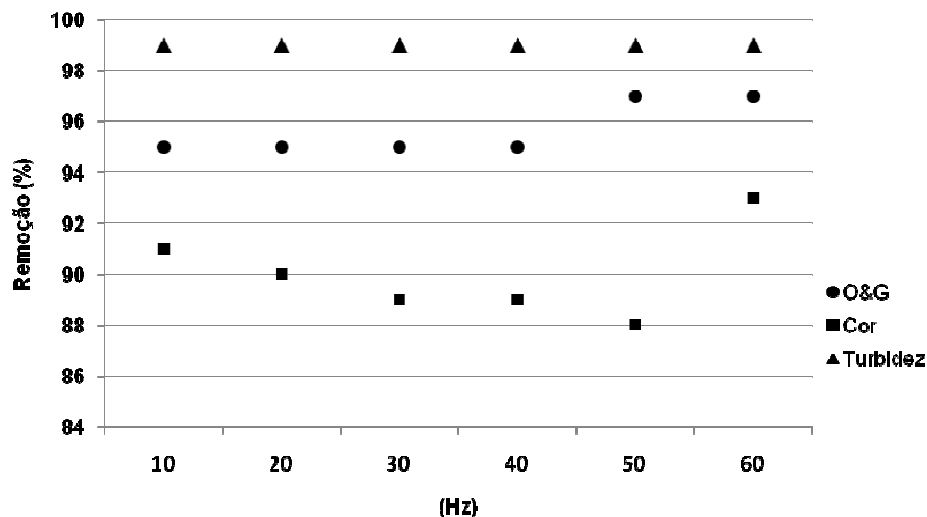


Figura 33 – Efeito da variação de frequência na remoção de cor, turbidez e O&G.

Legenda: Condições experimentais: pH inicial = 9,0; $i = 3A$; $t = 3 \text{ min.}$; $D_{\text{elet.}} = 0,5 \text{ cm.}$

4.2.4 Comparação da Eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: variação do pH da água oleosa

Os ensaios preliminares para otimização da frequência de operação foram realizados na emulsão O/A sintética sem ajuste de pH ($\text{pH}_i=9$); entretanto, observou-se que ao final da EF, o efluente tornou-se ligeiramente ácido (entre 5 e 6). Este pode ser um indicativo que esteja ocorrendo oxidação de impurezas presentes no meio com geração de HCl (Crespilho e Rezende, 2004). Por outro lado, segundo Chen et al. (2000), em pH_i elevado, se estiverem presentes nas águas sais de Ca^{2+} e Mg^{2+} , como foi o caso, estes elementos podem precipitar juntamente com $\text{Al}(\text{OH})_3$, sob a forma de hidróxidos, levando também a uma diminuição do pH.

Como o pH ideal para formação do hidróxido de alumínio deve estar entre 6,5 e 7,0 (Crespilho, Santana e Rezende, 2004) foram realizados ensaios com a solução AOMS acidificada com ácido sulfúrico (Tabela 16).

Tabela 16 – Efeito da variação do pH inicial da AOMS sobre a EF com CA e CC

pH _i	CA					CC				
	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)
4	4,8	1,8	280	1,62	4010	4,3	1,70	297	1,47	1634
5	4,8	1,9	94	1,38	3700	4,2	1,70	108	0,52	75
6	4,8	1,9	20	0,46	93	4,5	1,70	27	0,03	32
7	5,0	1,9	18	0,15	80	4,6	1,75	23	0,03	40
8	5,4	1,9	36	0,24	68	4,6	1,85	37	0,05	38
9	5,8	1,8	38	0,19	32	5,0	1,90	38	0,06	42

Legenda: pH_i = pH inicial; pH_f = pH final; Condições: f = 60 Hz em CA; i = 3A; t = 3 min.; D_{eletrodo} = 0,5 cm.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

Observa-se um aumento na remoção de cor, turbidez e O&G em pH mais alcalinos. Este resultado é semelhante ao relatado por Crespilho e Rezende (2004), a EF não foi eficiente para o tratamento de emulsão O/A em pH_i abaixo de 6. No entanto, observou-se uma boa eficiência de remoção em pH neutro. Este resultado é uma vantagem da EF para tratamento de água de produção, considerando que a maioria deste tipo de efluente possui faixa de pH entre 7 e 9 (Queiroz *et al.* 1996).

Os resultados de eficiência de remoção dos parâmetros utilizando variação de pH em corrente alternada e corrente contínua podem ser melhor visualizados na Figura 34.

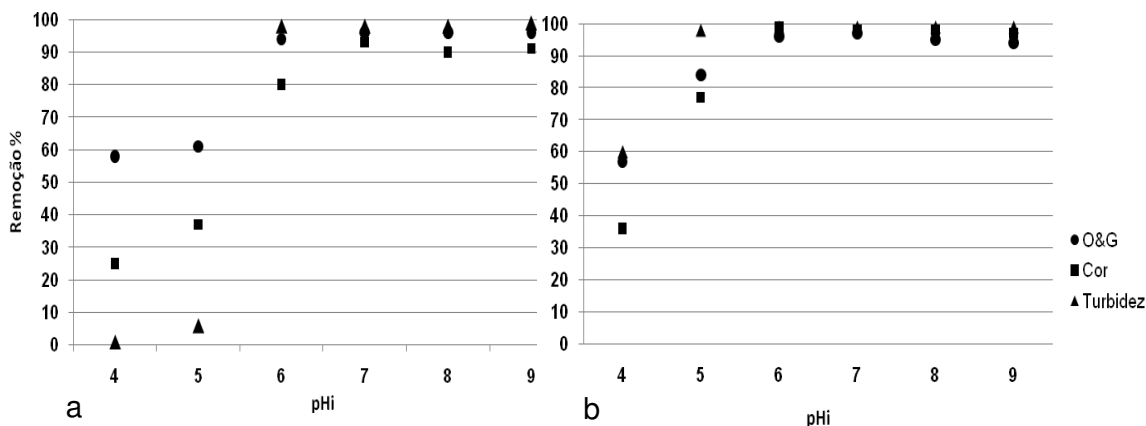


Figura 34 – Efeito da variação de pH na remoção de cor, turbidez e O&G. Legenda: Condições: i = 3A; t = 3 min.; D_{elet.}: 0,5 cm; f = 60 Hz. a) CA e b) CC.

Comparando-se os resultados de turbidez nos ensaios em CA e CC na Figura 5.6, observa-se que em $\text{pH}_i = 4$ e 5 na corrente alternada, não ocorre remoção ou ocorre de maneira desprezível. Já no caso da CC em $\text{pH}_i = 4$ obtêm-se remoção na ordem de 58% e em $\text{pH}_i = 5$ remoção em torno de 98%.

Uma hipótese que pode ser atribuída para esta diferença é que na CA no início da oxidação das placas ainda não há formação de uma quantidade mínima de coagulante necessário para tratar o efluente nesta faixa de pH, no caso da CC possivelmente ocorre maior oxidação das placas, mesmo não estando no pH ideal de coagulação, ocorre uma maior formação de agentes coagulantes. A partir do pH_i 6 – 9 tanto a CA como a CC se comportam de forma bem semelhante na remoção dos parâmetros analisados, pois, nesta faixa de pH ocorre a formação do principal agente coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Segundo Canizares *et al.* (2007), utilizando a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para o tratamento de efluentes emulsão de óleo/água, não se observou a quebra das emulsões e ou remoção da carga orgânica fora do intervalo de pH entre 5-9. Segundo os pesquisadores, as espécies predominantes nessas condições seriam cátions hidroxoalumínio poliméricos e o precipitado de hidróxido de alumínio amorfo. Fora do intervalo de pH de 5–9, as espécies de alumínio predominantes seriam íons hidroxoalumínio monoméricos. Esses incluem cátions como: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, no intervalo ácido e ânions tais como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, no intervalo alcalino.

A Figura 35 mostra o aspecto visual do efluente bruto (sem tratamento) e após o tratamento pela técnica de EF em CA com ajuste do pH_i da água oleosa marinha sintética (AOMS).



Figura 35 – Aspectos visuais das águas oleosas AOMS antes e após a EF.
Legenda: Da esquerda para a direita: efluente bruto e tratado com diferença de pHs (bruto; 4; 5; 6; 7; 8 e 9). Utilizando CA com $f = 60$ Hz, $t = 3$ min., $i = 3$ A e $D_{\text{eletrodo}} = 0,5$ cm.

O alumínio eletrogerado pode formar hidróxi-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH (Gürses *et al.* 2002). Geralmente, o pH do meio tende a aumentar durante o processo (Avsar *et al.* 2007) devido à evolução de hidrogênio no catodo (Kobyta *et al.* 2006). Por causa do anfoterismo, o hidróxido de alumínio dissolve-se em pH básico e ácido (Yang e McGarrah, 2005).

Entre o pH 4,5 e 5,0, há uma forte competição entre as espécies complexantes e os produtos da hidrólise do Al, tendo por resultado uma diminuição dos complexos de Al e um aumento do $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. No intervalo de pH de 5,0 a 7,0, o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ é predominante (Lu, Chen e Yang, 1999). Quando o pH alcança 6, a maioria do hidróxido de alumínio precipita como Al-coagulante (Yang e McGarrah, 2005). Acima de pH 7,0, o $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ diminui e a espécie Al(OH)_4^- domina acima de pH 9,0 (Lu, Chen e Yang, 1999). Segundo Yang e McGarrah (2005), quando o pH alcança 9, Al-coagulante se dissolverá e restará uma parcela adsorvida na solução.

No caso de anodos de Al, o mecanismo principal de coagulação em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 2-3 é a compressão da dupla-camada. Quando o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é 4-9, a coagulação é realizada pela adsorção, neutralização de cargas ou o emaranhamento/captura. Isso é por causa das espécies químicas do alumínio predominantes dependendo do $\text{pH}_{\text{inicial}}$: Al^{3+} e Al(OH)_2^+ é dominante na faixa de pH 2-3 e quando o pH é de 4 a 9 as espécies poliméricas são formadas e precipitadas como $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. Quando o valor do pH é maior que 10, o ânion monomérico, Al(OH)_4^- , aumenta e $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ diminui (Kim *et al.* 2002).

O pH do efluente após a eletrocoagulação pode aumentar para efluentes ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. O aumento do pH em condições ácidas foi atribuído segundo Vik *et al.* (1984) à evolução de hidrogênio no catodo. Além disso, a formação de Al(OH)_3 próximo ao anodo pode liberar íons H^+ , levando à diminuição do pH. Em adição, há também evolução de oxigênio no catodo levando a uma diminuição do pH.

Portanto, o incremento do pH devido à evolução de hidrogênio é mais ou menos compensado pela liberação de íons H^+ . Ao longo da eletrólise, o aumento do pH em um efluente ácido pode ser devido à liberação de CO_2 causada pelo borbulhamento de hidrogênio, à formação de precipitados de outros ânions com Al^{3+} , e à mudança do equilíbrio para a esquerda da reação que produz H^+ .

Por outro lado, a diminuição do pH ao longo da eletrólise em efluentes alcalinos, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxidos com outros cátions (Chen, 2004).

4.2.5 Comparação da Eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: variação da intensidade de corrente

O efeito da variação da intensidade de corrente elétrica na eficiência de remoção final de óleos e graxas, cor e turbidez aumenta com o aumento da potência aplicada, como observado por (Khemis *et al.* 2006; Kobya *et al.* 2006; Bensadok *et al.* 2008).

Daneshvar e colaboradores (2004) mostraram que a remoção de um corante específico aumentou significativamente, de 40 para 95% com o aumento da densidade de corrente elétrica de 10 para 30A/m², e a DQO diminuiu de 175 para 30 mg/L. Neste caso a densidade de corrente mostrou-se eficaz na remoção de poluentes.

Daneshvar *et al.* (2004) em outro estudo concluíram que o acréscimo de densidade de corrente de 40 para 60A/m² aumenta a eficiência de remoção de 52 para 91%. A justificativa foi pelo fato da intensificação da densidade de corrente elétrica por provocar maior eficiência de produção de íons no anodo e no catodo.

Chen e colaboradores (2000) aplicaram a densidade de corrente de 12,5 a 109 A/m² e obteve uma remoção no tempo de tratamento que diminuiu de 60 para 6,5 minutos.

Assim, foram realizados ensaios com variação da intensidade de CA (de 1 a 5 A) com o objetivo de se avaliar sua influência na remoção de O&G, cor e turbidez pela EF no tratamento da emulsão AOMS (Figura 36). Observa-se que a remoção destes parâmetros foi eficiente em correntes a partir de 2A.

Entretanto, como o aumento da intensidade de corrente aplicada acarreta em um maior gasto de energia e de consumo de eletrodo, escolheu-se manter a intensidade de corrente na faixa de 3A, já que o aumento foi de apenas 5% na eficiência de remoção de O&G quando se aumentou a intensidade de corrente

alternada. A partir da análise da figura 36 e da Tabela 17, escolheu-se para ambas as tecnologias (CA e CC) a intensidade de corrente para os ensaios de 3A.

Tabela 17 – Efeito da variação da intensidade de corrente sobre a EF da AOMS com CA e CC.

i (A)	CA					CC				
	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)
1	7,5	1,77	90	0,20	70	5,8	1,49	92	0,12	43
2	6,9	1,83	52	0,18	38	4,7	1,70	63	0,21	37
3	6,6	1,87	46	0,12	30	4,9	2,00	33	0,06	9
4	6,0	1,90	44	0,12	30	4,3	2,29	38	0,14	36
5	5,4	1,94	42	0,12	2	4,1	2,61	45	0,12	33

Legenda: pH_f = pH_{final}. Condições: f = 60 Hz; t = 3 min.; pH_i = 9, D_{eletrodo} = 0,5 cm.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

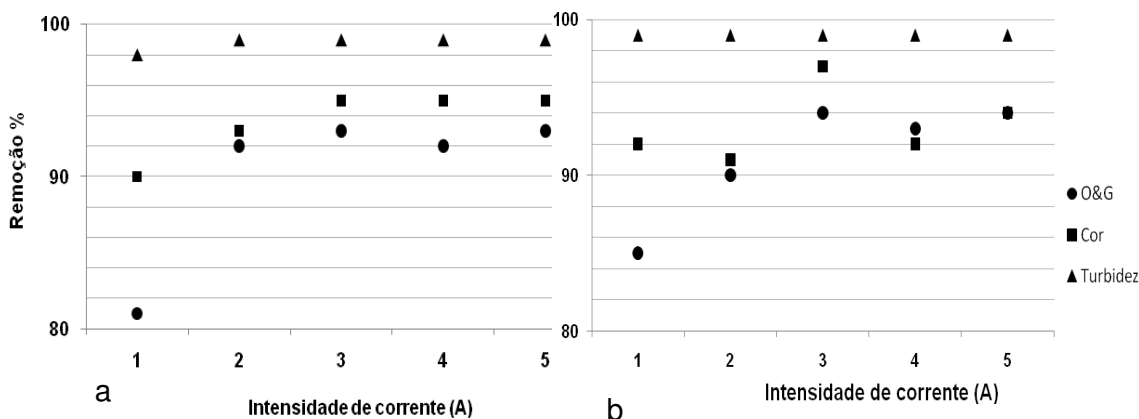


Figura 36 – Efeito da variação de potência na remoção de cor, turbidez e O&G. Legenda: Condições: pH_i = 9,0; t = 3 min.; D_{eletrodo} = 0,5 cm; f = 60 Hz em CA. a) CA e b) CC.

Assim, pode-se observar que a intensidade de corrente exibe um forte efeito na eletrofloculação, principalmente na cinética da redução dos parâmetros avaliados. Com maior densidade de corrente elétrica a dissolução dos anodos aumenta, produzindo maior quantidade de precipitados para a remoção dos poluentes. Além disso, a taxa de geração de bolhas aumenta e o tamanho das bolhas diminui. Estes efeitos são favoráveis para a desestabilização da emulsão.

4.2.6 Comparação da Eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: Efeito da distância entre eletrodos

Xu & Zhu, 2004; Mordirshahla *et al.* 2008 em seus ensaios concluíram que o maior afastamento dos eletrodos, ocorreu uma diminuição na remoção dos poluentes, devido as menores interações entre as espécies.

Crespilho & Rezende (2004) informam que a distância entre eletrodos é uma variável importante na otimização dos custos de operação do sistema de eletrofloculação. Os pesquisadores informam que quando a condutividade do efluente for elevada, poderia se utilizar de um maior espaçamento entre os eletrodos. Já em condições de baixa condutividade, recomenda-se usar um menor espaçamento entre eles.

A distância entre eletrodos não teve um efeito significativo sobre a eficiência de separação do óleo, cor e turbidez da emulsão O/A estudada, aplicando-se uma intensidade de corrente de 3A. A Tabela 18 apresenta a variação na remoção dos parâmetros estudados (turbidez, cor e O&G) nos ensaios realizados variando-se a distância entre eletrodos em corrente alternada e corrente contínua.

Tabela 18 – Efeito da distância entre eletrodos sobre a EF de AOMS com CA e CC.

d (cm)	CA					CC				
	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)	pH _f	Tensão (V)	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)
0,5	5,0	1,75	20	0,17	42	4,8	1,95	48	0,02	7
1	5,2	1,85	28	0,22	65	4,5	2,20	42	0,10	23
1,5	5,4	2,00	26	0,04	15	4,7	2,65	64	0,10	36
2	5,8	2,50	45	0,03	11	4,7	3,00	33	0,05	28

Legenda: Condições: Frequência = 60 Hz em CA; t = 3 min.; pH_i = 9; i = 3A.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

A voltagem medida *on-line* em corrente alternada aumentou com o aumento da distância entre eletrodos (com 2 cm, teve-se uma tensão de 2,5 V; com 1,5 cm a tensão foi de 2 V, em 1 cm a tensão foi de 1,85 V, enquanto que em 0,5 cm a tensão foi de 1,75 V). A distância entre os eletrodos considerada ideal foi de 0,5 cm devido ao menor consumo de energia e maior eficiência nos parâmetros. Quando a

distância aumenta, aumenta o consumo de energia, por aumentar a resistividade do meio (Den e Huang, 2005).

Observa-se pela Figura 37 que os parâmetros avaliados sofreram eficiências de remoção acima de 90 % evidenciando que o comportamento da distância entre eletrodos foram bem parecidos para todos os casos de distanciamento (faixa de 0,5 a 2,0 cm e 4 eletrodos na célula), nota-se que reduções em torno de 90% são conseguidas apenas em 3 minutos de operação em todos os casos.

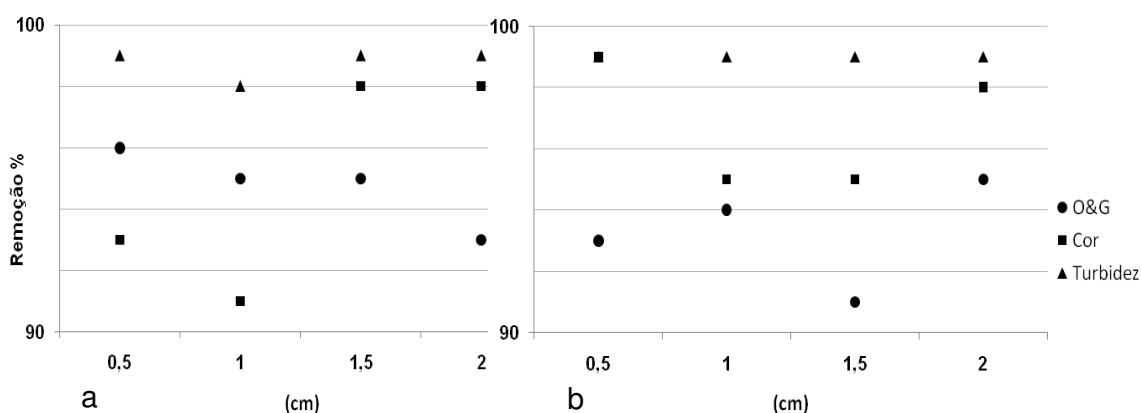


Figura 37 – Efeito da distância entre eletrodos na remoção de cor, turbidez e O&G. Legenda: Condições experimentais: pH inicial = 9,0; t = 3 min.; i = 3A; f = 60 Hz, corrente alternada. a) CA e b) CC.

Para uma solução com uma concentração de óleos e graxas de 690 ppm e uma unidade de tratamento com intensidade de corrente de 3A, a distância entre eletrodos foi de 0,5 cm devido ao maior consumo de energia com distâncias maiores (0,5cm = 1.95V; 2cm = 3V para corrente contínua). Deve-se considerar o custo e a eficiência do processo juntos. Devido a tal fato, esta variável deve ser considerada como um fator de otimização de custos.

4.2.7 Comparação da Eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: variação do tempo de eletrólise

A remoção de carga orgânica em função do tempo, para o efluente emulsificado, para diferentes valores de corrente elétrica aplicada, revelaram que quanto maior a corrente elétrica empregada, mais rápida será a remoção de matéria orgânica. O valor de intensidade de corrente elétrica influi diretamente sobre o tempo e a cinética de remoção de poluentes.

Segundo Chen *et al.* (2000); Kumar *et al.* (2004); Mouedhen *et al.* (2008) o aumento da intensidade da corrente elétrica não influencia a eficiência de remoção de matéria orgânica, mas sim diminui o tempo para atingir a máxima remoção possível.

A Tabela 19 apresenta a remoção dos parâmetros estudados na AOMS nos ensaios realizados variando-se o tempo de eletrólise em CA e CC.

Tabela 19 – Efeito do tempo de eletrólise sobre a EF da AOMS com CA e CC.

t (min)	CA					CC				
	Tensão (V)	pH _F	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)	Tensão (V)	pH _F	O&G (mg/L)	Cor (Abs)	Turbidez (NTU)
1	1,8	7,7	212	1,22	500	1,90	7,1	175	0,35	435
2	1,8	5,9	35	0,20	54	1,85	5,0	41	0,09	40
3	1,8	5,6	23	0,19	46	1,90	4,9	36	0,07	13
4	1,8	5,6	14	0,15	40	1,95	4,9	36	0,09	35
5	1,9	5,1	19	0,24	56	2,00	4,6	23	0,04	41

Legenda: Condições: f = 60 Hz em CA; pH_i = 9; i = 3A; D_{elet.} = 0,5 cm.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

Os resultados apresentados na Figura 38 mostraram que em apenas 2 a 3 minutos de eletrólise foi obtido o máximo de remoção dos parâmetros avaliados (O&G, turbidez e cor) não necessitando de tempos maiores de eletrólise.

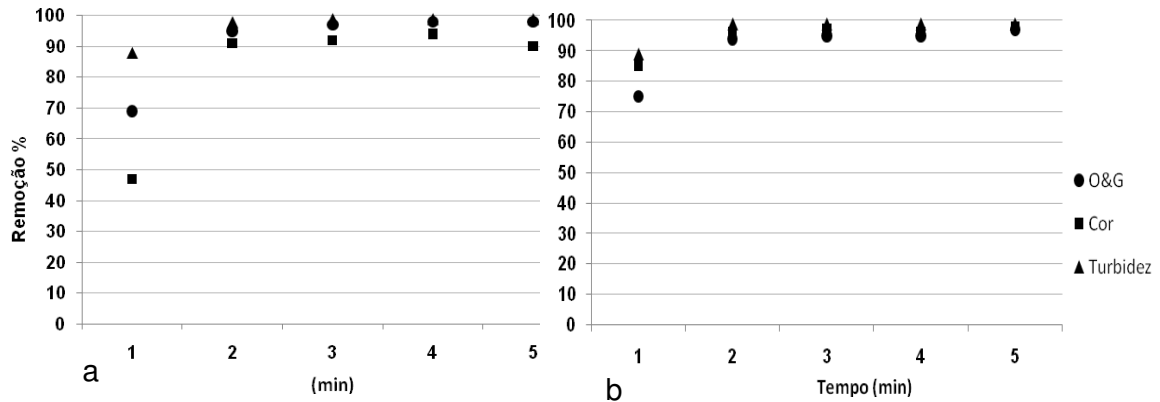


Figura 38 – Efeito da variação de tempo na remoção de cor, turbidez e O&G. Legenda: Condições experimentais: pH inicial = 9,0; $i = 3A$; $D_{elet.} = 0,5\text{ cm}$; $f = 60\text{ Hz}$ em CA. a) CA e b) CC.

4.2.8 Comparação da Eletrofloculação com CA e CC das águas oleosas simuladas com sal marinho sintético: variação da condutividade da água oleosa

Condutividade é uma medida da capacidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica, a qual depende da presença de íons; de sua concentração total, mobilidade e valência; e da temperatura de medição. Dessa forma, o aumento da condutividade do efluente a ser tratado favorece a condução de corrente elétrica, diminuindo a tensão entre os eletrodos, e conseqüentemente menor energia será requerida no processo de EF. Muitos pesquisadores recorrem à adição de NaCl, para aumentar a condutividade do efluente (Golder *et al.* 2005). Adicionalmente, observa-se que a adição de íons cloreto reduzem significativamente o efeito adverso dos ânions HCO_3^- e SO_4^{2-} em águas duras (Chen *et al.* 2000). A precipitação de carbonatos e/ou sulfatos de cálcio e/ou magnésio forma uma camada isolante na superfície dos eletrodos, aumentando drasticamente o potencial entre os eletrodos.

A adição de cloreto de sódio (3,5% em peso) a uma emulsão O/A acarretou na remoção de 75% do óleo, em comparação com a remoção de 65% sem a adição do sal (Hosny, 1996). Além disso, foi observado que em uma intensidade de corrente de 2,4 A, a voltagem foi de 8,6 V no meio salino e de 10,0 V no meio sem a adição do sal.

Neste trabalho, a elevada condutividade da emulsão O/A sintética (100,7 mS/cm) acarretou em uma voltagem muito baixa (~ 2,0 V) para uma intensidade de corrente de 3A. Entretanto, a EF pode conduzir a oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons hipoclorito, que são fortes oxidantes capazes de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente (Ge *et al.* 2004).

4.3 Passivação dos eletrodos

A eletrocoagulação requer a corrosão do eletrodo. Neste contexto, a passivação do eletrodo reduz o desempenho da eletrocoagulação, inibindo a corrosão.

A passivação dos eletrodos tem sido amplamente observadas e reconhecido como negativas na eficiência do reator (Novikova *et al.* 1982, Osipenko e Pogorelyi, 1977). A formação desta camada inibidora, usualmente um óxido, sobre a superfície do eletrodo evita a dissolução do metal e a transferência de elétrons, limitando a presença de coagulante na solução. Quanto maior o tempo, mais a camada de passivação aumenta, reduzindo a eficiência do processo da eletrocoagulação.

Novikova *et al.* (1982) pesquisaram numerosos métodos para a prevenção e/ou controle da passivação, incluindo a mudança da polaridade nos eletrodos, a adição de agentes inibidores e a limpeza hidromecânica dos eletrodos, concluindo que a maior eficiência foi alcançada com a limpeza periódica dos eletrodos.

A presença do íon cloreto na solução também foi reportada por decrescer a passivação e assim aumentar a eficiência do processo de remoção (Ogutveren *et al.* 1992; Novikova *et al.* 1992; Osipenko e Pogorelyi, 1977; Donini *et al.* 1994; Jiagian, 1988; Velikaya 1983). Todos os autores concordam que a corrosão por picadura, por íon cloreto na superfície do metal, é o responsável do aumento da eficiência. Jiang (2005) fez um estudo sob a passivação e sugeriu que a passivação anódica pode ser prevenida usando eletrodos de polaridade reversível, otimizando o desenho do reator e pela presença de íons cloro.

O trabalho de Mouedhen *et al.* (2008) mostra que para quebrar o filme passivo anódico, e principalmente, reduzir a tensão no processo de

eletrocoagulação, o eletrólito deve conter um mínimo de 60 ppm de íon Cl^- . O mecanismo exato pelo qual o cloro atua não é ainda inteiramente compreendido.

Quando a superfície do eletrodo do metal está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Essa camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Durante a eletrólise, na região próxima ao catodo há excesso de OH^- , fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions e promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletrofloculação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo.

Devido ao reator ser formado de vidro transparente, foi facilitada a observação visual dos vários fenômenos que ocorrem durante o ensaio eletrolítico. Além de serem feitas amostragens para as medidas dos diversos parâmetros, também foi observado como ocorrem os processos de coagulação, floculação, flotação, deposição de materiais, formação de lodo, formação das bolhas e variação de cor.

4.4 Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: ensaio de *JAR TEST*

Pinotti e Zaritzky, (2001) estudaram o efeito do sulfato de alumínio na desestabilização de resíduos emulsionados e identificaram que aumentando a dose de sulfato de alumínio ocorre uma diminuição do pH devido a hidrólise do alumínio. O pH apresentou um efeito significativo sobre o desempenho do sulfato de alumínio, o pH ótimo para desestabilização do sistema foi de aproximadamente 6.

4.4.1 Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: ensaio de *JAR TEST*: determinação de pH ótimo

Foram feitos testes para determinar o pH ótimo de coagulação e a dosagem ótima de coagulante, em *Jar test*. O coagulante utilizado nos dois casos foi o sulfato de alumínio, em concentração estoque de 200 g/L.

A Tabela 20 apresenta a variação na remoção dos parâmetros estudados nos ensaios realizados avaliando-se o efeito do pH ótimo de coagulação nos ensaios de *Jar Test*.

Tabela 20 – Efeito do pH_i nos ensaios de *Jar Test*.

pH _{Inicial}	pH _{Final}	O&G (mg/L)	Remoção (%)	Cor (Abs.)	Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Remoção (%)
4	3,4	546	21	2,19	4	2020	51
5	3,1	375	46	2,02	12	1215	70
6	3,2	134	81	1,51	35	928	77
7	3,2	209	70	1,92	17	1040	75
8	3,1	370	46	2,05	10	1761	57
9	3,2	415	40	2,11	8	1953	52

Legenda: Condições experimentais: *Jar Test*.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

Na determinação do pH ótimo, foi utilizada uma dosagem fixa de coagulante, com concentrações de 60 g/L Al₂(SO₄)₃ em cada *Becker*. Essa dosagem foi a mínima encontrada para evidências de coagulação. A Figura 39 mostra que o pH=6 apresenta melhor eficiência em coagulação química com remoção de 81% para O&G, 35% de cor e 77% para turbidez.

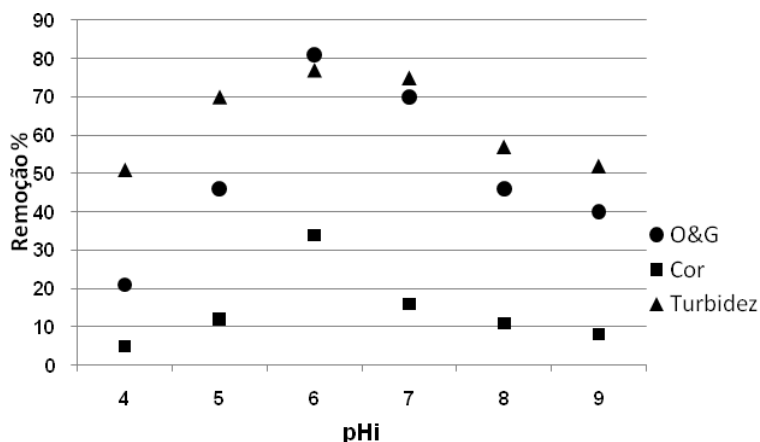


Figura 39 - Determinação do pH ótimo de coagulação.
 Legenda: Condições iniciais: Concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 60\text{g/L}$.

4.4.2 Avaliação da floculação da água oleosa com adição de sulfato de alumínio: ensaio de JAR TEST: determinação da dosagem de coagulante

Os ensaios de tratabilidade em *Jar Test* utilizando como agente floculante policloreto de alumínio (PAC) comercial na concentração de 22%, não apresentaram floculação até mesmo em altas concentrações do agente coagulante, o que torna este produto inviável para este tipo de efluente.

Canizares *et al.* (2007) estudaram o efeito da coagulação usando sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e eletrocoagulação da emulsão O/A e concluíram que a eletrocoagulação e coagulação convencional com a hidrólise de sais de alumínio pode ser aplicado com sucesso no tratamento emulsões de O/A. os autores concluíram que a eficiência dos processos não dependem diretamente da aplicação de tecnologia, mas sobre a concentração total de alumínio e pH. Durante os experimentos eletroquímicos ocorreu aumento do pH e no processo convencional o pH diminuiu. Constataram que a quebra da emulsão só ocorre na faixa de pH entre 5 e 9, e que a quantidade de alumínio necessária para produzir a desestabilização da emulsão é proporcional à concentração do óleo. Além disso, uma melhor eficiência foi obtida no tratamento de emulsões contendo íons cloreto como eletrólito, que os obtidos em meio de sulfato.

A Tabela 21 apresenta a variação na remoção dos parâmetros estudados (turbidez, cor e O&G) nos ensaios realizados avaliando-se o efeito da dosagem ótima de coagulante no pH=6 nos ensaios de *Jar Test*.

Tabela 21 – Efeito da dosagem de coagulante nos ensaios de *Jar Test*

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (g/L)	pH _{Final}	O&G (mg/L)	Remoção (%)	Cor (Abs.)	Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Remoção (%)
15	3,6	370	46	1,72	25	1763	57
30	3,5	294	57	1,55	33	1585	61
45	3,4	124	82	1,15	50	1189	71
60	3,3	101	85	1,04	55	985	74
90	3,3	80	88	0,99	57	999	77
120	3,3	166	76	1,92	19	2282	44

Legenda: Condições experimentais: *Jar Test*.

Nota: Valores dos parâmetros do efluente bruto. Vide Tabela 14.

Na concentração de 45 a 90g de sulfato de alumínio como observado na (Figura 40), obtém-se resultados de eficiência de remoção de poluentes com valores de remoção para (O&G = 82 a 88%, cor = 50 a 57% e turbidez = 71 a 77%) respectivamente. Entretanto, estas altas concentrações de coagulante, tornam-se inviáveis para aplicação no efluente em estudo.

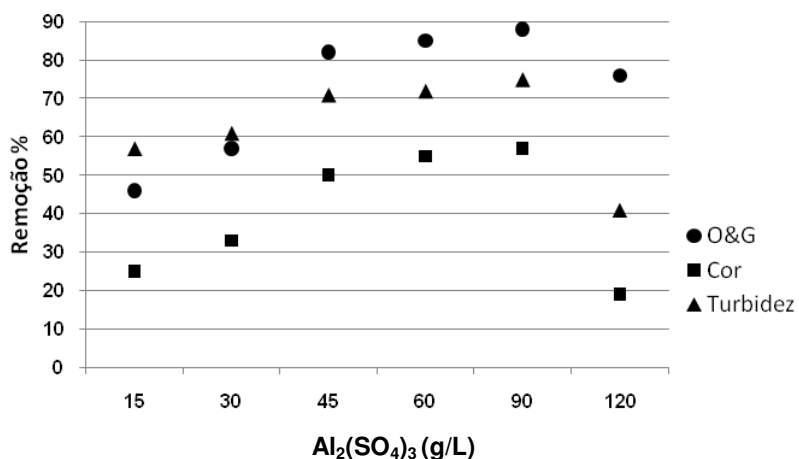


Figura 40 - Determinação da dosagem de coagulante no pH de coagulação. Legenda: Condições experimentais: pH_i=6.

4.5 Ensaio com efluente real utilizando água oleosa da indústria petrolífera

Foi conseguido um volume satisfatório de amostra de efluente oleoso da indústria petrolífera, sendo que esta amostra foi cedida a princípio como água de produção. Através de ensaios laboratoriais percebeu-se que este efluente não possuía alta salinidade e havia um alto teor de óleos e graxas (60g/L) não sendo caracterizada como água de produção e sim como efluente oleoso. Os ensaios foram realizados em batelada no volume de 3L cada ensaio com os melhores parâmetros de controle realizados anteriormente.

Foram feitos três ensaios:

1. o primeiro utilizando o efluente com suas características originais;
2. o segundo adicionando (60 g/L) de sal natural (sal de salina), e
3. o terceiro adicionando sal (60g/L) e agentes emulsificantes.

A Tabela 22 mostra os valores obtidos com o processo de eletrofloculação em corrente alternada e corrente contínua com o efluente real da indústria petrolífera.

Os resultados em corrente alternada foram realizados com a intensidade de corrente máxima conseguida do equipamento em valores de $i = 2,5$ A, devido à baixa salinidade. Observe que a tensão do equipamento foi de 11 V. No caso da corrente contínua, o equipamento não alcançou a intensidade de corrente na faixa de 2,5 A, chegando ao máximo em 1,6 A, tendo que ser adicionado à solução 1g de sal natural para obter a mesma intensidade de corrente do equipamento em CA. Ao adicionar o sal natural ao efluente no sistema de corrente contínua, nota-se uma melhora na eficiência de remoção de seus parâmetros.

Tabela 22 – Dados do tratamento do efluente real com o processo de EF.

Parâmetros	Efluente oleoso	CA	CC
pH	6,7	8,3	8,2
Turbidez (NTU)	840	2	2
Cor (Absorbância)	0,46	0,02	0,01
Salinidade (mg/L)	279	340	1210
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	580	702	2238
STD (mg/L)	408	498	1680
Fenóis (mg/L)	0,5	< 0,1	< 0,1
Sulfetos (H_2S) (mg/L)	2,8	< 0,5	< 0,5
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	36,0	3,7	1,5
O&G sobrenadante (mg/L)	60000	18	22
O&G subnadante (mg/L)	443	18	22
Corrente (A)	0	2,5	2,5
Tensão (V)	0	11,0	8,5

Legenda: Dados: tempo = 15 min., $D_{\text{elet.}} = 1 \text{ cm}$; vol. = 3L.

Nota: Em CC houve adição de 1 g de sal natural para aumentar a condutividade e a intensidade de corrente do equipamento, pois o mesmo não alcançou a corrente de CA.

A análise do parâmetro óleos e graxas (sobrenadante) foi feita separadamente, o restante dos parâmetros foram analisados com a fase subnadante no efluente bruto. Os ensaios de eletrofloculação em corrente alternada e corrente contínua foram realizados com o efluente bruto contendo o teor de óleos e graxas de 60g/L.

Verifica-se um aumento no pH final durante os ensaios em CA e CC, este aumento é atribuído a geração de íons OH^- durante a etapa de redução da água.



Embora estes íons também sejam usados na formação agente coagulante, a quantidade remanescente conduz ao aumento do valor do pH. Isto também foi observado por Ferreira, (2006); Koby et al. (2006); e Irdemez et al. (2006).

Observa-se que apesar da baixa condutividade do efluente, houve elevada remoção de poluentes e completa clarificação no tempo de 15 minutos.

O comportamento da eficiência de remoção dos dados obtidos do efluente real com baixa salinidade da indústria petrolífera está demonstrado na Figura 41. A remoção de amônia, fenóis e sulfetos pode ter sido obtida por arraste da fase gasosa (eletroflotação).

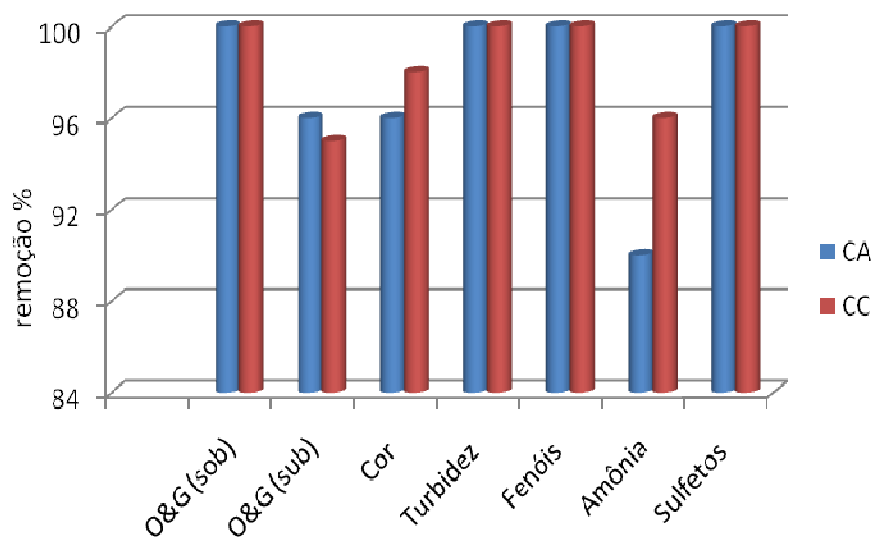


Figura 41 – Efeito da remoção de carga orgânica em função de diferentes tratamentos eletrolíticos em CA e CC.

A Figura 42 mostra a evolução dos ensaios do efluente bruto e tratado com corrente alternada e corrente contínua.



Figura 42 – Ensaio de eletrofloculação em efluente real com baixa salinidade. Legenda: a) efluente bruto; b) efluente eletrofloculado com CA; c) efluente eletrofloculado em CC e d) efluente bruto e eletrofloculado em CA e CC. Nota: Ensaio realizado com $t = 15$ min.

Os ensaios com efluente real adicionando sal natural de salina na ordem de 60g/L para simular um efluente de água produzida é mostrado na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados obtidos durante os testes com EF em CA e CC utilizando efluente real com alta salinidade.

Parâmetros	Efluente oleoso	CA	CC
pH	5,9	6,3	6,3
Turbidez (NTU)	1000	10	16
Cor (Abs.)	0,63	0,03	0,05
Salinidade (g/L)	50,8	46,0	47,2
Condutividade (mS/cm)	91,5	72,4	75,3
STD (g/L)	64,9	59,6	59,6
Fenóis (mg/L)	0,5	< 0,1	< 0,1
Sulfetos (H₂S) (mg/L)	2,8	< 0,5	< 0,5
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	36,0	2,9	2,7
O&G (mg/L) sobrenadante (total)	60000	30	35
O&G (mg/L) subnadante	443	30	35
Massa de eletrodo (g)	-	0.16	0.23
Corrente (A)	-	2,5	2,5
Tensão (V)	-	1,5	2,0

Nota: Dados: vol. = 3L; t = 6 min.

Elevadas eficiências de remoção foram observadas nos ensaios com efluente de alta salinidade. O consumo de massa de eletrodo em corrente alternada foi 33% inferior a corrente contínua utilizando as mesmas condições de estudo para cada tecnologia.

Observa-se a baixa tensão aplicada nos ensaios durante a eletrólise para se obter alta eficiência de remoção de poluentes. Isto é um indicativo de que a condutividade favorece muito o processo de eletrofloculação.

A Figura 43 mostra a eficiência da remoção da carga orgânica em efluente real de alta salinidade.

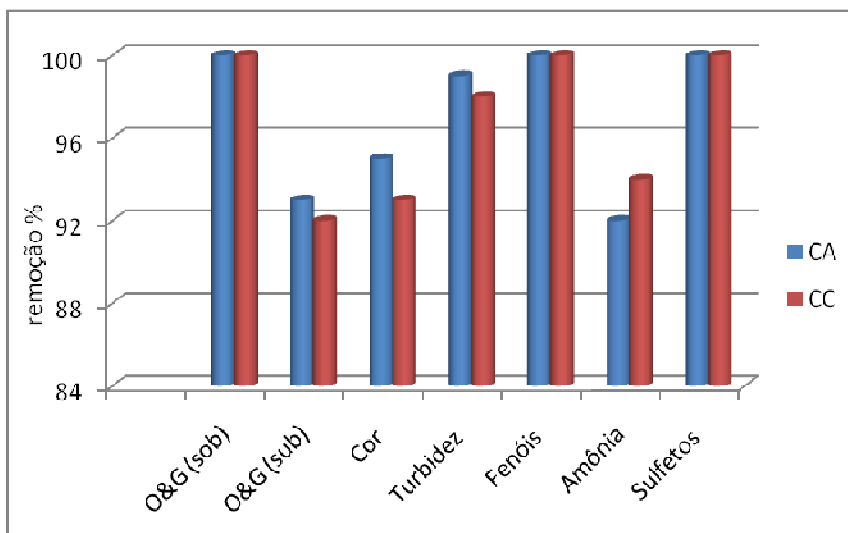


Figura 43 Efeito da remoção de carga orgânica no efluente real de alta salinidade em função de diferentes tratamentos eletrolíticos em CA e CC.

A Figura 44 mostra a evolução dos ensaios com efluente real de alta salinidade utilizando a tecnologia de EF com corrente alternada e corrente contínua. Observa-se a clarificação total após os ensaios sem filtração.

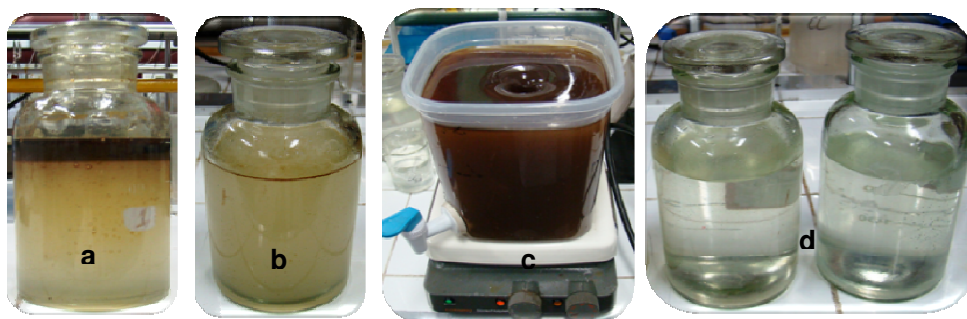


Figura 44 – Ensaio de eletrofloculação em efluente real com alta salinidade. Legenda: (60g/L) de sal natural: a) efluente bruto contendo 60g/L de O&G na fase sobrenadante; b) efluente bruto contendo 443 mg/L de O&G na fase subnadante; c) efluente bruto sendo misturado o sal natural (60g/L) no qual foi realizado os ensaios de EF e d) efluente tratado com EF em CA e CC.

A Tabela 24 mostra o efluente real com alta salinidade emulsionado simulando um efluente oleoso em condição bastante crítica para tratamento.

Tabela 24 – Efluente real emulsionado com alta salinidade e seus resultados obtidos após eletrólise em CA e CC.

Parâmetros	Efluente oleoso	CA	CC
pH	6,4	6,7	6,7
Turbidez (NTU)	11050	8	10
Cor (Abs.)	7,57	0,03	0,04
Salinidade (g/L)	50,8	47,5	47,8
Condutividade (mS/cm)	91,5	87,4	87,0
STD (g/L)	64,9	61,9	61,5
Fenóis (mg/L)	0,5	0,2	0,2
Sulfetos (H₂S) (mg/L)	2,8	1,2	1,0
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	36	4	5
O&G (mg/L)	60000	32	30
Massa de eletrodo (g)	-	0,18	0,26
Corrente (A)	-	2,5	2,5
Tensão (V)	-	1,5	2,0

Nota: Dados: vol. 3L, t = 6 min.

Observando a Tabela acima, a alta turbidez, cor e O&G do efluente foi totalmente removido, acima de 99%. A tensão aplicada nos eletrodos foi muito baixa conseguindo uma alta eficiência da técnica aplicada. A massa de eletrodo consumida em corrente contínua foi 31% superior a corrente alternada.

A Figura 45 mostra as eficiências de remoção dos parâmetros analisados no efluente real simulando uma emulsão com alta salinidade.

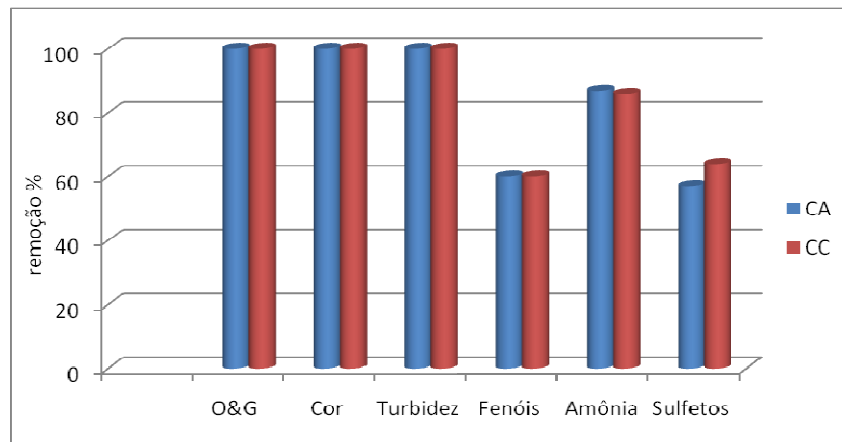


Figura 45 – Efeito da eletrofloculação em CA e CC no efluente real de alta salinidade emulsionado.

A Figura 46 mostra a evolução do tratamento de EF em efluente real emulsificado durante as etapas de desenvolvimento utilizando CA e CC.

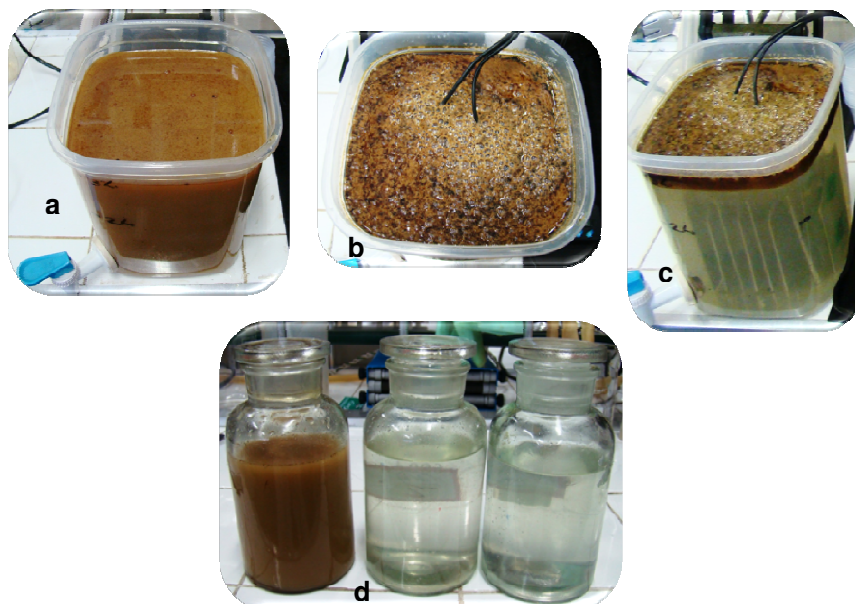


Figura 46 – Ensaio de eletrofloculação em efluente real emulsificado com alta salinidade.

Legenda: (60g/L) de sal natural, etapas do tratamento: a) efluente bruto emulsificado; b) efluente sendo eletrofloculado com formação de lodo sobrenadante; c) efluente tratado com formação de lodo eletroflotado e d) efluente bruto emulsificado e tratado com EF em CA e CC.

4.6 Ensaio de EF em fluxo contínuo de águas oleosas simuladas

Uma vez verificada a viabilidade de tratamento do efluente pelo processo eletrolítico em corrente alternada e corrente contínua em baixos tempos de residência no sistema utilizado, partiu-se para a verificação da possibilidade de operação em condições de fluxo contínuo.

A água produzida sintética foi obtida utilizando água oleosa de sal de salina emulsionada (AOSSE) sem adição de aditivos para o preparo da salmoura, até atingir valor de salinidade próximos da água de produção (60g/L). Nesta solução foi adicionado petróleo suficiente até atingir teor de óleos e graxas na ordem de 600 mg/L. Ainda nesta solução foram adicionados emulsificantes para se formar um efluente emulsionado estabilizado até o momento da eletrólise. A Tabela 5.18 fornece a composição da água produzida simulada, utilizada no experimento.

A substituição do sal marinho sintético pelo sal natural (bruto) sem aditivos retirado diretamente das salinas (Praia Seca) se deu devido ao alto custo do produto. 1 kg de sal marinho sintético custa aproximadamente R\$ 30,00 enquanto que o sal marinho natural diretamente das salinas sem adição de aditivos custa R\$ 8,00 a embalagem com 25 kg. E, outro fato determinante é que o sal marinho natural, nada mais é do que a água do mar evaporada, tendo todas as características necessárias para a produção do efluente sintético.

O procedimento experimental consistiu de ensaios de eletrofloculação em corrente alternada e corrente contínua realizados em reatores de fluxo contínuo utilizando eletrodos de alumínio em células eletrolíticas.

Após adição do efluente na célula eletrolítica, o tanque de 5L foi mantido sob agitação vigorosa e constante para se manter a emulsão por meio de agitador magnético.

Os ensaios de EF em corrente contínua foram realizados com inversão de polaridade a cada 5 minutos por um dispositivo manual (interruptor). No caso da corrente alternada, este fenômeno ocorre naturalmente, não necessitando de tal dispositivo para o sistema. Como os ensaios ocorreram em frequência de 60 Hz, isto significa que ocorreram 60 inversões automáticas de polaridade por segundo.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, sendo mostrada nas tabelas a média para cada resultado.

Depois de transcorrido o intervalo de tempo pré-determinado de eletrólise, aguardava-se aproximadamente 30 minutos para que ocorresse a flotação completa do efluente eletrofloculado, e dessa forma, através de um dispositivo na parte inferior, o efluente tratado era transferido para um outro recipiente onde eram retiradas as alíquotas para análise. A Tabela 25 mostra os valores do efluente oleoso emulsionado.

Tabela 25 – Parâmetros obtidos durante a realização do efluente sintético usando sal natural.

Parâmetros	Valores médios
Cor (Absorbância)	2,90
Turbidez (NTU)	4750
pH	6,9 – 7,2
Temperatura (°C)	± 25
Condutividade (mS/cm)	98
O&G (mg/L)	650
Salinidade (g/L)	55,0
STD (g/L)	69,2

4.6.1 Otimização do processo de EF em fluxo contínuo

Os ensaios foram realizados com 8 placas de eletrodos nas dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de largura com espessura de 2 mm e separadas por espaçadores de 1,0 cm de espessura cada. O motivo de se usar distância entre eletrodos de 1,0 cm ocorreu devido ao tanque de fluxo contínuo ser retangular e promover um maior contato entre o efluente e o eletrodo. Em relação ao consumo de massa de eletrodo, o que foi realizado, é a limpeza, secagem e pesagem de cada eletrodo antes e após cada ensaio realizado.

A Tabela 26 apresenta as concentrações de parâmetros de controle antes e após a eletrofloculação com corrente alternada e corrente contínua.

Tabela 26 – Resultados das concentrações dos valores médios de parâmetros antes e após a eletrofloculação em função do tempo de eletrólise.

Parâmetros	Eflunte bruto	CA						CC					
		10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	50	60
Tempo (min)	-	10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	50	60
Cor (abs.)	2,90	0,64	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,80	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02
Turb. (NTU)	4750	119	22	16	14	8	4	133	25	18	14	11	6
pH	6,9	6,9	7,0	7,0	7,2	7,3	7,5	6,9	7,2	7,4	7,3	7,5	7,8
Temp. (°C)	23	23	24	24	25	25	25	23	24	25	25	25	25
Cond. (mS/cm)	98,0	95,8	95,1	96,2	94,9	96,9	97,7	95,9	94,9	96,1	95,6	96,7	96,5
O&G (mg/L)	650	150	42	35	32	17	8	163	47	38	33	17	10
Salinidade (g/L)	55,0	53,2	52,9	53,3	53,1	52,5	53,6	53,4	53,1	52,7	52,6	53,0	52,8
STD (g/L)	69,2	67,7	67,0	67,7	67,5	67,8	68,0	67,7	66,9	67,8	66,3	67,5	67,6
ddp (V)	--	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9
Corrente (A)	--	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
m _{eletrodo} (g)	---	0,27	0,68	0,88	1,03	1,17	1,60	0,39	0,92	1,35	1,83	2,41	3,39

Nota: Dados: vol. 5L para cada ensaio.

Observa-se que em todos os ensaios da Tabela 26 com o decorrer do tempo de tratamento, nota-se uma diminuição nos valores de condutividade até o tempo de 60 minutos. Segundo Pereira, (2007); Crespilho e Rezende, (2004) este comportamento pode ser atribuído aos diagramas de solubilidade de hidróxido de alumínio em função do pH, pois a medida que o pH aumenta, a quantidade de espécies monoméricas dissolvidas no meio diminui e isto se reflete na diminuição da condutividade.

A Figura 47 mostra o efeito da eficiência da EF em função do tempo de CA e CC. Observa-se a similaridade na remoção dos parâmetros analisados nas mesmas condições de CA e CC. Em 20 minutos de EF já é tempo suficiente para remoção dos poluentes com eficiências acima de 90%, não necessitando de tempos maiores, pois, acarreta num maior consumo de eletrodo e de energia elétrica.

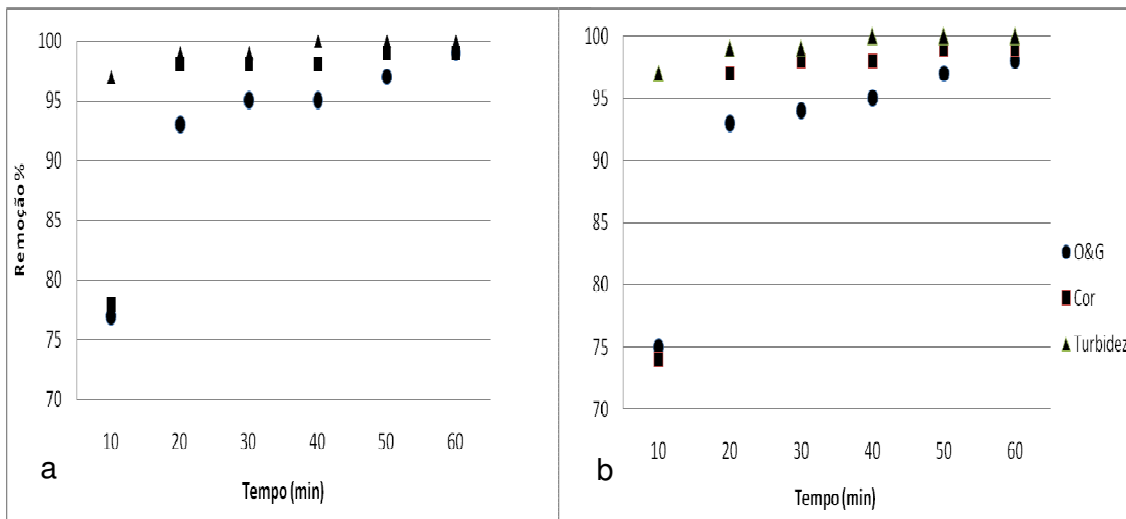


Figura 47 - Efeito da eficiência de remoção de poluentes após eletrofloculação em a) CA e b) CC em função do tempo.

Como no processo eletrolítico envolve corrosão do eletrodo, de acordo com as leis de Faraday, há perda de massa dos eletrodos. Foi feito o cálculo desta perda através da lei de Faraday (eq.5). Foi feita também a verificação da perda de massa de eletrodo por diferença de peso antes e após cada teste. Pode ser observado na Figura 48, que a elevada condutividade pode ter aumentado a corrosão dos eletrodos, o que poderia confirmar que o aumento da condutividade aumenta a taxa de reação.

Outra hipótese é que com a evolução do tempo de eletrólise nas mesmas condições de estudo, a massa de eletrodo de alumínio consumida foi muito superior em CC do que em CA. Isto pode ser um indicativo de que em CC devido à corrente fluir em um único sentido, pode estar ocorrendo desgaste de forma irregular nas placas do eletrodo devido ao ataque sucessivo da corrente e ocorrendo a oxidação da mesma em pontos preferenciais do eletrodo. Já no caso da CA acredita-se que a energização cíclica retarda os mecanismos normais de ataque de eletrodos ocorrendo um ataque no eletrodo mais uniforme e assim, assegura um tempo maior de vida ao eletrodo.

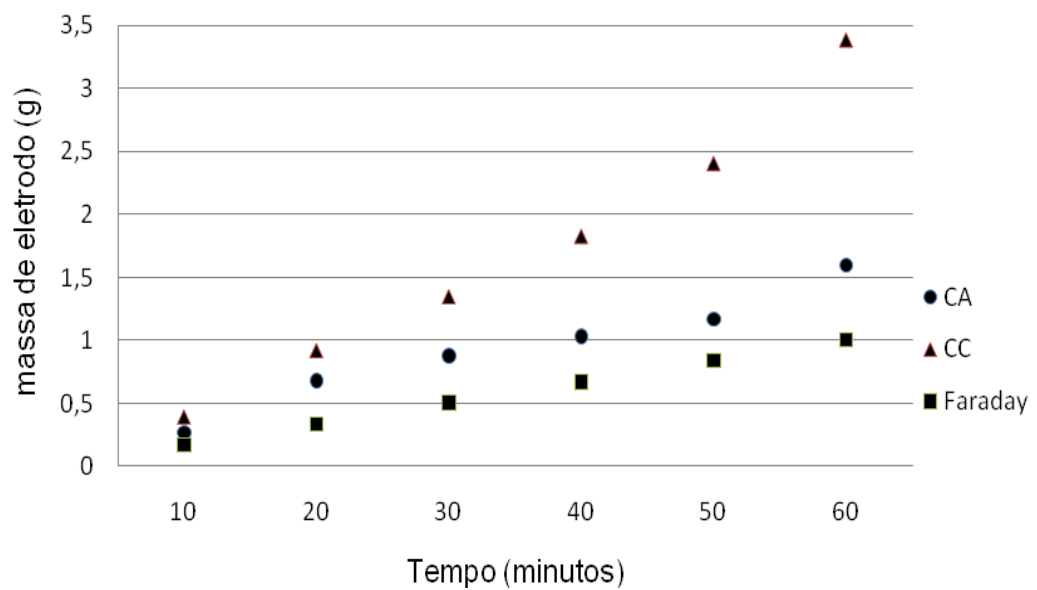


Figura 48 – Efeito da concentração de alumínio produzido no processo com CA e CC em função de diferentes tempos de EF.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem visualizar a redução de O&G, cor e turbidez para diferentes tempos de eletrólise e intensidade de corrente aplicados nos ensaios. Nas condições do experimento, a intensidade de corrente de 3A e tempo de 3 minutos revelaram ser a mais indicada para remoção.

No presente trabalho, pôde-se confirmar que o processo de tratamento de eletrofloculação com corrente alternada através do efluente simulado de água de produção parece ser aplicável com resultados satisfatórios, tanto para lançamento em corpo receptor, como para a utilização da água tratada para reinjeção em poços de petróleo.

Quando se utilizou também efluente oleoso real tanto em baixa como também em alta salinidade com elevada concentração de óleos e graxas, a tecnologia em corrente alternada foi muito eficiente.

De uma forma geral, os resultados confirmam o potencial da técnica, onde através de equipamentos simples, compactos, possam ser empregados na descontaminação de compostos orgânicos.

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que o tratamento do efluente sintético emulsionado de água produzida através da eletrofloculação, produziu melhores resultados quando utilizados a frequência de 60 Hz em corrente alternada, $pH_i = 9$, distância entre eletrodos de 0,5 cm, tempo de eletrólise de 3 minutos e aplicação de intensidade de corrente de 3 A.

Os resultados obtidos em ensaios com efluente simulado e real de água produzida resultaram em elevadas eficiências de remoção de carga orgânica chegando a 99% de remoção de óleos e graxas, cor, turbidez, elevada remoção de fenóis, amônia e sulfetos.

Comparando com os ensaios de floculação utilizando Jar-test, a eletrofloculação demonstrou elevada eficiência para o tratamento de efluentes de água de produção com a finalidade de remover óleos e graxas emulsionados, cor e turbidez sem adição de reagentes químicos ou ajuste de pH.

A maior vantagem da eletrofloculação em corrente alternada em comparação a corrente contínua, é o desgaste de massa de eletrodo. Quando se utilizou as mesmas condições de ensaio para ambas as tecnologias no tempo de 6 minutos

houve eficiência acima de 30% e com tempo de 60 minutos houve eficiência acima de 100%.

A técnica de eletrofloculação com corrente alternada parece ser uma alternativa promissora no tratamento de efluentes oleosos da indústria do petróleo.

Os resultados do trabalho são relevantes para a preservação dos ambientes aquáticos, devido à eficiência do tratamento de águas de produção provenientes de plataformas *offshore* da indústria do petróleo. Este estudo permitirá desenvolver uma série de informações com o qual se poderá fazer uma previsão das condições experimentais de partida para o sistema de fluxo contínuo.

O tratamento da água de produção é uma questão emergente, haja visto o alto volume diário produzido. Com a utilização do processo de eletrofloculação, pode se tornar possível a reinjeção nos poços do efluente tratado, já que o grande problema dessa prática usando-se o mesmo *in natura* é a grande quantidade de partículas oleosas e partículas sólidas em suspensão, tem-se a possibilidade de, reduzir a carga orgânica e a toxicidade desse efluente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar a técnica de eletrofloculação de corrente alternada com frequência variável nas seguintes condições:

- ✓ Utilizar outros tipos de eletrodos, ex: ferro, aço, titânio;
- ✓ Estudar outros tipos de efluentes industriais;
- ✓ Determinar a quantidade de metal dissolvido no efluente;
- ✓ Variar a concentração de salinidade do efluente e avaliar seus efeitos sobre a eficiência;
- ✓ Testar outros desenhos de eletrodos, e outras configurações, como por ex: eletrodos perfurados;
- ✓ Estudar a possibilidade de reuso da água;

REFERÊNCIAS

- ADHOUM, N.; MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, v.43, n. 10, p.1281-1287, 2004.
- ALATON, I. A.; KABDASH, I.; HANBABA, D.; KUYBU, E. Electrocoagulation of a real reactive dye bath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, n.1, p.166-173, 2008.
- ANGELIS, D. F.; CORSO, C.; BIDÓIA, E. D.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R.; ROCHA FILHO, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, v. 21, n. 1, 1998.
- APHA; AWWA; WEF. *5520 D: Soxhlet Extraction Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1995.
- _____. *5530 C: Chloroform Extraction Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington, D.C. American Public Health Association, 1995.
- _____. *4500 NH3 B: Preliminary Distillation Step. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1995.
- _____. *4500 S2- F.: Iodometric Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1995.
- ASSELIN, M. et al. Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. *Journal Hazardous Materials*, n. 151, p. 446–455, 2008.
- AVSAR, Y.; KURT, U.; GONULLU, T., Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal Hazardous Materials*. v. 148, n.1/2, p. 340-345, 2007.
- BAIRD, Colin. *Química Ambiental*. 2 ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2002. 622p.
- BANDE, R. M. et al. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation, *Chemical Engineering Journal*. v. 137, n. 3, p. 503-509, 2008.
- BARBOZA, J. *Impactos ambientais do refino de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- BARROS, M. J; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.

BAYRAMOGLU, M. et al. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 37, p.117-125, 2004.

BENSADOK, K. et al. Electrocoagulation of cutting oil emulsion using aluminum plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 1, p.423-430, 2008.

CALVO, L. S. et al. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, *Environmental Program*. v. 22, p. 57–65, 2003.

CAMPOS, J.C. et al. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v. 36, p.95-104, 2002.

CAMPOS, A. L. O. et al. Produção mais limpa na indústria de petróleo: o caso da água produzida no campo de Carmópolis/SE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. Anais...Campo Grande, ABES, 2005.

CAÑIZARES, P. et al. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, n. 1/2, p. 233-240, 2007.

CARMONA, M. et al. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 1233 –1242, 2006.

CERQUEIRA, A. A.; Russo, C. ; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26. p. 659-668, 2009.

CETESB. Apresenta informações gerais sobre a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: dez. 2008.

CHEN, G., CHEN, X., YUE, P. L., Electrocoagulation and electroflotation of Restaurant Wastewater. *Journal Environmental Engineering*. v. 126, n. 9, p. 858-863, 2000.

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: set. 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 393, de 9 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 153, seção 1, p. 72-73, ago. 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: set. 2009.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. *Eletroflotação: princípios e aplicações*. São Carlos: Rima, 2004.

CUNHA, G. M. A. et al. Tratamento de águas produzidas em campos de petróleo: estudo de caso da estação de Guamaré/RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6, 2005, Campinas. Anais... Campinas, Unicamp, 2005.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. A.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, n. 1/2, p. 55-62, 2004.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solution by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 116-122, 2006.

DANESHVAR, N. et al. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 566-572, 2007.

DEN, W.; HUANG, C. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 254, n. 1/3, p. 81-89, 2005.

DERÍSIO, J. C., *Introdução ao controle de poluição ambiental*. 2 ed. São Paulo: Signus, 2000.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005. v. 1

DIMOGLIO, A. et al. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 6, n. 4, p. 288-295, 2004.

DONINI, J. C. et al. Operating cost of electrocoagulation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72, n. 6, p. 1007-1012, 1994.

DÓREA, H. et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the state of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v. 85, p. 234-238, 2007.

ECKENFELDER JUNIOR, W. WESLEY. *Industrial water pollution control*. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1989.

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

FERREIRA, L. H., *Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação*. 2006. 82f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

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

FONSECA, M. R. M. *Completamente Química: físico química*. São Paulo: FTD, 2001.

GABARDO, I. T. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. 2007. 250f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GAO, P. et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, v. 43, n. 2, p.117-123, 2005.

GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, J. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 36, p. 33-39, 2004.

GHERNAOUT, D. et al. Application of electrocoagulation in Escherichia coli culture and two surface waters. *Desalination*, v. 219, p.118–125, 2008.

GIULIETTI, M. et al. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.

GOLDER, A. K. et al. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, n. 1/3, p.134-140, 2005.

GOMES, E. A. *Tratamento combinado de água produzida de petróleo por eletrofloculação e processo fenton*. 2007. 84f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GONZALES, L. G. V. *O efeito de diferentes eletrodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos*. 2008. 116f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GONZÁLEZ, G. et al. Emulsões e borras, parte1: teoria da formação e quebra das emulsões. *Boletim Técnico PETROBRÁS*, v. 31, p. 95-103, 1988.

GÜRSSES, A.; YALÇIN, M.; DOĞANAR, C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Management*, v. 22, n. 5, p. 491-499, 2002.

HENDERSON, S. B. et al. Potencial impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea Oil Platforms. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, n. 12, p.1141-1151, 1999.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A*, v. 211, p.233-248, 2002.

HOLT, P. *Electrocoagulation unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process*. 2002. 229f. Thesis (Ph. D.) - University of Sydney, Austrália. 2002

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separation Technology*, v. 6, p. 9-17, 1996.

HU, C.Y. et al. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Research*, v. 39, n. 5, p. 895 - 901, 2005.

IBRAHIM, M. Y. et al. Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Separation Science and Technology*, v. 36, p. 3749 – 3762, 2001.

IRDEMES, S. et al. The effect of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrode. *Separation and Purification Technology*, v. 52, 218–223, 2006.

JIA GIAN, J. et al. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*, v. 36, p. 4064-4078, 2002.

JIA GIAN, J. An anodic passivation of electrocoagulator in the process of water treatment. *Water Treatment*, v. 3, p. 344-352, 1988.

KHEMIS, M. et al. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 3602-3609, 2006.

_____. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions. *Trans IChemE*, v. 83, n. 81, p. 50–57, 2005.

KIM, B. R. et al. Aerobic treatment of metal-cutting fluids wastewater. *Water Environmenta Research*, v. 64, p. 216–222, 1992.

KIM, T. H. et al. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, v. 150, p. 165-175, 2002.

KHOUI, S. et al. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Material*, v. 142, p. 58-67, 2006.

KOBYA, M. et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, n. 1-3, p. 201-211, 2006.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S. Treatment of the baker`s yeast wastewater by electrocoagulation, *Journal Hazardous. Materials*, v. 154, p. 1133 – 1140, 2008.

KUMAR, P. R. et al. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, v. 55, n. 9, 2004.

LETTERMAN, R. D.; AMIRTHARAJ, A.; O`MÉLIA, C. R. *Coagulation and flocculation*. In: *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. New York: McHill, 1999.

LIMONS, L. S. Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca salvinia sp. No tratamento de efluentes de fecularia. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2008.

LU, C., CHEN, Z ; YANG, X. Espectroscopic study of aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation. *Water Research*, v. 33, n. 15, p. 3271 - 3280, 1999.

MACEDO, J. A. B. *Introdução a química ambiental*. Belo Horizonte: Ed. CRQ-MG, 2002. 487p. (Química & Meio Ambiente & Sociedade).

MACEDO, V. A. P., Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

MAGOSSI, L. R.; BONACELLA, P. H. *A poluição das águas*. 17 ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1999. (Coleção Desafios)

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MERMA, A. G. Eletrocoagulação aplicada aos meios aquosos contendo óleo. 2008. 128f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4 ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819p.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; KOOSHAIAN, S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*, v. 74, n. 1/ 2, p. 249-257, 2007.

MOLLAH, M.Y.A. et al. *Electrocoagulation (EC): science and applications*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, p. 199-210, 2004.

MORENO-CASILLAS, H. A. et al. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation Purification Technology*. v. 56, p. 204–211, 2007.

MOUEDHEN, M. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal Hazardous Materials*, v. 150, n. 1, p. 124-135, 2008.

MURUGANANTHAN, M.; BHASKAR, G. ; PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 109, p. 37–44, 2004.

NOVIKOVA, S. P.; SHKORBATOVA, T. L.; SOKOL, E. Y. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation. *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 4, n. 4, p. 353 - 357, 1982.

OLIVEIRA, R.C.G., Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. 1995. 120f. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

OLIVEIRA, E.; SANTELLI, R.; CASELLA, R. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 545, p. 85-91, 2005.

OGUTVEREN, U. B.; GOENEN, N. ; KOPARAL, S. Removal of dye stuffs from waste water: Electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering* v. 27, n. 5, p. 1237-1247, 1992.

OSIPENKO, V. D.; POGORELYI, P. I. Electrocoagulation neutralization of Chromium Containing effluent. *Metallurgist*, v. 21, n. 9 – 10, p. 44-45, 1977.

OTENIO, M. H. et al. Avaliação de escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 508 - 513, 2008.

PEDERZOLLI, E. M. *Comparação de áreas submetidas a impacto pelo refino de petróleo (RS)*. 2006. 71f. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2006.

PEREIRA, A. F. S. *Aplicação da eletroflotação no tratamento de efluente da indústria têxtil*. 2007. 74f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

PINOTTI, A.; ZARITZKY, N. Effect of aluminium sulphate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified waste. *Waste Manage*, v. 21, p. 535 – 542, 2001.

QUEIROZ, M. S. et al. *Aplicação do processo eletrolítico ao tratamento de água de produção*. Rio de Janeiro: CENPES, 1996. v.8

RAMALHO, J.B.V.S. *Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa*. Rio de Janeiro: RPSE:DIROL:SEPET, 1992.

RAMALHO, A. M. Z. *Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em água produzida*. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

RANGEL, R. M. Modelamento da eletrocoagulação aplicada ao tratamento de águas oleosas provenientes das indústrias extrativas. 2008. 154f. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. *Tratamento de água: tecnologia atualizada.*, São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

RICORDEL, C.; DARCHEN, A.; HADJIEV, D. Electrocoagulation–electroflotation as a surface water treatment for industrial uses. *Separation and Purification Technology*, v. 74, p. 342–347, 2010.

RIO DE JANEIRO (Estado). Secretaria do Ambiente. Instituto Estadual do Ambiente. Extração em Soxhlet (metodologia INEA - MF 412): manual do meio ambiente. Rio de Janeiro: INEA, 2009. v. 2

_____. Método de arraste com gás inerte e iodometria (metodologia INEA - MF 415): manual do meio ambiente. Rio de Janeiro, INEA, 2009. v. 2.

_____. Método do Indofenol (metodologia INEA – MF 420): manual do meio ambiente. Rio de Janeiro: INEA, 2009. v. 2.

_____. Método amino antipirina (metodologia INEA – MF 428): manual do meio ambiente. Rio de Janeiro: INEA, 2009. v. 2.

RIOS, G.; PAZOS, C.; COCA, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloid Surf*, v. A 138, p. 383–389, 1998.

RODRIGUES, R. T. *Inovação tecnológica no tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas*. In: PRÊMIO JOVEM CIENTISTA: água fonte de vida, 19., 2003, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, UFRGS, 2003.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. Engenharia de reservatórios de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. Onshore testing of produced water by electroflocculation *Filtration Separation*, v.34, n. 8, 1997.

SANFAN, WANG. Studies on economic property of pretreatment process of brackish water using electrocoagulation (EC) method. *Desalination*, v. 82, p. 365 – 373, 1991.

SANTOS FILHO, F. *Tecnologia de tratamento de água para a indústria*. São Paulo: Ed. Nobel, 1973.

SANTOS, A. C. et al. Tratamento de água produzida de petróleo através da tecnologia eletroquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. Anais. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.

SANTOS, A. C. et al. Tratamento de efluentes sintéticos da indústria do petróleo utilizando o método de eletroflotação. In: PDPETRO, 4, 2007, Campinas. Anais... Campinas, ABPG 2007.

SANTOS, A. X. et al. Tratamento de emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo: universo do petróleo e gás. *Universo do Petróleo e Gás*, v. 1, n. 2, 2010.

SCHULZ, C. K. *Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de Separação por membranas*. 2005. 146f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.

SILVA, A. L. C. *Processo eletrolítico: uma alternativa para o tratamento de águas residuárias*. 2002. 60f. Monografia (Especialização em Química Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, M. G. Comportamento reológico de emulsões de água em óleo na indústria petrolífera. Itajubá, MG: Universidade Federal de Itajubá. [2002?]. 34f.
Disponível em: < http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH16/Mauricio-Gon%EA7alves-e-Silva_PRH16_UNIFEI_G.pdf. Acesso em: jul. 2010.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TOREM, M. L. et al. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. *Saneamento Ambiental*, v. 85, p. 46-51, 2002.

ÜN, Ü. T. et al. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 136-141, 2006.

VELIKAYA, L. P. ; BATURIN, A. P. Influence of ionic composition of lubricating cooling liquids on dissolution of an aluminum anode in the process of electrocoagulation. *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 5, n. 3, p. 262-264, 1983.

VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESE, E. F. S. Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2003.

VIK, E. A. et al. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, v. 18, n. 11, p. 1355-1360, 1984.

WIENDL, W. G. *Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 1998.

WIMMER, A. C. S., *Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica*. 2007. 195f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

XU, X.; XIANGFENG, Z. Treatment of refinery oily wastewater by electrocoagulation process. *Chemosphere*. v. 56, p. 889 - 894, 2004.

YANG, C. L.; MACGARRAHAN, J., Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous materials*, v. B127, p. 40 - 47, 2005.

YILMAZ, A. E. et al. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials*, v. B125, p. 160-165, 2005.

ZAROAUL, Z. et al. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 131, p. 73 - 78, 2005.

ZHANG, P. et al. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants. *Chemosphere*, v. 57, p. 1489 - 1494, 2004.

APÊNDICE - Publicações do autor

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova* (Online), v. 34, p. 59-63, 2011.

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C. Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada no tratamento de água de produção da indústria do petróleo. *Tché Química*, v. 7, p. 33-45, 2010.

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; ANDRADE, T. A. G.; MARQUES, M. R. C.; Russo, C. Gestão das águas de produção: histórico, políticas ambientais e alternativa tecnológica. *Revista UNIARA*, v. 12, p. 21-36, 2009.

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; SOUZA, Daniela Beltrão; Marques, M. R. C.; Monica Regina da Costa; RUSSO, Carlos. Tratamento eletrolítico em corrente alternada/eletrofloculação em efluente oleoso da indústria do petróleo: uma análise de suas contribuições pelo viés da complexidade. Submetido a *Revista Gaia Scientia* em 10/2010.