

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

NASIBU SAMSON SHONZA

**ANÁLISE DO PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE  
ALUMÍNIO E INVERSOR DE POLARIDADE EM FLUXO CONTÍNUO NO  
TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA**

SÃO MATEUS

2017

NASIBU SAMSON SHONZA

**ANÁLISE DO PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE  
ALUMÍNIO E INVERSOR DE POLARIDADE EM FLUXO CONTÍNUO NO  
TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA**

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

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

**Coorientador:** Prof. Rodrigo Randow de Freitas

SÃO MATEUS

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

---

Shonza, Nasibu Samson, 1984-  
S559a Análise do processo de eletrofloculação com eletrodos de alumínio e inversor de polaridade em fluxo contínuo no tratamento de água oleosa / Nasibu Samson Shonza. – 2017.  
107 f.: il.

Orientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.  
Coorientador: Rodrigo Randow de Freitas.  
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.  
1. Águas residuais - Purificação. 2. Emulsões. I. Porto, Paulo Sérgio da Silva. II. Freitas, Rodrigo Randow de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

---

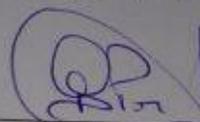
NASIBU SAMSON SHONZA

**ANÁLISE DO PROCESSO DE ELETROFLOCULAÇÃO COM  
ELETRODOS DE ALUMÍNIO E INVERSOR DE POLARIDADE EM  
FLUXO CONTÍNUO NO TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA**

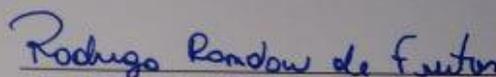
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 24 de agosto de 2017.

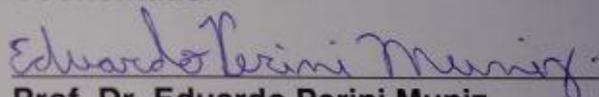
**COMISSÃO EXAMINADORA**



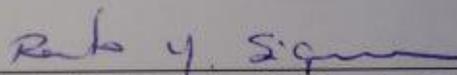
**Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador



**Prof. Dr. Rodrigo Randow de Freitas**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Coorientador



**Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz**  
Universidade Federal do Espírito Santo



**Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira**  
Instituto Federal do Espírito Santo

## DEDICATÓRIA

*Meus Pais, Hilda Sali Jengela e SamsonShonza, luz da minha vida  
Aos meus irmãos, Charles, Eunice, Maria, Angelina, Patrícia, Denis e Sara*

## EPÍGRAFE

A mudança é a lei da vida. E aqueles que olham apenas para o passado ou o presente certamente perderão o futuro.

John F. Kennedy

## **AGRADECIMENTOS**

Graças a Deus pela saúde e força durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha família pelos incentivos para continuar em frente.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto, pela sua orientação, pela sua amizade e pela sua dedicação para que eu conseguisse realizar o meu trabalho de pesquisa. Eu sinto-me honrado de ser seu orientando.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Randow de Freitas, por sua assistência como co-orientador. Sua opinião a respeito desse trabalho foram úteis para concretizar o estudo.

Ao Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz sempre liberou, de forma incondicional, o uso dos laboratórios que coordena e a utilização dos equipamentos.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rejane de Castro Santana, pela sua bondade em disponibilizar o agitador - Turrax, utilizado na preparação das emulsões investigadas neste trabalho.

Ao Jean Carlos Fiorotti, técnico de laboratório de Química Geral e Inorgânica, pelo apoio em diversas atividades experimentais; sempre disposto em auxiliar.

Ao meu amigo Renato Cesar de Souza Oliveira por todo apoio e companheirismo.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Energia-PPGEN pela contribuição do conhecimento durante esse período.

A equipe da Secretaria de Pós-Graduação-SUPGRAD não será esquecida pelo apoio acadêmico desde a inscrição no programa até a finalização deste trabalho.

A família da Maria Auxiliadora Barros e da Maria Luzia dos Santos pelo carinho e bondade durante a minha estadia aqui em São Mateus-ES.

Aos colegas, Domênico e Antônio pela colaboração nos estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (nº. Processo 190633/2014-0 - Programa PEC-PG) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A produção petrolífera dos poços é acompanhada com um efluente indesejável denominado água produzida oriunda das rochas de formação de petróleo e dos processos de recuperação. O descarte dessa água é governado pelas leis ambientais para enquadrar os critérios de descarga superficial, de reinjeção subterrânea, descarga marinha e/ou do uso benéfico, que por sua vez aumenta o custo de produção de recurso. Com isso, é fundamental encontrar um modo que possa satisfazer essas necessidades. Empregou-se assim a técnica de eletrofloculação para tratamento de efluente de água oleosa sintética em regime de fluxo contínuo em eletrofloculador de forma retangular, no qual avaliou-se os efeitos das variáveis de vazão de entrada ( $Q$ : 2 e 6 mL.s<sup>-1</sup>), densidade de corrente ( $i$ : 166,67 e 333,33 A.m<sup>-2</sup>) e a distância entre os eletrodos ( $D$ : 1 e 2 cm) em relação à variável resposta eficiência de remoção de teor de óleos e graxas (TOG) durante o processo. Como resultado observado, a máxima eficiência de remoção do TOG atingida foi 86% no maior tempo de residência ideal de 24 minutos na vazão de  $Q = 2$  mL.s<sup>-1</sup>,  $i = 333,33$  A.m<sup>-2</sup> e  $D = 1$  cm. Sendo que os resultados experimentais mostraram que o sistema estabelecido de bancada em fluxo contínuo apresenta melhor rendimento operacional a baixa vazão, a menor distância e a alta densidade de corrente, indicando que a vazão é a principal variável que rege o sistema.

**Palavras-Chave:** Eletrofloculação. Fluidos Petrolíferos. Água produzida. Tratamento de efluente. Emulsão.

## ABSTRACT

Oil production from wells is accompanied by an undesirable effluent called produced water originated from petroleum rocks formation and recovery processes. The disposal of this water is governed by environmental laws to fit the criteria for surface discharge, underground recharge, marine discharge and / or beneficial use, which in turn increases the cost of resource production. Thus, it is essential to find a way that can meet these needs. Hence, the electroflocculation technique was used to treat oily water effluent in a continuous flow regime in a rectangular electroflocculator, in which the effects of the input variables flow rate ( $Q: 2 \text{ e } 6 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ), current density ( $i = 166.67\text{- } 333.33 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) and the distance between the electrodes ( $D: 1 \text{ e } 2 \text{ cm}$ ) were evaluated in relation to the variable response efficiency of oils and grease removal (OGR) during the process. The maximum OGR efficiency reached was 86% in the higher ideal residence time of 24 minutes in the flow rate of  $Q = 2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $i = 333.33 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  and  $D = 1 \text{ cm}$ . The experimental results showed that the established system of continuous flow bench has better operational efficiency at low flow rate, smaller distance between electrodes and high current density, indicating that the flow rate is the main variable that governs the system.

**Keywords:** Electroflocculation. Petroleum fluids. Produced Water. Emulsion. Effluent treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Desenho esquemático das categorias de fluidos de petrolíferos .....	20
Figura 2.2: Aparências dos fluidos petrolíferos quanto à ordem de fluidez. ....	21
Figura 2.3: Geração de petróleo, migração e acumulação.....	21
Figura 2.4: Componentes de Petrolífero: (a) parafinas leves e (b) aromáticos .....	23
Figura 2.5: Distribuição inicial de fluidos em um reservatório de óleo.....	24
Figura 2.6: Movimento do Contato O/A ao longo de produção do petróleo.....	26
Figura 2.7: Composição química dos constituintes da água produzida.....	27
Figura 2.8: Tipos de emulsões comuns na indústria petrolífera .....	29
Figura 2.9: Esquema dos mecanismos conducentes à coalescência de uma emulsão O/A.....	32
Figura 2.10: Separação de água oleosa por flotação.....	36
Figura 2.11: Diagrama esquemático de célula de eletrofloculação de dois eletrodos. ....	43
Figura 2.12: tipos ideais de reatores químicos: (a) reator de batelada simples; (b) reator de tanque com agitação contínua (CSTR); (c) Reator em fluxo pistão (PFR).....	45
Figura 3.1: Esquema de um sistema contínuo de eletrofloculação. ....	56
Figura 4.1: Investigação da cinética de separação de emulsão .....	64
Figura 4.2: Distribuição do tamanho de gotas com tempo .....	65
Figura 4.3: Remoção do TOG em função do tempo de residência (a) $\tau=24$ min (b) $\tau=8$ min .....	67
Figura 4.4: Efeito do tempo na Condutividade em função do tempo de residência (a) $\tau=24$ min (b) $\tau=8$ min .....	68
Figura 4.5: Efeito do tempo na acidez em função do tempo de residência (a) $\tau=24$ min (b) $\tau=8$ min. ....	69
Figura 4.6: Efeito do tempo na alcalinidade em função do tempo de residência (a) $\tau=24$ min (b) $\tau=8$ min.....	70
Figura 4.7: A comparação de remoção do TOG e da DQO a tempo de residência, $\tau=24$ min (a) remoção do TOG (b) remoção da DQO .....	71

Figura 4.8: Dados estimados para eficiência de remoção do TOG. (a) $i = 166,67 \text{ A.m}^{-2}$ e $D = 1 \text{ cm}$ ; (b) $i = 333,33 \text{ A.m}^{-2}$ e $D = 1 \text{ cm}$ ; (c) $i = 166,67 \text{ A.m}^{-2}$ e $D = 2 \text{ cm}$ (d) $i = 333,33 \text{ A.m}^{-2}$ e $D = 2 \text{ cm}$ .....	73
Figura 4.9: Valores preditos pelo modelo descrito (equação 4.1) versus valores observados experimentalmente .....	76
Figura 4.10: Superfície de resposta para TOG% em função da relação $Q \times i$ .....	77
Figura 4.11: Superfície de resposta para TOG% em função da relação $D \times i$ .....	78
Figura 4.12: Gráfico da quantidade de publicações por país .....	79
Figura 4.13: Dendrograma dos artigos .....	82
Figura 4.14: A matriz SWOT .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Normas de descarga de efluentes em alguns locais e/ou países.....	33
Tabela 2.2: Recentes pesquisas principais sobre o emprego da técnica de eletrofloculação em tratamento de efluentes.....	51
Tabela 3.1: As dimensões de cada unidade que compõem o sistema de eletrofloculação para que a operação ocorra em regime de fluxo contínuo. ....	56
Tabela 3.2: Os métodos e equipamentos utilizados para quantificar as alíquotas .....	58
Tabela 3.3: Faixas experimentais e níveis para variáveis controladas.....	61
Tabela 4.1: Caracterização de água oleosa sintética .....	66
Tabela 4.2: Consumo de eletrodos em cada experimento .....	74
Tabela 4.3: A matriz de planejamento fatorial completo com valores reais de fatores com resposta em termos de eficiência do TOG .....	75
Tabela 4.4: Disponibilizados os dados dos efeitos estimados, os resultados foram obtidos utilizando-se os dados em triplicata levando-se em consideração as três interações de variáveis .....	75
Tabela 4.5: Análise de variância (ANOVA) para percentual de remoção do TOG .....	76

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Custo de energia	[US\$. kWh <sup>-1</sup> ]
Abs	Absorbância	[-]
b	Custo de material de eletrodos	[ US\$. m <sup>-3</sup> ]
C(saída)	Concentração de reagentes na saída do reator	[mg.L <sup>-1</sup> ]
C(t)	Concentração de reagentes no interior do reator	[mg.L <sup>-1</sup> ]
C <sub>eletrodo</sub>	Consumo do eletrodo	[kg.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>energia</sub>	Consumo de energia	[ kWh.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>operação</sub>	Custo de operação	[US\$.m <sup>-3</sup> ]
D	Distância entre eletrodos	[cm]
e <sup>-</sup>	Elétron	[-]
f(t)	Função de distribuição dos tempos de residência	[-]
I	Corrente elétrica	[A]
<b>m</b>	Massa de eletrodo consumido	[g]
<b>M</b>	Massa molar	[g.mol <sup>-1</sup> ]
Q	Vazão Volumétrica	[mL.s <sup>-1</sup> ]
R <sup>2</sup>	Coeficiente de correlação	[-]
t	Tempo	[min]
t <sub>m</sub>	Tempo médio de distribuição	[min]
U	Tensão elétrica aplicada	[V]
V	Volume	[m <sup>3</sup> ]
z	Número de electrons envolvidos na reação de oxidação do ânodo	[-]
i	Densidade de Corrente	[A.m <sup>-2</sup> ]
τ	Tempo de residência hidráulica ideal	[min]

## LISTA DE SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EF – Eletrofloculação

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção do Meio Ambiente)

SF – Sólidos Fixos

ST – Sólidos Totais

SV –Sólidos Voláteis

SWOT– *Strengths* (Forças), *Weaknessess* (Fraquezas), *Opportunities* (Oportunidades),  
*Threats* (Ameaças)

TOG – Teor de Óleo e Graxas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
2.1	Fluido Petrólífero	20
2.2	Composição do Petróleo	22
2.3	Água produzida	23
2.3.1	<i>Origem da água produzida</i>	24
2.3.2	<i>Componentes de água produzida</i>	26
2.4	Emulsões	27
2.4.1	<i>Estabilidade de Emulsão</i>	30
2.4.2	<i>A avaliação da estabilidade de uma emulsão</i>	30
2.4.3	<i>Desestabilização de emulsão</i>	32
2.5	Considerações regulamentares	33
2.6	Tratamentos de água produzida	34
2.6.1	<i>Tratamentos Primários</i>	34
2.6.2	<i>Tratamentos Secundários</i>	38
2.6.3	<i>Tratamento Terciário</i>	41
2.7	Tratamento de água produzida por eletrofloculação	42
2.7.1	<i>Fatores que influenciam o desempenho da eletrofloculação em regime de fluxo contínuo</i>	44
2.7.2	<i>Vantagens e desvantagens de eletrofloculação</i>	49
2.7.3	<i>Custo de operação</i>	50
2.7.4	<i>Principais pesquisas: tratamentos de efluentes por eletrofloculação</i>	51
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>53</b>
3.1	Material	53
3.1.1	<i>Procedimento para produção da água oleosa</i>	53
3.1.2	<i>Análise da estabilidade da emulsão</i>	54
3.2	Equipamento	55

3.3	Operação do eletrofloculador .....	57
3.3.1	<i>Métodos Analíticos</i> .....	58
3.3.2	<i>Planejamento Experimental</i> .....	60
3.3.3	<i>Análise Documental e Estratégica do Uso da Eletrofloculação</i> .....	61
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1	Teste preliminar para caracterização da emulsão .....	63
4.1.1	<i>Investigação da cinética de separação de emulsão</i> .....	63
4.1.2	<i>Determinação do tamanho médio da gota de óleo</i> .....	64
4.2	Caracterização da emulsão produzida .....	66
4.3	Efeito do tempo de residência .....	66
4.4	Consumo de eletrodos e energia .....	73
4.5	Avaliação dos efeitos das variáveis do processo usando estatística .....	74
4.6	Análise Documental e Estratégica do Uso da Eletrofloculação .....	78
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>
<b>APÊNDICE A.</b>	<b>ANÁLISES DO TOG E DA DQO</b> .....	<b>99</b>
<b>APÊNDICE B.</b>	<b>DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ E ALCALINIDADE</b> .....	<b>103</b>
<b>APÊNDICE C.</b>	<b>A MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup></b> .....	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O óleo bruto e gás natural são geralmente extraídos do campo petrolífero juntamente com outras substâncias indesejáveis como, por exemplo, a água produzida. Esse subproduto abrange volumes elevados de água resultante do processo padrão de extração. A produção de óleo e água produzida vai desde a proporção de um até nove barris, dependendo da idade do poço produtor. Entretanto, sabe-se que essa faixa varia entre campos reservatórios de petróleo ou regiões (GUERRA et al, 2011). A água oleosa é um dos principais poluentes emitidos em corpos d'água por indústrias.

A presença de alta concentração de óleo e graxas, em água relacionada à expansão das atividades de exploração e produção de petróleo, pode acarretar grave problema ambiental. Gay e colaboradores (GAY et al, 2012) mencionaram problemas envolvendo a presença de substâncias tóxicas existentes nesta água, as quais não apenas podem contaminar o solo, mas futuramente apresentar danos à saúde humana.

Para que a produção seja sustentável, as águas residuais devem ser descartadas, recicladas ou reutilizadas após separação. Essas águas deverão estar dentro de padrões que obedeçam às normas ambientais vigentes de cada região ou país (CERQUEIRA, 2000). Assim, a busca por melhores formas de separação e/ou tratamento de água produzida é um grande desafio; principalmente quando se desejam obter técnicas eficientes, que apresentem o menor custo-benefício e sustentabilidade (KUOKKANEN, 2013).

Diversos métodos convencionais e simples, como a separação gravitacional, centrífuga, por hidrociclone e por flotação, têm sido utilizados nas indústrias de petróleo para a remoção de óleo e graxas da água produzida (MENKITI et al, 2015). Entretanto, sabe-se que parte do óleo presente se encontra na forma dispersa ou de emulsão (KOKAI et al, 2002). Para que seja possível removê-lo da água e, assim, cumprir os critérios estabelecidos pelos órgãos ambientais, é necessário a adição de coagulantes químicos, cuja ação provoca a desestabilização (CERQUEIRA et al, 2011).

Como exposto, no cenário atual buscam-se projetos mais compactos para tratar volumes expressivos. Entre esses projetos, é possível citar a eletrofloculação (EF), que promove a desestabilização natural de efluentes por meio da eletroquímica.

Dessa forma, vem sendo indicada como alternativa quando se deseja a remoção de óleo na forma de emulsões do tipo óleo em água -O/A (NAHUI et al, 2008).

Em princípio, a eletrofloculação é regida pelos fenômenos de coagulação, floculação e flotação, devido à eletrólise da água que causa a passagem da corrente elétrica. Esse processo resulta na desestabilização do óleo emulsificado e formação de coagulantes naturais *in situ*, em consequência da oxidação do ânodo (eletrodos de sacrifício) (ZAIDI et al, 2015). O tipo de material que será empregado nos eletrodos deverá ser selecionado quanto à eficácia, fácil disponibilidade no mercado e baixo custo (ILHAN, 2008). Geralmente se utilizam-se eletrodos de ferro ou alumínio que são materiais que atendem esses requisitos.

De acordo com MOLLAH et al (2004), a eletrofloculação é uma técnica considerada versátil, compatível com ambiente, energeticamente eficiente que permite utilização de energia verde, seletiva, segura e, receptiva por automação.

O uso da técnica tem sido investigado em tratamentos de efluentes domésticos, industriais e agrícolas (HAKIZIMANA et al, 2017). Como no setor petroquímico existem preocupações com relação ao extenso volume de água produzida, há necessidade do desenvolvimento de um sistema que opere, em regime de fluxo contínuo, que proporcione a remoção de grandes quantidades de Teor de Óleo (TOG) com eficiência significativa. Entende-se que a técnica para ser considerada positiva é avaliada quanto à remoção do TOG. Entretanto, neste trabalho, as avaliações da redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da acidez, da alcalinidade e da condutividade são consideradas complementares.

## **Objetivo Geral**

Analisar a técnica de eletrofloculação em um reator, de geometria retangular, em regime contínuo para remover o óleo cru emulsionado em água com características de um efluente típico da indústria do petróleo.

## **Objetivos Específicos**

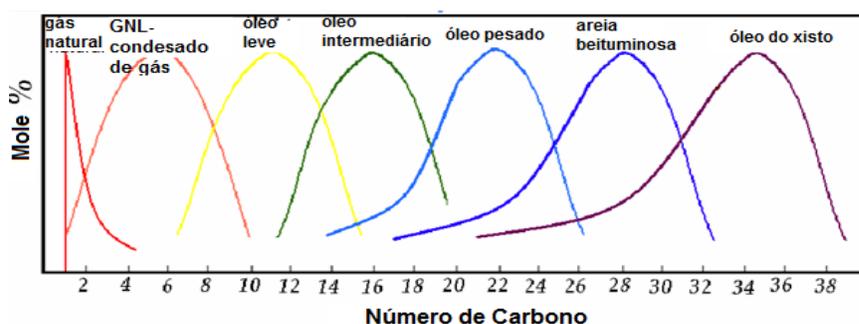
- Preparar a água oleosa e avaliar estabilidade da emulsão;
- Avaliar os efeitos das variáveis de entrada vazão volumétrica, de densidade de corrente e distância entre os eletrodos em relação à eficiência de remoção durante o processo de eletrofloculação;
- Determinar o tempo de detenção hidráulica ideal para que ocorra a separação do óleo presente no efluente por meio da eletrofloculação: análise do tempo ótimo de remoção;
- Verificar por meio de dados experimentais se o processo de separação atinge os limites de descarte de poluentes impostos por órgãos ambientais;
- Elaborar um diagnóstico quanto aos pontos positivos e negativos em relação a fatores internos e externos quanto ao sistema projetado de eletrofloculação: análise SWOT.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo discute-se o tratamento de água produzida, cuja formação está associada à produção de petróleo e gás em campos petrolíferos. Nesta seção o destaque fica a cerca da formação de água produzida e sua composição; os tipos de emulsão, formados a partir do contato vigoroso entre óleo e água, e a avaliação de sua estabilidade. Também serão apresentados o uso de reatores do tipo eletrofloculador e as principais pesquisas que envolvem a técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes oleosos.

### 2.1 Fluido Petrólífero

A importância em compreender a formação e a produção de petróleo está associada à geração de água produzida. O termo fluido petrolífero representa algo que contém ou produz petróleo. De acordo com MANSOORI (2009), esse termo agrega um conjunto de fluidos de gás e óleo, no qual é possível observar categorias e aparências de fluidos petrolíferos. Na Figura 2.1 é possível verificar as distribuições dos hidrocarbonetos em relação ao peso molecular de acordo com o número de carbono, bem como sua diversidade. Porém, existem tendências em comum em relação aos seus comportamentos de fase.



**Figura 2.1:** Desenho esquemático das categorias de fluidos de petrolíferos

*Fonte:* Adaptada de MANSOORI (2009).

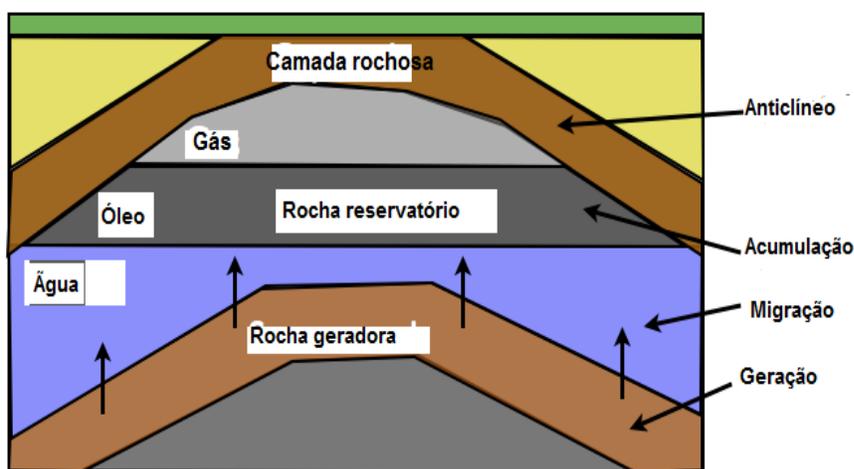
É possível observar na Figura 2.2 uma esquematização quanto às aparências dos fluidos, da esquerda para a direita. Observa-se nos sete fluidos petrolíferos, que incluem gás natural, condensado quase-crítico (gás liquefeito de petróleo, GLP), óleo leve, óleo intermediário, óleo pesado, areia betuminosa e óleo do xisto, comportamentos distintos quanto à sua fluidez (MONSOORI, 2009).



**Figura 2.2:** Aparências dos fluidos petrolíferos quanto à ordem de fluidez.

**Fonte:** Adaptada de MANSOORI (2009)

Na Figura 2.3 é possível observar um desenho esquemático da formação de hidrocarbonetos, nas rochas reservatórios. O petróleo é encontrado nas formações subterrâneas (em reservatórios), no qual são acumulados óleo, gás e água. Tais formações são classificadas como reservatórios de óleo, de gás e/ou de água em função da proporção de exploração dos fluidos (SELLEY, 1998).



**Figura 2.3:** Geração de petróleo, migração e acumulação

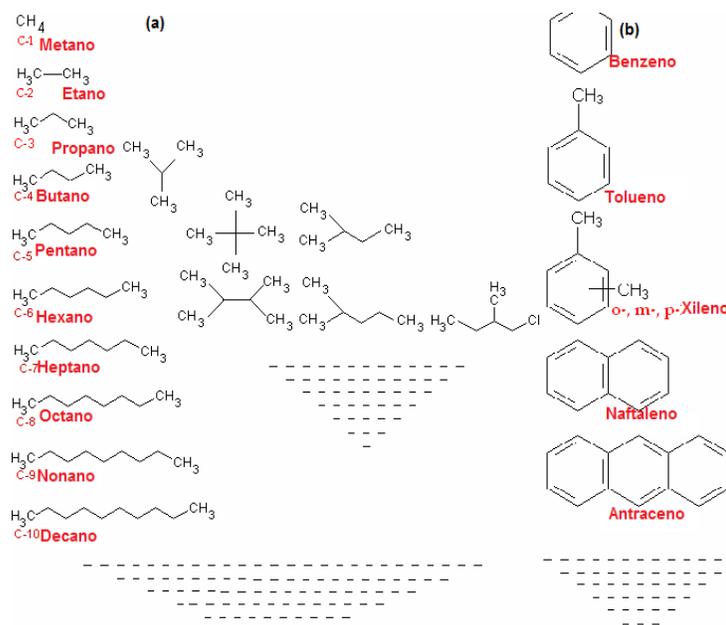
**Fonte:** Adaptada de SELLEY (1998).

## 2.2 Composição do Petróleo

Em estado cru, a composição química do petróleo varia amplamente. O conhecimento dessa ampla composição favorece, de forma antecipada, a previsão de quais impurezas deverão ser removidas. Os principais elementos de um petróleo cru são: carbono (83-87%), hidrogênio (10-14%), nitrogênio (0,1-2%), enxofre (0,05-6%), oxigênio (0,1-1,5%) e traços de metais que compreende uma pequena porcentagem da composição de petróleo (VISWANATHAN, 2016). Os hidrocarbonetos podem variar amplamente, concedendo ao petróleo bruto uma personalidade distinta conforme a região geográfica explorada. Os hidrocarbonetos que estão presentes no petróleo em termos percentuais são: as parafinas (15-60%), os naftenos (30-60%), os aromáticos (3-30%) e os asfálticos (THOMAS, 2001).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo, de acordo com a sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafínicos) apresentam átomos de carbono que são unidos por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio. Eles são constituídos de cadeias lineares parafínicos normais, podendo ser ramificados (iso-parafínicos) ou cíclicos (naftênicos). Os hidrocarbonetos insaturados (olefinas) apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos (arenos) apresentam um anel de benzeno em sua estrutura (THOMAS, 2004).

Segundo MANSOORI (2009), os hidrocarbonetos que estão mais predominantemente presentes em fluidos de petróleo leve (sistemas de gás natural, condensado de gás, fluido petrolífero leve e, petróleo intermediário) são as parafinas (também conhecidas como alcanos) e os naftenos como estão ilustrados na Figura 2-4(a). Se as propriedades físicas dos fluidos de petróleo forem adotadas como referência, em relação às do gás natural ou do óleo de xisto, o seu conteúdo de alcanos diminui, enquanto suas viscosidades e massas específicas aumentam. Para fins de comparação, observa-se na Figura 2.4(b) o outro grupo de hidrocarbonetos (aromáticos) presentes no líquido de petróleo.



**Figura 2.4:**Componentes de Petrolífero: (a) parafinas leves e (b) aromáticos

*Fonte: Adaptada de MANSOORI (2009)*

## 2.3 Água produzida

Devido ao interesse em desenvolvimento estratégico quanto à prevenção de contaminação de corpos d'água, a água produzida foi escolhida como material de estudo. Busca-se, a seguir, apresentar um breve histórico.

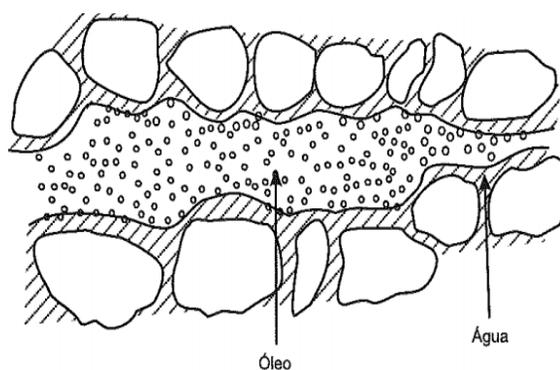
Embora a significância de óleo e gás natural na civilização moderna seja conhecida, as atividades de produção destes recursos geram grandes quantidades de efluentes líquidos. A água produzida, como são denominados esse efluente, contém vários componentes orgânicos e inorgânicos, os quais a maioria provém de componentes de fluido petrolífero. Por isso, a disposição sem tratamento prévio dessa água contaminada pode poluir águas superficiais, subterrâneas e do solo (FAKHR'UL-RAZ et al, 2009).

A água produzida e outros produtos indesejáveis são conduzidos junto com o petróleo durante os processos de extração. Nas atividades de exploração e produção de petróleo a água produzida gerada pode alcançar índices de até 98 % de todos os

poluentes gerados (KUNERT, 2007). Tal proporção pode ser atingida à medida que o campo de petróleo amadurece.

### 2.3.1 Origem da água produzida

As rochas, nas formações superficiais, são naturalmente permeadas por diferentes fluidos subterrâneos, tais como fluidos de petróleo (fluidos de hidrocarbonetos) e água salgada. No reservatório original, os fluidos naturais encontram-se em equilíbrio químico nos poros na matriz mineral (ROSENBLUM et al, 2017). A água presente no reservatório, sendo em grande parte de origem sedimentar, encontra-se aprisionada em seus poros. Na Figura 2.5 verifica-se o desenho esquemático de um reservatório original.



**Figura 2.5:** Distribuição inicial de fluidos em um reservatório de óleo

**Fonte:** Adotada de THOMAS et al (2001)

No esquema é demonstrado como ocorre a distribuição dos fluidos (água e óleo) no reservatório. Entretanto, a água pode mover-se ou migrar-se de acordo com as pressões hidráulicas induzidas por processos geológicos, nos quais também atuam na formação dos reservatórios (THOMAS, 2001).

Em reservatórios de hidrocarbonetos, uma parte da água é deslocada pelos hidrocarbonetos, porém outra ainda permanece. Se a origem da rocha for de mar ou oceano, então esta rocha será salina. Por outro lado, rochas depositadas em lagos, rios

ou estuários possuem água mais doce. Como já mencionado, a água se encontra em equilíbrio químico com a sua fase mineral, mas depois da invasão do petróleo e gás, um novo equilíbrio é alcançado com aquelas fases (SELLEY, 1998).

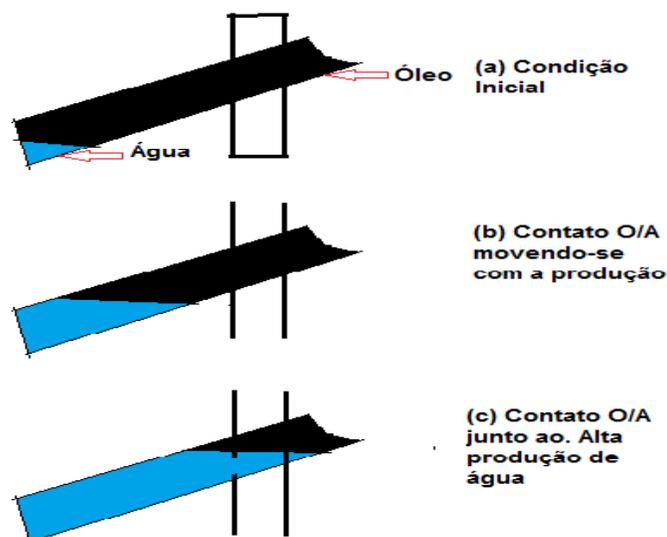
A água, que é reconhecida como um excelente solvente, pode dissolver muitas fases que estiver em contato. Os hidrocarbonetos com baixa densidade migram para certos locais, deslocando parte da água salgada de formação. Por fim, o reservatório absorve a água salgada e os hidrocarbonetos (óleo e gás). É possível classificar as três fontes de água salgada como:

- Fluxo acima ou abaixo da zona de hidrocarboneto;
- Fluxo dentro da zona de hidrocarboneto; e
- Fluxo a partir da injeção de água para melhorar a recuperação (recuperação secundária).

A primeira e a segunda são categorias denominadas de água de formação. Enquanto a última representa a água adicionada em reservatório na injeção, para sustentar a pressão, a fim de atingir grandes níveis de recuperação. Como a rocha reservatória é conectada à superfície por meio de poços, a água é introduzida nos poços durante a produção de petróleo e gás. Entretanto, sabe-se que essa pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois da separação (COLLINS, 1975).

Como uma tentativa de diminuir a quantidade de água produzida, os poços são perfurados conforme estudos sobre as estruturas geológicas, de modo que a quantidade de água produzida seja pequena (SANTOS, 2006). Porém, devido à produção, pode ocorrer o movimento do contato óleo/água (O/A) inicialmente existente na rocha reservatório. A Figura 2.6 permite entender por meio de um desenho esquemático o modo como a água começa a atingir os poços produtores.

Tanto as águas de formação quanto a água injetada são produzidas juntas com hidrocarbonetos. Na superfície, os hidrocarbonetos são separados desse fluido, que por sua vez é tratado antes de descarte ou reutilizado.



**Figura 2.6:** Movimento do Contato O/A ao longo de produção do petróleo

*Fonte: Adaptada de SANTOS (2006).*

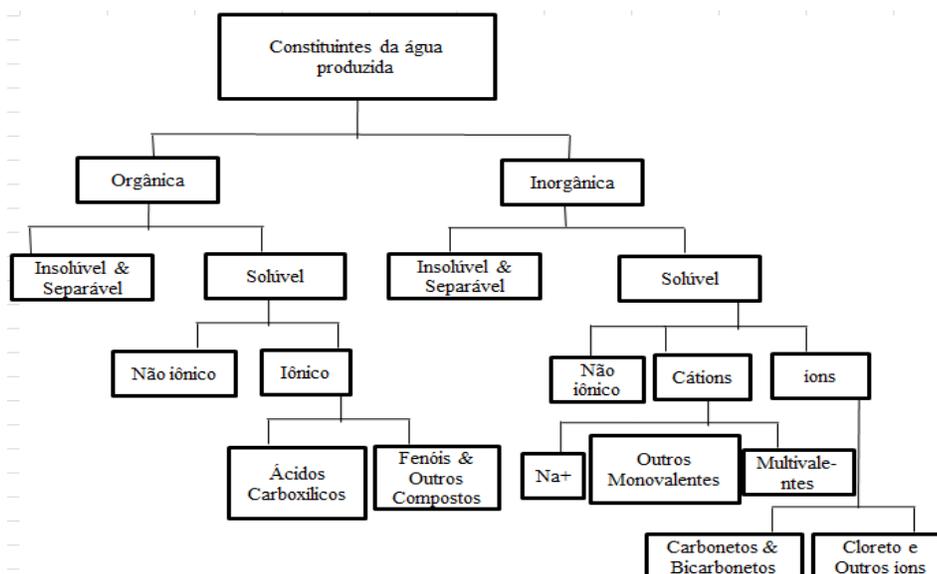
### 2.3.2 Componentes de água produzida

A água produzida apresenta variada composição devido às características de formação, de composição de hidrocarbonetos e das atividades envolvidas pelas produtoras como desenvolvimento e manutenção do poço (FAKHARIAN et al, 2017).

De acordo com HAYES e ARTHUR (2004), os constituintes de água produzida são divididos em compostos orgânicos e inorgânicos. Compostos orgânicos são separáveis através de técnicas gravimétricas, por remoção de óleo como é o caso de óleos e graxas ou são solúveis, requerendo processos mais sofisticados para sua retirada. Os orgânicos solúveis são divididos em compostos que são dissociáveis em íons (nesses incluem os ácidos carboxílicos) e os não dissociáveis em íons (como os óleos solúveis não iônicos). Em geral a maioria das águas produzidas apresentam faixas de valores de pH entre 6 a 8. Na Figura 2.7 verifica-se um fluxograma que menciona os constituintes da água oleosa e suas subdivisões.

No entanto, juntamente com todos os constituintes mencionados, existem também metais pesados dissolvidos em água, nas formações. Além disso, produtos químicos que água injetada poderia ter recebido durante o processamento e tratamento

do petróleo na superfície (SILVA, 2000). Dentre os constituintes da água produzida, óleos e graxas são constituintes que recebem maior atenção nas atividades de extração de petróleo tanto *onshore* quanto *offshore*.



**Figura 2.7:** Composição química dos constituintes da água produzida

**Fonte:** Adaptada de HAYES e ARTHUR (2004).

A composição desse efluente é qualitativamente semelhante à produção de óleo ou gás, agrupado como óleo dissolvido, óleo disperso, minerais dissolvidos de formação, compostos químicos de produção, sólidos de produção e gases dissolvidos. Geralmente, o volume de água produzida dos campos de gás natural é menor do que dos campos de óleo (FAKHURU'L-RAZ et al, 2009).

## 2.4 Emulsões

A emulsão é caracterizada como uma mistura mútua de dois líquidos imiscíveis. Nessa mistura, um líquido é disperso (fase interna) em outro (fase contínua ou fase externa) na forma de pequenas gotas. Essa emulsão é estabilizada pelo um agente emulsificante. Os aspectos importantes das emulsões são: tipos de emulsões,

suas formações, a estabilização, a desestabilização e o tratamento. Todos os aspectos citados são bem descritos pelos VAUGHANRICE; DENNIS (1990) e WONG; LIM DOL (2015). O tamanho das gotas de líquido dispersas em uma emulsão, que sejam do tipo mais comum (também chamada como macroemulsão), encontram-se geralmente entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro (SHAW,1992).

Na área do petróleo, parte do óleo presente na água de produção encontra-se na forma de emulsão. Isso se deve as partículas sólidas finamente divididas oriundas da perfuração dos poços, bem como outros produtos químicos adicionados durante o processo de produção (CERQUEIRA; MARQUES, 2011). Neste caso, os diâmetros médios das gotas encontram-se abaixo de 50  $\mu\text{m}$ , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais.

As partículas sólidas, minúsculas, podem estabilizar emulsões porque quando adsorvidas na superfície das gotas, cria uma barreira física, que dificulta a coalescência. Partículas com hidrofobicidade intermediária são ideais, pois são molháveis, tanto pela fase dispersa como pela fase contínua das emulsões. Recentemente, CHOONG et al (2015) classificaram gotas de óleos emulsionados em água pelo tamanho de suas gotas. A classificação obtida foi: óleo livre (tamanho de gotas  $>150 \mu\text{m}$ ), óleo disperso (tamanho de gotas entre 20 e 150  $\mu\text{m}$ ) ou óleo emulsionado (tamanho de gotas  $< 20 \mu\text{m}$ ).

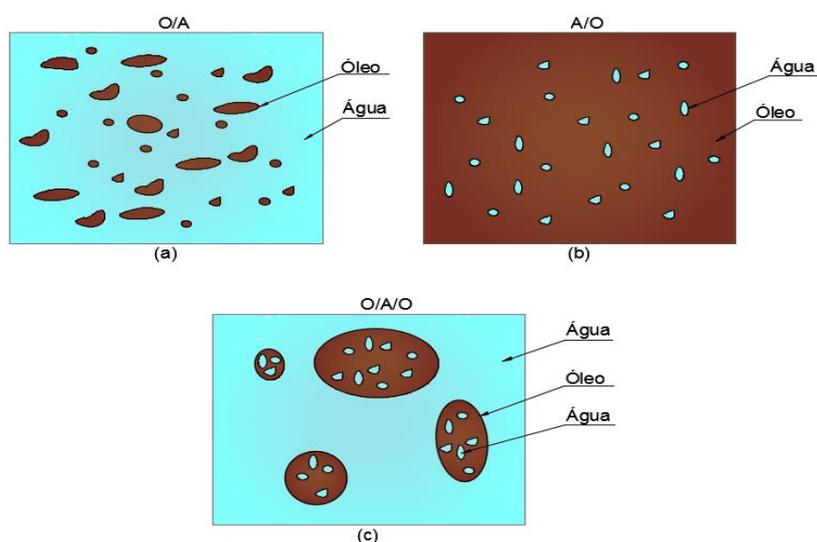
As emulsões com diâmetro de gotas muito pequenas, que variam cerca de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ , são denominadas microemulsões. A formação desse tipo de emulsão ou criação envolve a condição em que a tensão interfacial das gotas tende a zero, bem como o uso de co-surfactante, com a quantidade de emulsificante mais do que em emulsões comuns. Mesmo assim, esse tipo de emulsão é além do âmbito deste trabalho.

As emulsões podem ser encontradas em todas as fases que compõem a produção de petróleo: dentro dos reservatórios, nas colunas e topo dos poços, na separação primária do petróleo, em transporte através das tubulações, na estocagem, no processamento do petróleo, etc (LANGEVIN et al, 2004).

Na prática é inevitável obter óleo emulsionado em água produzida. Isto se deve ao fato que, durante o percurso do reservatório até a superfície, o óleo e a água

formam emulsões. Essas, por sua vez, apresentam maior ou menor estabilidade em função, principalmente, do regime de fluxo e da presença de agentes tensoativos (asfaltenos, resinas, argilas, sílica, sais metálicos, etc.), os quais impedem a coalescência das gotas (ABDEL-AAL et al, 2003).

Os tipos de emulsões mais comuns encontrados na indústria do petróleo são: água dispersa em óleo (A/O), óleo disperso em água (O/A) e as emulsões múltiplas do tipo água dispersa em óleo que está disperso em água (A/O/A) ou óleo em água em óleo (O/A/O). Os tipos mencionados podem ser notados no desenho esquemático da Figura 2.8 (ABDEL-RAOUF, 2012).



**Figura 2.8:** Tipos de emulsões comuns na indústria petrolífera

*Fonte:* Adotada de ABDEL-RAOUF et al, (2012) e KANG et al (2012)

O emulsificante tende a insolubilidade em qualquer fase líquida. Também apresentam uma atração para ambas as fases, mas sempre se concentra na interface. Na produção de petróleo, os emulsificantes são materiais que podem ser encontrados no óleo cru ou podem ser adicionados como no caso dos sulfonatos. A inclusão desses materiais tende a aumentar, ainda, a estabilização com maior grau. Devido ao seu caráter anfílico, os emulsificantes apresentam uma estrutura na qual uma parte é hidrofílica (solúvel em água) e outra lipofílica (solúvel em lipídios e não em água) (WONG et al, 2015; DELAWARE, 1992).

### 2.4.1 Estabilidade de Emulsão

A propriedade física considerada mais importante de uma emulsão é provavelmente a sua estabilidade. Isto é referência de fenômenos tais como; *creaming* (ou sedimentação), coalescência, coagulação e quebra de emulsão devido à coalescência. Segundo ABDEL-AAL, et al (2003), uma emulsão estável é aquela que ocorrerá separação em suas duas fases dentro de um período de tempo razoável, que pode variar de minutos a anos dependendo da emulsão em questão. Quando for necessário adicionar agentes emulsificantes a uma emulsão, esses, por sua vez, têm por finalidade aumentar a estabilidade dessa emulsão.

Já a coalescência é o resultado da diferença de densidade das duas fases. Isso não necessariamente pode ser acompanhada pela coagulação das gotas, porém facilita o processo. Entretanto, a colisão das gotas conduz à coalescência, que tende a formar uma gota maior. Por fim, a fase dispersa pode tornar-se contínua, e separada do meio disperso por uma única interface. O tempo de separação por coalescência varia de segundos a anos dependendo da formulação de emulsão e condições de produção (SHAW, 1992). Geralmente, existem três condições necessárias para formar as emulsões estáveis (ABDEL-AAL et al, 2003):

- Dois líquidos imiscíveis (neste caso, óleo e água)
- Deve existir uma dispersão mecânica do óleo na água e vice-versa, com pequenas gotas de uma fase no interior da outra,
- A presença de um agente químico no meio que seja capaz de estabilizar as gotas de uma fase no interior da outra fase, impedindo a sua coalescência.

### 2.4.2 A avaliação da estabilidade de uma emulsão

A estabilidade de emulsão representa a medida da resistência das gotas dispersas no meio à floculação e coalescimento. Pode-se avaliar a estabilidade, simplesmente, pela observação da mudança de aparência da emulsão com o tempo.

No caso de emulsão do tipo O/A, à medida que a emulsão se tornar mais instável, as duas fases irão começar a separar-se formando uma camada de óleo em cima da água (CHING, 2015).

No entanto, pode levar um longo tempo para que mudanças perceptíveis sejam observadas. Desse modo, a observação da variação da distribuição do tamanho de gotas com tempo pode ser utilizada como alternativa. Uma emulsão com um pequeno diâmetro médio e com uma distribuição de tamanho estreita revela uma situação de alta estabilidade. Por outro lado, à medida que uma emulsão se torna mais instável com tempo, o diâmetro médio e a distribuição de tamanho irão aumentar (ADEYEMI; SULAIMON, 2015). A estabilidade de emulsão é também avaliada pela medição de propriedades elétrica e mecânica do filme interfacial, devido ao fato que a estabilidade da emulsão é função dessas propriedades. Se os aspectos mecânicos do filme interfacial, pela ação do agente emulsificante, forem os principais responsáveis pela estabilidade da emulsão, então a reometria interfacial deve ser medida; se por outro lado a emulsão deve sua estabilidade principalmente à repulsão eletrostática, então suas propriedades elétricas devem ser medidas (HORDER, 1977).

A medição da reometria interfacial inclui medição de viscosidade interfacial, tensão interfacial e coeficientes de dispersão (SHERMAN, 1953). A resistência de filme a uma tensão aplicada pode ser medida como outra forma de determinação da estabilidade mecânica da emulsão.

A avaliação da estabilidade elétrica de emulsão é realizada pela medição de potencial zeta,  $\zeta$ , em uma técnica eletroforética. Nesse método, uma determinada tensão de corrente contínua é aplicada através de uma amostra da emulsão, provocando a migração das gotas carregadas no sentido do eletrodo de carga oposta em que a mobilidade eletroforética de uma gota depende da amplitude da densidade de carga na superfície da gota. Os potenciais Zeta são estimados a partir da velocidade de uma gota usando a Equação 2.1 de Helmholtz-Smoluchouski.

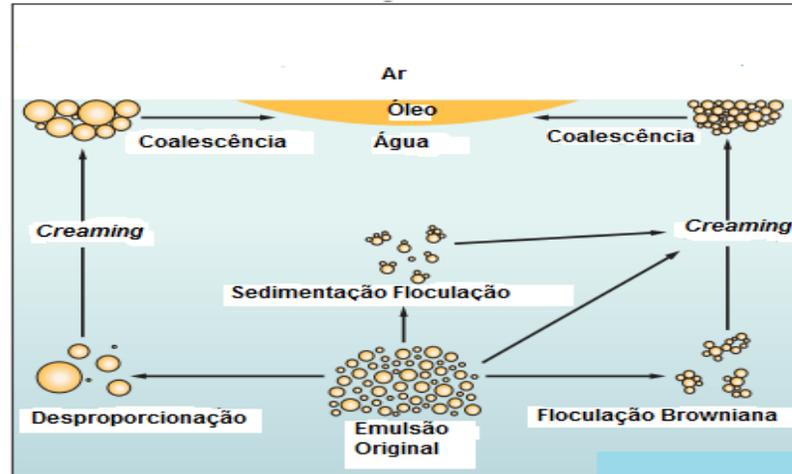
$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon E} \quad (2.1)$$

Em que:  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\eta$  é a viscosidade,  $v$  é a velocidade,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio contínuo e,  $E$  é a tensão aplicada.

### 2.4.3 Desestabilização de emulsão

A emulsão pode ser quebrada por diferentes processos. Na Figura 2.9 é possível notar uma esquematização que diferencia cada um dos fenômenos de quebra em um efluente oleoso. SHAW (1975) descreveu com sucesso quatro fenômenos importantes para desestabilização da emulsão. Tais mecanismos são (1) coagulação (2) floculação (3) *creaming* (4) coalescência.

A coagulação envolve a adição de um eletrólito inorgânico, cuja ação provoca a diminuição da espessura da camada. Isso causa redução das forças repulsivas entre partículas permitindo, assim, a aproximação das partículas. Logo a força de atração de Van de Waals irá dominar. Já que o fenômeno de floculação ocorre pela aglomeração das partículas mediante adição de floculantes ou causada por um processo de agitação mecânica, um floculante reduz o efeito de repulsão quando a espessura da camada difusa for maior.



**Figura 2.9:** Esquema dos mecanismos conducentes à coalescência de uma emulsão O/A

**Fonte:** TO, SCHEMATIC OF MECHANISMS LEADING, (2011).

*Creaming* representa o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua em função da diferença de densidade entre as duas fases. Isso não necessariamente ocorre após a coagulação e/ou floculação das gotas. A coalescência é a formação de grandes gotas depois que duas ou mais gotas se unem devido à

redução da força repulsiva existente entre elas. Este fenômeno conduz à formação de uma fase contínua separada do meio dispersante (água).

## 2.5 Considerações regulamentares

Devido ao aumento de produção dos efluentes oleosos na produção de petróleo, os órgãos governamentais impõem leis vigentes para guiar a destinação desses poluentes de modo que não haja contaminação das águas utilizadas pelo ser humano e danos à vida dos ecossistemas em geral (HAYES; ARTHUR, 2004).

**Tabela 2.1:** Normas de descarga de efluentes em alguns locais e/ou países

País/Região	Parâmetro	Limite Máximo		Referências
		Terreno ( <i>onshore</i> )	Mar ( <i>offshore</i> )	
Brasil	TOG	20 mg.L <sup>-1</sup>	29 mg.L <sup>-1</sup> média mensal e 42 mg.L <sup>-1</sup> diária.	CONAMA nº 357/2007
EUA	TOG	20 mg.L <sup>-1</sup>	29 mg.L <sup>-1</sup> média mensal e 42 mg.L <sup>-1</sup> diária	EPA-1664 <sup>a</sup>
Austrália	TOG		30 mg.L <sup>-1</sup> média diária e 50 mg.L <sup>-1</sup> instantânea	NEFF (2002)
China	TOG	10 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup> média mensal	TELLEZ et al (2002)
Atlântico-Nordeste	TOG		40 mg.L <sup>-1</sup> média anual	FAKHURU'L-RAZI et al, (2009)

Como visto anteriormente, os efluentes são compostos por diversas substâncias orgânicas e inorgânicas. A concentração desses poluentes nos efluentes é função das perdas no processo de produção ou pelo consumo de água. É possível identificar na Tabela 2.1 determinados parâmetros importantes e suas respectivas faixas de concentração que estejam dentro dos padrões aceitáveis quanto ao descarte, seja *onshore* ou *offshore*. Nessa tabela é possível observar os limites máximos dos valores das concentrações de óleo que variam de um para outro país

## 2.6 Tratamentos de água produzida

Os métodos de tratamento utilizados em águas oleosas variam muito dependendo das características do efluente e do objetivo de tratamento. Esses tratamentos podem ser de natureza física, química, físico-química, biológica, elétrica, mecânica. Também, podem ser empregados de forma simples ou combinada. Para o MAGDICH (1988), um efluente pode ser submetido em pelo menos um entre os três níveis de tratamento. O tratamento primário visa a remoção de óleo livre, óleo mecanicamente disperso e sólidos facilmente sedimentáveis. O óleo emulsificado é submetido ao tratamento secundário, enquanto que o efluente é submetido ao tratamento terciário para remover baixas concentrações de óleo solúvel ou finamente disperso. Esse último tratamento é realizado quando se deseja um efluente extremamente limpo. Esta seção apresenta uma breve descrição das diversas técnicas empregadas para tratamento de efluentes oleosos.

### 2.6.1 Tratamentos Primários

#### a) *Separação gravimétrica*

A separação gravitacional é uma técnica comumente utilizada principalmente para remoção de óleo livre e sólidos em suspensão do efluente. Isto se deve ao emprego de diferenças de densidades, em que uma pequena quantidade de óleo disperso pode ser removida. O tamanho dos flocos ou partículas de óleo, que podem ser removidas por separação gravimétrica, é determinado por tempo e a velocidade de ascensão calculada a partir da Lei de Stokes (Equação 2.2):

$$V_r = \frac{d^2 g (\rho_a - \rho_p)}{18\mu} \quad (2.2)$$

Em que:  $V_r$  é velocidade de ascensão,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $d$  é o diâmetro do floco ou partícula,  $\rho_a$  e  $\rho_p$  são as densidades da água e da partícula e/ou do óleo respectivamente; e  $\mu$  é a viscosidade de água.

Os flocos e as partículas se deslocam até a superfície da água que podem ser removidos por escumação, enquanto que os sólidos precipitáveis sedimentam. Esta técnica é mais eficiente na remoção de flocos com diâmetros maiores que 150  $\mu\text{m}$ . A efetividade depende, entretanto, do projeto hidráulico e do tempo de retenção empregado (SILVA, 2008).

As vantagens dos separadores gravimétricos é que eles são econômicos e relativamente simples de operar. Por outro lado, são limitados quanto à remoção de óleo solúvel e emulsificado (SANTOS et al., 2007; SILVA, 2008).

## **b) Centrifugação**

Assim como separação gravimétrica, a centrifugação utiliza a diferença de densidades de óleo e água. A separação óleo-água é alcançada o efluente é submetido ao movimento em uma trajetória circular, impondo uma força centrífuga. Normalmente, essa força é muito maior do que a força gravimétrica podendo chegar a 6000g. Tal condição faz com o que as centrífugas sejam mais efetivas do que os separadores gravimétricos. O princípio de funcionamento das centrífugas é que as fases mais densas se movem para o exterior enquanto que as menos densas permanecem próximas ao eixo de rotação (GRADY et al., 2003).

As centrífugas são mais efetivas na remoção de sólidos contidos no óleo e óleo livre presente na água. Dependendo da projeção da força centrífuga, eles podem ser removidos separados ou simultaneamente. Em muitas centrífugas, alimentação (entrada) do efluente acontece pelo fundo do equipamento, enquanto que a saída é no topo. Após atingir o tempo de residência suficiente para separação adequada, os sólidos são removidos pelas paredes da unidade e óleo move-se no centro no sentido oposto do fluxo da água.

Com esses separadores centrífugos, a concentração de óleo pode variar de 50 a 70  $\text{mg.L}^{-1}$ . Os custos associados dependem, essencialmente, da vazão volumétrica que se pretende tratar. Ou seja, ele se torna elevado quando se deseja tratar grandes volumes de efluentes.

### c) **Flotação**

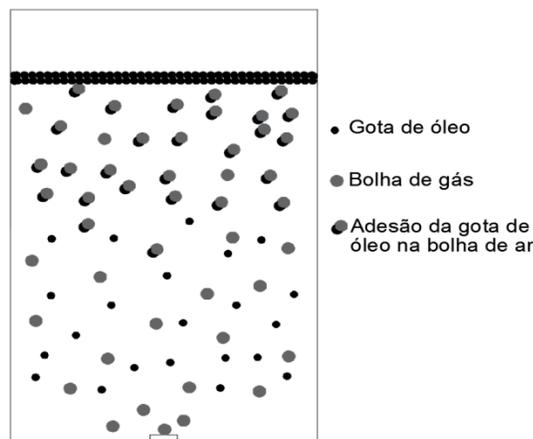
O processo de flotação foi primeiramente empregado para beneficiamento de minerais. Também, tem sido utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais.

Neste tipo de equipamento de separação de água oleosa, introduz-se um gás (normalmente o ar) no fundo do tanque de flotação, formando pequenas bolhas que ficam dispersas na emulsão. À medida que as bolhas ascendem, carrega consigo gotas de óleo à superfície. Esse processo faz com que se acumulam e, em seguida, são retiradas para fora da unidade.

Na indústria de petróleo, as técnicas de flotação são utilizadas para tratar efluentes que sofrem separação gravimétrica, a fim de reduzir teores de óleo e de sólidos em suspensão a menores níveis. Elas usam os mesmos princípios que a separação gravimétrica, mas são mais efetivas em separação óleo disperso e sólidos molhados por óleo que apresentam densidade mais próximas àquela da água.

Segundo SANTOS et al (2007), o processo de flotação consiste basicamente de quatro etapas como mostrado na Figura 2.10. As etapas são

- Geração de bolhas na água produzida;
- Ocorrência de contato entre bolhas de gás e as gotas de óleo;
- Adesão das gotas de óleo nas bolhas de gás;
- Ascensão da combinação de bolhas com óleo à superfície (SANTOS et al., 2007).



**Figura 2.10:** Separação de água oleosa por flotação

Fonte: Adotada de SANTOS et al (2007)

Os dois métodos de flotação mais utilizados são flotação por gás/ar dissolvido (FGD) e flotação por gás/ar induzido (FGI). Na FGD, uma porção de efluente é saturada por gás, normalmente ar, sob pressão e quando a pressão é reduzida/aliviada bolhas são formadas. Enquanto na FGI, as bolhas são geradas por agitação mecânica combinada com injeção de ar ou gás por borbulhamento através de meio poroso (MAIA e BEZERRA, 1981).

Os coagulantes podem ser adicionados para aumentar a eficiência da remoção de gotas pequenas como daquela em óleo emulsionado, mas estes apresentam a desvantagem pela produção de uma lama química que precisa ser eliminada. Para bom aproveitamento de separação por flotação é necessário remover o óleo livre e sólidos sedimentáveis antes da flotação.

Segundo RYAN (1986), efluentes podem ser clarificados por flotação com alta qualidade com teores baixos de óleo de até 1 a 20 mg.L<sup>-1</sup>. Em geral, os processos de flotação são capazes de manejar elevados teores de sólidos em suspensão, mas eles não conseguem remover óleo solúvel ou emulsificado, a menos que seja empregada uma técnica de quebra de emulsão.

#### **d) Coalescimento**

Coalescedores causam finasgotas de óleo a crescer em maiores gotas que são mais facilmente removíveis por métodos gravimétricos. A coalescência é atingida pela aglomeração de gotas de óleo e a redução de suas energias superficiais, devido às gotas tendo contato físico forçado. O funcionamento de coalescedores depende de variabilidade de diferentes mecanismos físicos e químicos.

Coalescimento é utilizado primariamente para separação de óleo livre e mecanicamente disperso na água, sendo que as gotas de óleo quimicamente emulsificadas são normalmente muito estáveis para serem separadas pela esta técnica. Entre os conhecidos três tipos de coalescedores estão: o meio fibroso, o meio aberto e coalescedores de placas.

Nos experimentos coalescência/filtragem, remoções percentuais de óleo e sólidos suspensos foram observadas tão alto quanto 97 e 91 %, respectivamente (MULTON 2001). As vantagens desta técnica consistem em alta remoção, baixo custo inicial e de operação e fácil utilização. Por outro lado, tem desvantagem de ser um processo lento de remoção do óleo (WAHI, et al.; 2013).

## **2.6.2 Tratamentos Secundários**

Este nível de tratamento está referindo-se ao tratamento de águas oleosas quimicamente emulsionadas. Emulsão são difíceis de tratar em virtude de barreiras elétricas e mecânicas que impedem a aglomeração das gotas de óleo. Convencionalmente, uma emulsão tem sido tratada pela desestabilização (ou quebra de emulsão). Quebrar uma emulsão, basta neutralizar forças elétricas repulsivas sobre gotas de óleo e/ou desativar o efeito de emulsificante. Diversas técnicas descritas a seguir são utilizadas para quebrar emulsão.

### **a) *Tratamento químico***

Este método é amplamente utilizado para tratamento de efluente por desestabilização e floculação. Nesta forma de tratamento adiciona-se ácido-alumínio ou polímero-alumínio. No primeiro caso (adição de ácido-alumínio) adiciona-se, normalmente, ácido sulfúrico em água oleosa, cujo efeito é reduzir o pH do meio para o valor entre 2 e 4. Isso por sua vez, provoca a desestabilização da maioria das gotas de óleo, sendo que o óleo livre é removido por escumação. O sulfato de alumínio é adicionado como coagulante, juntamente com óxido de cálcio (cal) ou hidróxido de sódio (soda cáustica) para elevar o pH do meio a partir do intervalo neutro. Assim, estimula-se a hidrólise de alumínio e a formação de um precipitado de hidróxido de alumínio insolúvel. Tais subprodutos aprisionam o óleo residual que, posteriormente, é removido por flotação por gás ou pelo método de separação gravimétrica. Apesar deste processo funcionar

bem, apresenta certas desvantagens como: exigência de grandes quantidades de ácido para baixar pH de alta alcalinidade da água produzida em valor abaixo de 4; o ajuste de pH pela adição do óxido de cálcio ou de hidróxido de sódio, aumenta o conteúdo de sólidos dissolvidos no efluente; promovem problemas de corrosão ácida e elevadas taxas de alimentação de sulfato de alumínio originam grandes volumes de lama, os quais exigem remoção de água antes de ser eliminada.

O outro tipo de tratamento químico envolve a adição de polímero-alumínio em efluente. O polímero catiônico atua no lugar de ácido para neutralização da carga elétrica superficial das gotas de óleo estável. Os polímeros são efetivos por um vasto intervalo de pH, diminuindo a necessidade dos ajustes de pH. O alumínio é adicionado após o funcionamento dos polímeros para remoção de óleo residual como no processo de tratamento ácido-alumínio. A vantagem de polímero-alumínio ao longo do método ácido-alumínio é que, muitos problemas causados por este último são eliminados, como: o uso reduzido de ácido e alumínio, menores teores de sólidos dissolvidos no efluente, produção reduzida de lama e menores problemas de corrosão. Uma grande vantagem dos dois métodos de tratamento químico é a sua capacidade de manusear elevados teores de sólidos.

Em geral, o princípio de funcionamento da técnica por tratamento químico de emulsão é: a desestabilização das emulsões pela neutralização da carga elétrica, que é a remoção da barreira energética (força repulsiva), seguida por fenômeno de coagulação; a aglomeração das gotas de óleo desestabilizadas por coalescimento ou floculação e por fim, a separação da fase oleosa por flotação, sedimentação, centrifugação ou filtração.

As desvantagens por tratamento químico das emulsões levaram ao desenvolvimento de outros métodos não-químicos. Entre eles são os métodos eletrolíticos, métodos de tratamento físico e técnicas de separação por membranas.

## **b) Tratamento Eletrolítico**

Diversas técnicas para remoção de óleo de emulsões começaram a ser investigadas. Entre essas técnicas, principalmente as que quebram emulsão sem adição de produtos químicos como a eletroflotação, a eletrocoagulação e/ou a eletrofloculação. A eletroflotação é um dos primeiros processos, no qual o óleo pode ser removido das emulsões, previamente quebrada, pela adição de produto químico.

Mais tarde o esforço concentrou-se na aplicação de técnicas eletroquímicas para desestabilizar a emulsão e a remoção de óleo desestabilizado sem adição de reagente químico. Este processo é denominado eletrocoagulação ou eletrofloculação no qual (1) íons de ferro e/ou alumínio ou qualquer material usado como eletrodo são gerados eletroquimicamente para reduzir as forças repulsivas sobre as gotas de óleo negativamente carregadas e quebra a emulsão (2) com uma tensão de corrente contínua aplicada através da emulsão, as gotas migram e coalescem.

A viabilidade desses métodos eletroquímicos para a separação de emulsão de óleo-água tem sido demonstrada no tratamento de efluente doméstico, de indústrias de têxteis e no laboratório e na planta piloto, embora em escala grande nas indústrias petrolíferas ainda seja questionável (KOREN e SYVERSEN, 1995). Como a eletrofloculação é o tema principal do presente trabalho, os detalhes estão apresentados na seção 2.7.

### **c) *Método de tratamento físico***

O tratamento físico de emulsão envolve a quebra de emulsão por meio de métodos físicos. Diversas técnicas de tratamento físico aplicados a óleo emulsificado. Em destaque é possível citar a centrifugação em alta velocidade, o aquecimento e a magnetização (MAGDICHE, 1988; WANG et al., 1975). O tratamento por centrifugas já foi descrito nas seções anteriores (tratamento primário); a desvantagem de centrifugação é que, é útil para remoção quando a fase em dispersão estiver mais pesada e em quantidade menor, como por exemplo no caso de separação de água em óleo. No caso de tratamento por aquecimento é viável tecnicamente, mas pode envolver custo elevado devido a necessidade de alta energia para evaporação de água

antes que o óleo possa ser removido. A magnetização também é uma técnica de tratamento físico que é eficiente na separação de óleo-água emulsões (WANG et al., 1975). Essa técnica tem sido testada apenas em escala de laboratório, sem que sua viabilidade na escala industrial tenha sido verificada.

A ultrafiltração é outro tipo de tratamento físico considerado um dos mais eficazes para o tratamento águas residuais oleosas, especialmente para a água produzida. Em comparação com os métodos de separação tradicionais, devido à sua elevada eficiência na remoção de óleo, foi constatado que não há necessidade de aditivos químicos, os custos de energia são baixos e o espaço requerido é pequeno (FAKHR'UL-RAZ ET AL, 2009). O óleo livre, emulsificado e finamente disperso, é removido de um efluente forçando-se a solução passar através de uma membrana sob baixa pressão. O princípio de funcionamento de separação por ultrafiltração por membranas é que, a membrana de ultrafiltração é um filtro molecular que realiza separação baseando-se no tamanho; água e pequenos solutos podem passar através da membrana, enquanto que as maiores gotas de óleo e sólidos em suspensão são retidas. Os poros da membrana são muito menores (de 0,001 e 0,02  $\mu\text{m}$  de diâmetro) do que as partículas que são retidas nos mesmos. Isso evita que as mesmas entrem e obstruam a estrutura da membrana. O critério crítico para projeto e operação de um sistema de ultrafiltração é a capacidade da membrana de passar água, que é conhecido como fluxo permeável ou de membrana, e é definido como volume de água que passa por unidade de área da membrana por unidade de tempo.

### **2.6.3 Tratamento Terciário**

O tratamento terciário é considerado uma separação de água oleosa especializada. Esse tratamento é realizado apenas quando se deseja um efluente extremamente limpo. Previamente, pode-se tratar óleo dissolvido e quaisquer óleos emulsificados pelos métodos anteriores. Os métodos mais comuns utilizados no tratamento terciário são tratamento biológico e adsorção em carbono ativado.

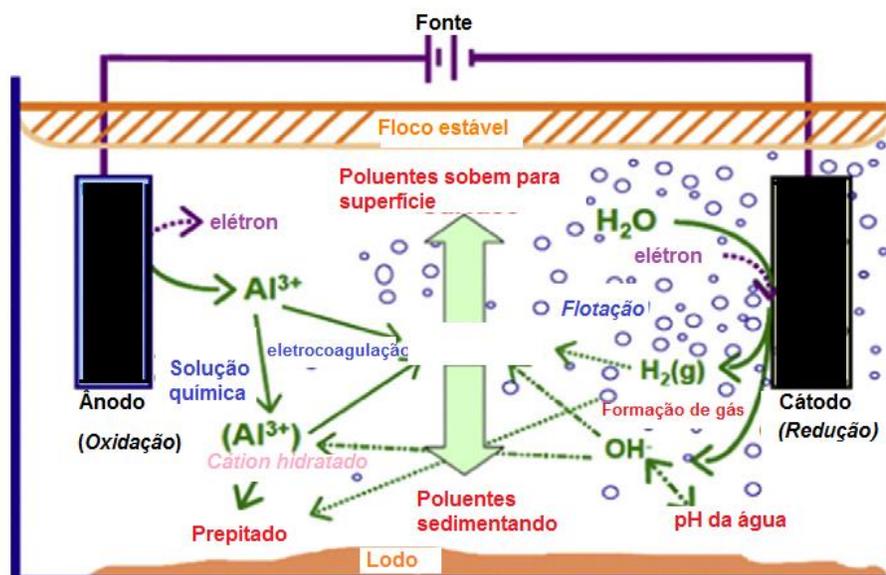
Os organismos biológicos são eficientes na oxidação de óleo solúvel, sendo, porém, propensas a perturbações. Um pré-tratamento e diluição adequados são quase sempre necessários anteriormente ao tratamento biológico. Os efluentes produzidos pelo tratamento contêm tipicamente menos que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de óleo (TABAKIN et al., 1978).

O óleo solúvel é também eficientemente removido por adsorção em carbono, desde que o efluente tenha sido adequadamente pré-tratado. O óleo livre e os sólidos podem preencher e cobrir o carbono ativado, o que reduz sua efetividade. Caso isso aconteça, é necessária a realização da lavagem da coluna de carvão, além do modo adequado de regeneração do carvão ativado. Os efluentes gerados por esse tratamento podem conter teores de óleo tão baixos quanto de 2 a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (FORD; ELTON, 1977). Os elevados custos de capital e de operação é uma grande desvantagem desse método que faz com que seja utilizada em casos especializados (RYAN, 1986).

## **2.7 Tratamento de água produzida por eletrofloculação**

A técnica de eletrofloculação consiste no uso de reatores eletroquímicos, cujos eletrodos inseridos em solução e conectados a uma corrente elétrica, produzem coagulantes *in situ* por oxidação eletrolítica do metal apropriado que compõem o ânodo. A corrente elétrica promove a geração de reações de coagulação. Os materiais mais comuns utilizados como eletrodos são o alumínio e o ferro, tendo em vista que são de baixo custo e alta disponibilidade (NASCIMENTO *et al*, 2014).

Portanto, a eletrofloculação envolve formação de flocos de hidróxido de metais por eletrodissolução de um ânodo solúvel. Assim, ocorrem três processos principais (KUOKKANE et al, 2013; TIR e MOULAI-MOSTEFA, 2008, MOLLAH et al, 2004) que são: (1) reação eletrolítica na superfície de eletrodo (2) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica na fase aquosa e adsorção de partículas coloidais no coagulante, e (3) remoção por sedimentação ou flotação. A Figura 2.11 revela um reator simples de eletrofloculação composto de apenas um ânodo e um cátodo.

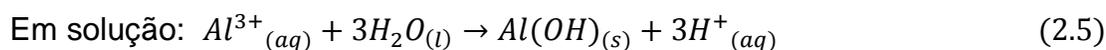


**Figura 2.11:** Diagrama esquemático de célula de eletrofloculação de dois eletrodos.

*Fonte:* Adaptada de HAKIZIMANA (2017).

A seleção de materiais apropriados para serem utilizados como eletrodos são de grande importância para essa técnica. Comumente, o alumínio ou ferro são utilizados como eletrodos (ânodos), pois são de baixo custo, prontamente disponíveis (GOBBI, 2013). Porém, muitos estudos concluíram que alumínio é o mais apropriado do que o ferro.

As reações eletroquímicas com alumínio são resumidas em reações a seguir:



Os íons  $Al^{3+}_{(aq)}$  e  $OH^{-}$  são gerados por reações eletródicas (2.3) e (2.4), respectivamente. Conforme a Equação (2.5), formam o agente coagulante hidróxido de

alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que é resultado da hidrólise de íons  $\text{Al}^{3+}$ . Mas, também, dependendo do pH do meio e da concentração de alumínio, podem formar outras espécies como  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , etc. (CRESPILHO, SANTANA e REZENDE, 2004; SAUR e RUBACH., 1997; KOREN e SYVERSEN, 1995). O hidróxido de alumínio amorfo -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - é denominado floco de varredura, pois apresenta grande área para alta e rápida adsorção de compostos orgânicos e partículas coloidais. Já as bolhas de gás de hidrogênio gerado no cátodo conforme se evidenciam na Equação (2.4), proporcionam a movimentação das partículas floculadas que estão a flutuar.

Um estudo recente de ARDHAN et al (2015) em comparação do desempenho de eletrofloculação, quando operado em fluxo contínuo e em batelada, destacaram as vantagens de um sobre outro. Enquanto em regime de batelada a distribuição de espécies depende da agitação mecânica, em regime contínuo essa distribuição é influenciada pela diferença da pressão entre a entrada e a saída. Embora a distribuição das espécies seja melhor em um reator batelada ao aplicar agitação, isso significa um aumento do custo de operação.

A técnica da EF em regime batelada tem sido aplicada com sucesso no tratamento de vários efluentes. A indústria petrolífera, que envolve grande produção da quantidade de água oleosa, o fluxo contínuo tem se mostrado a melhor opção.

### **2.7.1 Fatores que influenciam o desempenho da eletrofloculação em regime de fluxo contínuo**

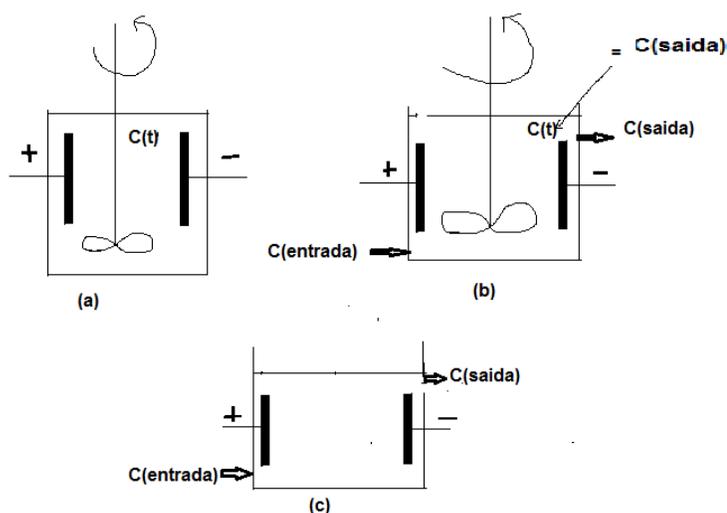
Em uma análise imediata sobre a eficiência da técnica de eletrofloculação em reator eletroquímico, em fluxo contínuo de efluentes, é possível mencionar a existência de certos fatores que precisam ser levados em consideração quanto a sua função. Entre eles são geometria e tipo de fluxo, densidade de corrente elétrica, vazão volumétrica, condutividade do meio eletrolítico, pH inicial, tempo de eletrólise e tempo de residência.

### a) *Desempenho do reator*

Geralmente, os reatores eletroquímicos operam sob transporte de massa com condições de reações controladas para maximizar sua produtividade, no qual as condições de escoamento no reator desempenham grande papel. Segundo o WALSH e TRINIDAD (1998), se o sobrepotencial é muito alto, um aumento de corrente é observado devido ao eletrólito apoiar a taxa de reações em situações em que a corrente através de eletrodos é registrada como função de potencial entre eletrodos.

As três contribuições, para o transporte de massa são difusão, migração e convecção. Entre elas, o mais importante na maioria dos casos é a convecção forçada devido à necessidade de atingir taxas elevadas de produção. A convecção forçada acontece se a solução move-se por força externa como, por exemplo, o bombeamento de eletrólito, agitação ou movimento de eletrodo.

Segundo WALSH; TRINIDAD (1998), compararam o desempenho de três reatores do tipo batelada (*batch reactor*), fluxo pistão (*plugflowreactor, PFR*), perfeita mistura (*continuosstirredtankreactor, CSTR*). Nota-se o comportamento distinto entre esses três reatores no desenho esquemático da Figura 2,12 abaixo.



**Figura 2.12:** tipos ideais de reatores químicos: (a) reator de batelada simples; (b) reator de tanque com agitação contínua (CSTR); (c) Reator em fluxo pistão (PFR)

**Fonte:** Adotada de WALSH; TRINIDAD (1998)

No caso de PFR, assume-se que o fluxo do fluido é contínuo através do reator sem que haja mistura do eletrólito na direção do fluxo entre a entrada e a saída. As concentrações dos reagentes e produtos são funções da distância ( $l$ ), mas eles são independentes do tempo. Como resultado, o tempo de residência deve ser igual para todas as espécies incluídas no reator.

Por outro lado, o escoamento no reator do tipo CSTR em um tanque perfeitamente agitado, a concentração dos reagentes e produtos são uniformes ao longo do reator. A concentração de reagentes,  $C(t)$ , no interior do reator é igual à concentração de saída,  $C(\text{saída})$ , e é também independente do tempo.

No reator simples em batelada em que o reagente é agitado continuamente ao longo de um tempo no qual a reação ocorre, a concentração de reagentes e produtos secundários irá variar progressivamente com o tempo. Em qualquer instante, no entanto, a composição de eletrólito é uniforme através do reator. O reator em batelada é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e versatilidade, são utilizados para operações de pequena escala onde eles são mais econômicos do que os reatores contínuos. Eles também são utilizados como dispositivos de análise, como as taxas de reações podem ser seguidos, como uma função da composição de eletrólito.

Neste trabalho, emprega-se um reator de geometria retangular, no qual o transporte de massa é controlado pela alteração de vazão volumétrica de fluxo de efluente na entrada do reator. O desempenho do reator é analisado a diversas vazões a determinado tempo de residência.

#### **b) Densidade de corrente elétrica**

Vários estudos sobre utilização da técnica de eletrofloculação revelam que, a densidade de corrente é um parâmetro crítico, sugere-se que corrente elétrica determina tanto a dosagem de coagulante quanto a taxa de geração de bolhas (PÉREZ *et al*, 2016; MOULAI-MOSTEFA, 2008). Estudo anterior de KOREN e SYVERSEN (1995) e mais tarde por RUBACH e SAUR (1997) descobriram que quando a corrente na célula eletrolítica é aumentada, o fluxo de bolha de gás aumenta. Isso, agiliza o

efeito de separação. No entanto, quando a concentração de bolhas de gás é acrescentada, a possibilidade de que duas bolhas de gás colidem também aumenta. Isto reduz o efeito de separação, uma vez que as maiores bolhas de gás são menos eficazes do que as menores bolhas de gás, porque têm uma proporção de área superficial / volume menor. Além disso, as bolhas de gás têm uma condutividade mais baixa do que o eletrólito; isso pode elevar o consumo de energia.

No mesmo estudo de KOREN e SYVERSEN (1995), advertiram que nem sempre o grau alto de separação está nos valores elevados de densidade de corrente. A quantidade de densidade de corrente aplicada deve ser ajustada em certa faixa para geração de bolhas de gás adequada para promover ascensão dos flocos, de maneira que não haja coalescimento excessivo de bolhas, que por sua vez, pode elevar a resistência do eletrólito.

### **c) *A condutividade elétrica***

A condutividade do efluente é a sua capacidade de conduzir corrente elétrica, aumenta com a quantidade de íons condutores presentes no líquido, os quais são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Para reduzir o consumo de energia sem alterar a corrente e o grau de separação, pode-se reduzir a resistência no eletrólito. Isso pode ser uma vantagem de utilizar a técnica de eletrólise no tratamento de água produzida, uma vez que sempre contém sais, portanto, tem alta condutividade. O estudo de KOREN e SYVERSEN (1997) aponta que alguns tipos de águas residuais a condutividade é muito baixa e é necessário adicionar alguns sais para aumentar o número de íons no eletrólito. O método mais simples é adicionar cloreto de sódio (NaCl).

### **d) *Distância entre eletrodos***

A distância entre eletrodos é muito significativa em relação com potencial aplicada a cela eletroquímica, uma vez que, quanto maior a distância entre eletrodos,

mais alta resistência do meio. Reduzir a distância entre os elétrodos ou aumentar a condutividade do eletrólito irá reduzir o consumo de energia sem alterar o grau de separação, porque a corrente não é alterada. A Lei de Ohm estabelece que o consumo de energia tende a diminuir à medida que a distância entre os elétrodos é reduzida e à medida que a condutividade do eletrólito aumenta. De acordo com essa Lei, uma alta condutividade no eletrólito e uma pequena distância entre os eletrodos proporcionam uma baixa potência.

**e) *Temperatura e pH inicial***

A rede de íons de alumínio é construída a partir de uma cadeia com três íons hidroxila por íon de alumínio. Essas cadeias podem possuir centenas de Ångstroms de comprimento, mas apenas alguns diâmetros de partícula de espessura. O fato é que a criação dessas cadeias ocorre por um mecanismo de reação de polímero de condensação. O processo depende do pH e da temperatura para formar cristais. A 25 °C, o pH na água deve estar entre 4 e 10 e a 100 °C entre 3 e 7, de modo a criar cristais grandes. Fora destes intervalos de pH, os íons de alumínio irão reagir para gerar compostos menos complexos com hidrogênio e oxigênio.

**f) *Vazão volumétrica e tempo de residência do reator***

O tempo de residência ( $\tau$ ) refere-se ao tempo que cada espécie de efluente permanece no reator desde a entrada até a saída, e é alterado pela variação de vazão volumétrica ( $Q$ ), no qual  $\tau$  é inversamente proporcional a  $Q$ . Quanto menor  $Q$  maior o  $\tau$ . Nos reatores de fluxo contínuo, o maior tempo  $\tau$  de fluxo, influencia mais a eficiência de tratamento de efluente WALSH; TRINIDAD (1998).

FOGLER (1999) e CLARK (2009) idealizaram um modelo para o tempo de residência, também denominado de tempo espacial que representa a razão entre o volume útil do reator e a vazão, mostrado na Equação (2.6).

$$t = \frac{V}{Q} \quad (2.6)$$

### **g) *Transferência de massa***

Além dos fatores vistos acima, a interação de espécies eletroativas no processo de eletrofloculação desempenha um papel muito importante. A distribuição dessas espécies pode ser efetuada pela agitação magnética, rotação dos eletrodos e turbulência devido ao fluxo do fluido no caso de fluxo contínuo. EL-ASHTOUKHY et al (2014) observaram o efeito da rotação do ânodo de alumínio em remoção de óleo e graxas da emulsão de água oleosa no reator batelada, foi revelado que a rotação do ânodo influenciou a eficiência da remoção do poluente a partir de 80% com a rotação de 0 rpm a 100% com rotação de 500 rpm. Esta pode ser atribuído ao aumento da taxa de difusão de  $Al^{3+}$  da superfície do ânodo ao meio da solução e uma boa condição da mistura da solução devido à turbulência gerada pela rotação do eletrodo.

Entre os trabalhos realizados envolvendo a técnica de eletrofloculação, a forma de agitação mais utilizada é agitação magnética, principalmente reatores em batelada. Já que no regime de fluxo contínuo, não foi encontrado o trabalho com agitação mecânica.

### **2.7.2 Vantagens e desvantagens de eletrofloculação**

O estudo de GOBBI (2013) revelou as vantagens e desvantagens de eletrofloculação em detalhes. Destaca-se que os processos eletrolíticos são comparáveis com outras tecnologias de tratamento em termos de custo, e ainda são mais eficientes e mais compactos. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser a etapa indispensável para tratar efluentes que contenham poluentes resistentes como óleo emulsionado quimicamente (CHEN, 2004).

MOLLAH et al. (2004) aponta as principais vantagens do uso das tecnologias eletrolíticas que são: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, receptividade para automação e relação custo-benefício.

### 2.7.3 Custo de operação

O custo de operação é uma análise importante quanto à viabilidade, principalmente por tratar de um processo de EF. O custo depende, principalmente, do consumo de energia e dos eletrodos (GOBBI, 2013). Estes podem ser estimados através das Equações (2.7) e (2.8), respectivamente.

$$P = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (2.7)$$

Em que:  $P$  é o consumo de energia ( $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $U$  é a voltagem aplicada no sistema (V),  $I$  é a corrente elétrica aplicada (A),  $t$  é o tempo de aplicação da corrente (h) e,  $V$  é o volume do efluente tratado ( $\text{m}^3$ ).

$$I = \frac{m \cdot Z \cdot F}{t \cdot M} \quad (2.8)$$

Em que:  $m$  é o consumo da massa de eletrodo ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $I$  é a corrente elétrica aplicada (A),  $t$  é o tempo de eletrólise (s),  $M$  é a massa molar do elemento de eletrodo ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $Z$  é o número de valência do elemento do eletrodo e  $F$  é a constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Considerando apenas os dois fatores que tem mais contribuição no custo de operação, tem-se a Equação (2.11) que representa o custo global da operação.

$$C_{\text{operação}} = aC_{\text{energia}} + bC_{\text{eletrodos}} \quad (2.9)$$

Em que:  $C_{\text{operação}}$  é o custo de operação;  $C_{\text{energia}}$  ( $\text{kwh} \cdot \text{m}^{-3}$ ) e  $C_{\text{eletrodos}}$  ( $\text{kgAl} \cdot \text{m}^{-3}$ ) são os consumos de energia e eletrodos, respectivamente. Os coeficientes  $a$  e  $b$

representam o preço de energia (US\$.kwh<sup>-1</sup>) e material de eletrodo (US\$.kg<sup>-1</sup>Al<sup>-1</sup>), respectivamente.

#### 2.7.4 Principais pesquisas: tratamentos de efluentes por eletrofloculação

Nos últimos anos os pesquisadores apresentaram o uso da técnica de eletrofloculação para decifrar a sua eficiência na remoção de poluentes nos efluentes principalmente nos reatores contínuos, conforme demonstrado na Tabela 2.4.

Os autores BENSADOK et al. (2008), ZODI et al. (2013), ZHAO et al. (2014) e TIAN et al. (2016) demonstraram que a técnica de eletrofloculação pode ser utilizada para tratamento de efluentes nos regimes de fluxo contínuo. Eles avaliaram variáveis controladas para atingir alta eficiência e ótimas condições de operação.

**Tabela 2.2:** Recentes pesquisas principais sobre o emprego da técnica de eletrofloculação em tratamento de efluentes

Fluxo	Geometria do Reator	Volume (L)	Efluente	Material de Eletrodo	A (m <sup>2</sup> )	D (cm)	I (A.m <sup>-2</sup> )	Q (mL.s <sup>-1</sup> )	Referência
Bat <sup>1</sup>	Retangular	1,0	Fluido de perfuração arroz	Al/Aço inoxidável	0,0115	2,5	0,008	-	ELNENAY et al (2016)
Cont <sup>2</sup>	Cilíndrico	80	Água produzida	Fe/Grafite	0,018	1,5	59	-	ZHAO et al (2014)
Cont <sup>2</sup>	Retangular	-	Doméstico	Al/Carvão ativado	0,0007	1,5	8	-	TIAN et al (2016)
Cont <sup>2</sup>	-	2,0	Corantes	Al	0,01	1	200	0,0028	ZODI. et al (2013)
Bat <sup>1</sup>	Cilíndrico	1,0	Emulsão O/A	Al	0,005	2	100	-	BENSADOK et al (2008)

<sup>1</sup>- Fluxo em regime batelada

<sup>2</sup>-Fluxo em regime contínuo

Recentemente, usando o reator contínuo, TIAN et al. (2016) mencionaram que a eletrofloculação (EF) pode ser usada para remover nutrientes, assim como sólidos em suspensão e demanda química de oxigênio das águas residuárias. Mas, os altos requerimentos de energia (bombeamento de ar) e o uso de metais preciosos em alguns processos impedem a aplicação generalizada desta tecnologia. Usou-se um cátodo de ar de carvão ativado termodinamicamente favorável e um ânodo de sacrifício de alumínio para reduzir a energia necessária para a EF para a remoção de nutrientes. O tratamento com eletrocoagulação catódica do ar (ACEC) das águas residuais removeu até 99% de amônia e fósforo, juntamente com 72-81% de DQO e 78-89% de ST em 4 h (espaçamento de eletrodo de 1,5 cm, densidade de corrente de  $8 \text{ A.m}^{-2}$ ).

Já que ZODI et al (2013) utilizaram a EF em combinação com flotação para remover corante das águas residuárias usando eletrodo de alumínio em um reator eletroquímico contínuo. O efeito de parâmetros operacionais como densidade de corrente (i) e vazão de entrada (Q) sobre o corante, DQO, STs e remoção de turbidez e taxa de dissolução de alumínio foram estudados. Concluiu-se que a eficiência atual (rendimento de Faraday) foi fortemente dependente de taxas de fluxo e densidades de corrente.

O consumo de energia específico (CEE) foi independente da vazão de entrada. Pelo contrário, observou-se uma diminuição do consumo de energia eléctrica (CEE) quando a vazão de entrada aumentava. Apesar do aumento da vazão de entrada, o consumo de energia eléctrica específico manteve-se a 52 a  $58 \text{ kWh.kg}^{-1} \text{ Al}$  a  $150 \text{ A.m}^{-2}$ . A lama total formada correspondia com o aumento da densidade de corrente.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e o procedimento experimental para obtenção do efluente oleoso. O modo como foi estudado a síntese e avaliação da estabilidade cinética do efluente oleoso serão abordados nesta unidade. Na sequência serão apresentados detalhes sobre o equipamento e os procedimentos operacionais realizados em um reator de eletrofloculação, de geometria retangular que foi montado para operar de forma contínua. Por fim, serão apresentadas as análises utilizadas para avaliação da eficiência do processo no tratamento de água oleosa.

#### 3.1 Material

O óleo cru utilizado no preparo da água oleosa, em escala de bancada, foi cedido pelo Laboratório de Análise de Apoio, vinculado ao Departamento de Engenharia e Tecnologia, na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) *campus* São Mateus (CEUNES). Esse óleo é proveniente da indústria de produção de petróleo. No preparo da água oleosa sintética (água produzida) utilizou-se 0,400 g de óleo cru e 0,06 g de emulsificante (TWEEN 80, HLB-15), ou seja, 15% em relação a quantidade de óleo e 6 g de cloreto de sódio (NaCl). Esses materiais foram transferidos para um béquer onde se adicionou 1 L de água destilada. Esses valores foram adaptados a partir dos trabalhos de GOBBI (2013) e RONCHI (2016).

##### 3.1.1 Procedimento para produção da água oleosa

Como base de cálculo, no preparo de 1 L de emulsão, inicialmente mediu-se em balança analítica a massa de 0,4000 g de óleo cru em um béquer previamente tarado. Em seguida, o sistema foi novamente tarado. Na sequência, mediu-se a massa de 0,0600 g de TWEEN 40 e realizou-se a tara do novo sistema. Por fim, mediu-se a

massa de 6,0000 g de NaCl mantendo-se o procedimento. Após a finalização das medidas, adicionou-se aos materiais 1 L de água destilada.

Para que ocorresse a homogeneização das fases, os componentes foram submetidos a agitação utilizando-se um agitador ULTRA-TURRAX-IKA® T27 digital. O equipamento foi previamente regulado para operar com velocidade de 20.000 rpm, mantendo-se constante o tempo operacional de 15 minutos. A mistura agitada resultou em uma emulsão do tipo óleo em água.

### **3.1.2 Análise da estabilidade da emulsão**

#### ***a) Cinética de separação da emulsão sintética***

Para avaliar a cinética de separação do óleo, a partir da emulsão preparada, essa foi transferida para um funil de separação. O objetivo desse procedimento foi investigar, de forma qualitativa, indícios de uma camada oleosa que porventura pudesse separar da emulsão por decantação, deixando-a em repouso durante período de 48 horas. Alíquotas foram coletadas, cuidadosamente, na região central do funil em intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 e 48 h. No tempo inicial ( $t_0$ ), a alíquota coletada foi submetida à extração de óleo e o TOG da amostra foi determinado, sendo esse valor referente ao TOG da emulsão antes da separação. Nos tempos seguintes manteve-se o mesmo procedimento, porém coletou-se cerca de 20 mL da solução localizado no fundo do funil, seguido de outra alíquota de 50 mL localizadas na parte central do funil, também para determinação do TOG.

A estabilidade da emulsão foi analisada utilizando-se a metodologia para determinar o teor de óleos e graxas (TOG), segundo metodologia adaptada da *American Public Health Association – APHA* (2005). Objetiva-se com os valores experimentais de TOG avaliar a existência de uma curva de decaimento quanto ao teor de óleo em relação ao tempo de estabilização. Este procedimento foi realizado em duplicata, sendo adaptados de ADEYEMI; SULAIMON (2015).

### ***b) Determinação do tamanho médio de gota de óleo na emulsão***

Para investigar a estabilidade da emulsão, as amostras que foram coletadas nos tempos pré-estabelecidos para determinação da cinética de separação foram transferidas, cuidadosamente, para uma placa Neubauer. Esse transporte ocorreu empregando-se um sistema envolvendo seringa e êmbolo que facilitava a captação das alíquotas para serem transferidas. A placa, por sua vez, possuía seções microcapilares e cruzadas, de formato retangular, cujas dimensões são 0,05 x 0,05 mm. Essas seções facilitam alocação das gotas no momento da captura de imagens óticas quando expostas ao microscópio.

Após colocar a placa Neubauer com emulsão, o conjunto foi alocado abaixo da ocular do microscópio para que fosse exposta a técnica de microscopia de luz transmitida. Nessas análises utilizou-se um microscópio da marca Leica, modelo DM500.

As imagens foram fotografadas por uma câmera fotográfica acoplada à objetiva do microscópio. Essas imagens foram gravadas e lidas no software imageJ 1.40, disponível publicamente pela *National Institute of Health* (<http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>). Os diâmetros individuais das gotas de óleo foram circulados, por meio de áreas projetadas do conjunto de gotas. A partir dessas áreas obteve-se o histograma do tamanho de gotas. A estimativa dos diâmetros médios foi realizada levando-se em consideração o número de medidas que nesse caso especificamente foram no mínimo de 200 unidades de gota por cada experimento.

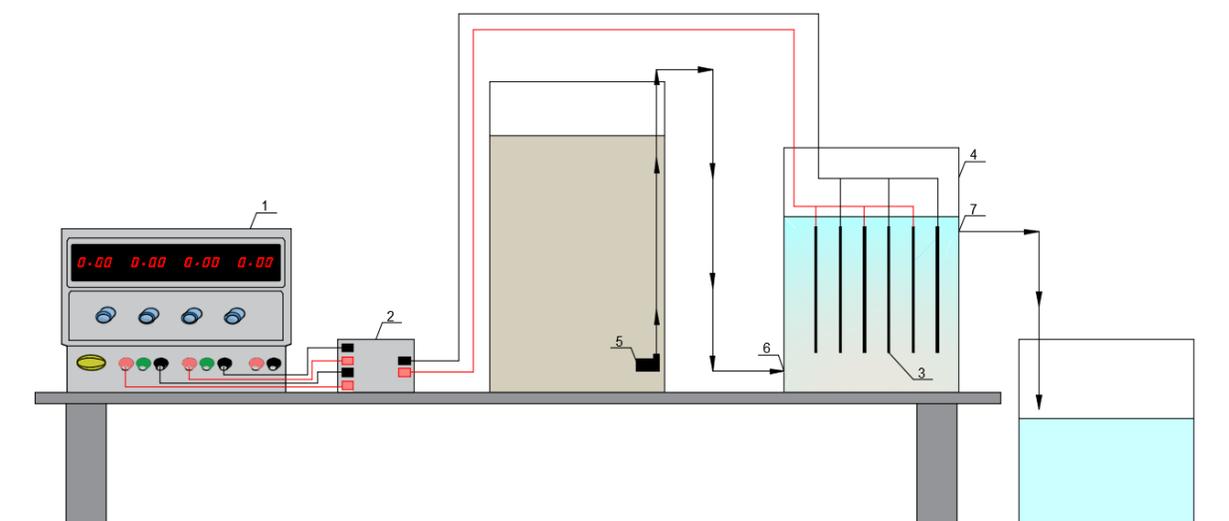
## **3.2 Equipamento**

Neste trabalho utilizou-se um eletrofloculador, retangular, operando em regime contínuo. Esse sistema é composto por três partes distintas: um tanque de alimentação, um reator retangular e um tanque receptor, cujas dimensões estão listadas na Tabela 3.1

**Tabela 3.1:** As dimensões de cada unidade que compõem o sistema de eletrofloculação para que a operação ocorra em regime de fluxo contínuo.

Unidades de bancada do sistema	Dimensoes
Tanque de alimentação	33,0 X 22,0 X 22,0 cm
Reator de eletrofloculação	30,2 X 15,2 X 15,0 cm
Tanque receptor	25,2 X 18,0 X 18,0 cm

O transporte de fluido oleoso do tanque de armazenamento para o interior do reator ocorria por meio de bombeamento, cuja vazão foi medida por ensaio em proveta. Nas laterais do reator existem dois pontos que representam a entrada e a saída do efluente no equipamento. Em termos de localização, a entrada ocorre a 2 cm acima do fundo do reator, enquanto que a saída se localiza a 14 cm acima do fundo (Figura 3.1).



**Figura 3.1:**Esquema de um sistema contínuo de eletrofloculação.

Em que: (1) Fonte de energia, DC (2) inversor (3) eletrodos de alumínio (4) Reator (5) bomba (6) entrada (7) saída.

**Fonte:** Autor

No interior do reator, eletrodo de alumínio estava localizado verticalmente na parte central do reator, cuja fiação elétrica passava por orifícios localizados na tampa.

Esses fios se conectavam com o inversor de frequência, que por sua vez, estava ligado à fonte de corrente contínua. O eletrodo era composto por um conjunto de três pares de placas, intercaladas, em forma de colmeia. Essas placas apresentavam como dimensões 140 x 100 x 0,5 mm, as quais foram arranjadas em distâncias fixas, conforme a necessidade de cada experimento. A área efetiva da placa era de 120 cm<sup>2</sup>.

O espaçamento ou lacunas entre placas para compor os eletrodos foram 1 e 2 cm, conforme a necessidade de cada experimento. Os eletrodos foram ligados no modo monopolar em paralelo a uma fonte de alimentação DC Marca Minipa modelo MPC-3005, que fornece corrente e tensão na faixa de 0~5 A, 0~30 V.

### **3.3 Operação do eletrofloculador**

Na realização dos experimentos foi utilizado o volume efetivo do reator de apenas 2,88 L, cujo tempo espacial foi estimado através da relação volume (V) por vazão volumétrica (Q). Em termos operacionais, colocava-se 10 L de emulsão no tanque de alimentação, enquanto que no reator haviam 2.88 L. Após alimentado, regulava-se a vazão desejada, ou seja, vazões contínuas de 2 e 6 mL.s<sup>-1</sup>, para todos os experimentos que foram realizados em tempo espacial de 24 e 8 minutos, respectivamente.

Na sequência, uma vez fixada a vazão, ligava-se a fonte de corrente contínua para iniciar a eletrofloculação no reator. A primeira amostra foi coletada após o término de esvaziamento do volume efetivo que estava dentro do reator antes de iniciar eletrofloculação. Este foi considerado o tempo em que, a partir de iniciada a eletrofloculação, se atingiu o estado estacionário, ou seja, entrou em regime contínuo.

Na seção de saída do reator, em cada experimento, foram coletadas cinco amostras em alíquotas de 250 mL nos tempos de 0, 6, 12, 18 e 24 minutos para as vazões de 2 mL.s<sup>-1</sup> e 0, 2, 4, 6 e 8 minutos para as de 6 mL.s<sup>-1</sup>. A quantidade de amostra coletada era suficiente para realização de todas as determinações analíticas. Durante o experimento monitorou-se se haveria alteração quanto a tensão aplicada no

reator, enquanto a intensidade de corrente se mantinha fixa em  $166,67 \text{ A.m}^{-2}$  para menor corrente e  $333,33 \text{ A.m}^{-2}$  para a maior.

### 3.3.1 Métodos Analíticos

As alíquotas de emulsões foram quantificadas segundo metodologias adaptadas do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2005), em que os seguintes parâmetros foram determinados: o teor de óleos e graxas (TOG), a demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, acidez e alcalinidade. Os métodos e equipamentos utilizados para cada análise estão especificados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Os métodos e equipamentos utilizados para quantificar as alíquotas

Análise	Método	Equipamento
TOG	Colorimetria	UV/Vis espectrofotômetro
DQO	Colorimetria	UV/Vis espectrofotômetro
Condutividade (Cdd)	Medição	Condutímetro
Acidez	Titulação	Bureta, Pipeta e Erlenmayer
Alcalinidade	Titulação	Bureta, Pipeta e Erlenmayer

#### a) Análises do TOG e DQO

O TOG e DQO foram quantificados por meio do método colorimétrico. Por este método, (análise por espectrofotometria), o TOG foi determinado utilizando n-hexano, como solvente, para extrair a fase orgânica da fase aquosa. Por outro lado, a DQO foi analisada pelo uso das soluções digeridas e catalisadoras preparadas da seguinte forma:

#### Soluções digeridas

As soluções digeridas utilizadas compreendem-se: ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ). Adicionaram-se cerca

de 500 mL da água destilada, 10,216 g  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco a 150 °C por 2h, 167 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e 33,3 g  $HgSO_4$ . Dissolveu-se, esfriou-se à temperatura ambiente e diluiu-se até 1000 mL.

### **Solução catalisadora**

A solução catalisadora é composta de sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). A solução foi preparada pela determinação da massa de 9.80g de  $Ag_2SO_4$  e adição de  $H_2SO_4$  concentrado, complementando o volume de 1 L. Deixou-se em repouso de 1 a 2 dias para dissolução completa. Os detalhes dos procedimentos para determinação do TOG e DQO, inclusive suas curvas de calibração são apresentadas no Apêndice A.

### ***b) Acidez e Alcalinidade***

O método titulométrico foi utilizado para determinar a acidez e a alcalinidade como está descrito no Apêndice A.3.

### ***c) Determinação da Condutividade Elétrica***

A condutividade elétrica foi obtida com condutímetro portátil GEHAKA CG 1800, resolução de  $0,01 \mu S \text{ cm}^{-1}$  e precisão  $\pm 0,5\%$ . Para cada ensaio aferia-se o condutímetro, utilizando-se uma solução padrão de NaCl de  $1000 \mu S \text{ cm}^{-1}$ .

### ***d) Medição do peso de eletrodo***

A massa dos eletrodos foi medida antes e depois de cada experimento de eletrofloculação para determinar a perda de massa no processo. As medidas foram realizadas em balança analítica da marca BIOPRECISA FA-2104N. A Equação 3.10 foi empregada para determinar a eficiência percentual da remoção (R) de poluente em relação a sua concentração inicial.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.1)$$

Em que,  $C_0$  e  $C$  representam os valores obtidos no início e final do processo para as análises de TOGeDQO.

### 3.3.2 Planejamento Experimental

Neste estudo foi utilizado um planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  para determinar se existe a influência das variáveis controláveis durante o processo de eletrofloculação, em um reator retangular operando em fluxo contínuo sobre a resposta, (TOG). Três fatores foram selecionados para serem estudados neste planejamento: vazão (Q), densidade de corrente (i) e distância entre eletrodos (D). Em cada fator foram empregados valores representativos na forma de níveis codificados: um de mínimo e outro de máximo. Os experimentos, em sua totalidade, foram oito para avaliar quais as variáveis significativas no processo de eletrofloculação operando em regime contínuo. As Equações (3.11) e (3.12) foram utilizadas para expressar os níveis (mínimo e máximo) para as três variáveis principais ( $X_1$ : vazão,  $X_2$ : densidade de corrente,  $X_3$ : distância entre eletrodos) na forma codificada ( $x_i$ ).

$$x_i^- = \frac{X_i^- - \bar{X}_i}{\frac{X_i^+ - X_i^-}{2}} = -1 \quad (3.2)$$

$$x_i^+ = \frac{X_i^+ - \bar{X}_i}{\frac{X_i^+ - X_i^-}{2}} = +1 \quad (3.3)$$

Em que  $X_i^+$  e  $X_i^-$  representam os valores originais do fator  $i$ , nos níveis inferior (-1) e superior (+1) respectivamente,  $\bar{X}_i$  representam o valor médio original entre os níveis inferior e superior do fator  $i$ .

Na Tabela 3.3 verifica-se a especificação das variáveis de entrada e suas faixas de estudo. Já a matriz de planejamento experimental encontra-se detalhada na Tabela apêndice D.

**Tabela 3.3:** Faixas experimentais e níveis para variáveis controladas

Variáveis, unidades	Fatores	Faixas e níveis	
		-1	+1
Vazão (mL.s <sup>-1</sup> )	X <sub>1</sub>	2	6
Densidade de corrente (A.m <sup>-2</sup> )	X <sub>2</sub>	166.67	333.33
Distância entre eletrodos (cm)	X <sub>3</sub>	1	2

### 3.3.3 Análise Documental e Estratégica do Uso da Eletrofloculação

Após determinação e análise experimental dos dados obtidos houve a necessidade de realizar uma avaliação objetiva frente às pesquisas sobre uso da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes. Buscou-se, então, o enquadramento e a viabilidade do que foi realizado nesse trabalho com pesquisas publicadas em diversos periódicos. Isso nos permite, posteriormente, elaborar um posicionamento estratégico do uso da técnica de eletrofloculação em regime contínuo no tratamento de água oleosa.

Para atingir esse objetivo, realizou-se um estudo bibliométrico sobre assunto em questão. Os aspectos selecionados das publicações (artigos) sobre o uso da eletrofloculação foram analisados quantitativamente, para descrever os padrões desejados neste estudo. Neste trabalho escolheu-se a *ISI Web of Science (WoS)*, como base de dados, que incluem publicações multidisciplinares de várias revistas e organizações de pesquisas. A palavra chave utilizada para realização da busca dos artigos nesta plataforma foi *electrocoagulation (em inglês)*; a palavra tem a tradução em português como “eletrocoagulação” que é sinônimo de “eletrofloculação”.

A meta foi encontrar pontos críticos de desenvolvimento do campo auxiliando na análise dos dados obtidos. Também foi mapeada e explorada a localização geográfica dos autores em seus registros de publicações (CHEN, 2006).

Em seguida, houve uma padronização das publicações, devidamente refinadas, por meio de uma análise de agrupamento hierárquico por similaridade (*cluster*), também pode ser denominada como análise de conglomerados. Essa análise tem por finalidade agrupar pesquisas de acordo com a similaridade dos critérios anteriormente estabelecidos.

Por fim, realizou-se a análise SWOT, visando identificar a(s) potencialidade(s) operacional(ais) do processo de eletrofloculação em estudo. Elaborou-se um diagnóstico estratégico dos fatores positivos e negativos quanto ao sistema projetado de eletrofloculação em relação a outras técnicas utilizadas no tratamento de água oleosa na indústria de petróleo. Os fatores em estudo na matriz SWOT foram discutidos, baseando-se nas obras realizadas e oriundas da etapa de revisão bibliométrica.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para estabilidade da água oleosa sintética. Nessa seção realiza-se uma análise da viabilidade operacional frente ao efeito das variáveis de entrada (vazão, densidade de corrente e distância entre eletrodos) em relação às variáveis de saída (minimização dos teores de TOG, sólidos totais, voláteis e fixos, condutividade, acidez, alcalinidade e pH).

Busca-se, também, investigar a influência das variáveis controladas empregando-se uma análise estatística dos dados experimentais e ajustar um modelo linear. Por fim, comparar o trabalho realizado com dados obtidos em artigos publicados em uma base de dados. Essa análise comparativa envolve parâmetros semelhantes como a geometria do reator, o material utilizado nos eletrodos, o tipo de regime operacional, a conexão dos eletrodos e o volume utilizado. Para esse estudo será empregado a análise bibliométrica, análise de agrupamento hierárquico ou conglomerados (Cluster) e análise SWOT.

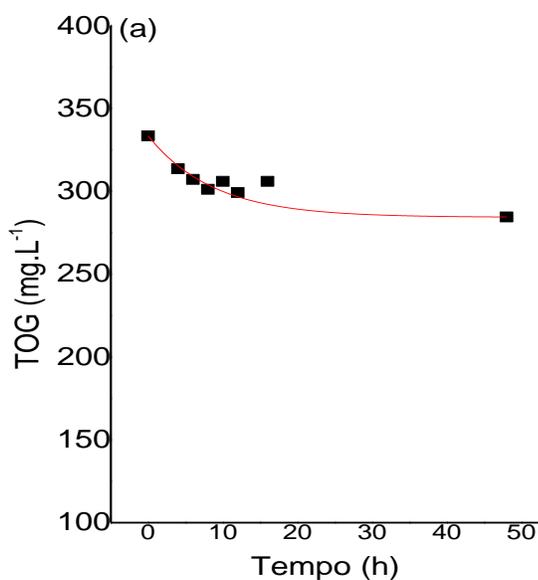
### **4.1 Teste preliminar para caracterização da emulsão**

#### **4.1.1 Investigação da cinética de separação de emulsão**

Percebeu-se que existe uma tendência de certa quantidade de óleo, presente na água oleosa produzida sinteticamente, sofrer separação com o tempo. Assim que a emulsão foi preparada determinou-se o TOG e o valor determinado foi de 340 mg.L<sup>-1</sup>. Em seguida, a emulsão foi transferida para o funil de separação, deixando-a em repouso. Foi possível perceber, pelos resultados das coletas de amostras ao longo do tempo e das determinações de TOG, um rápido decaimento dos teores de óleo devido à parcela não emulsionada.

Assim, determinando-se o TOG para o tempo de 6 h o valor obtido foi de 310 ppm. Verificou-se, também, que de 6 a 10 h, o TOG apresentou valores semelhantes, cuja diferença foi inferior a 1%. Observou-se que no período de 10 h em diante existe uma tendência linear da curva de decaimento indicando que atingiu a

estabilidade. Os dados medidos para o TOG durante a cinética de separação no período de 48 h encontram-se na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Investigação da cinética de separação de emulsão

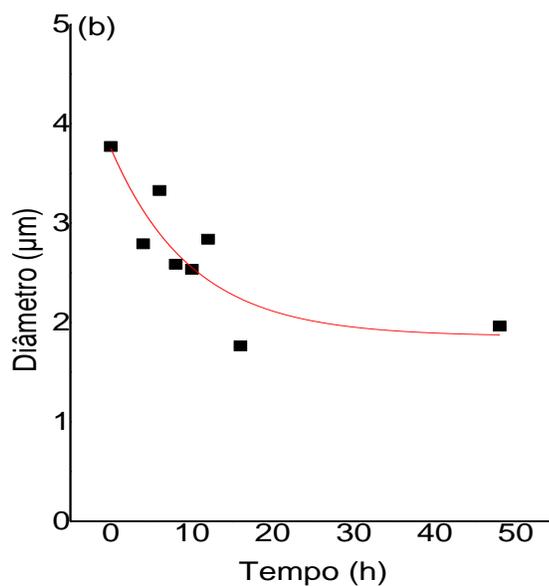
#### 4.1.2 Determinação do tamanho médio da gota de óleo

Os tamanhos médios de gotas de óleo foram medidos por meio das 200 gotas que foram fotografadas, por cada amostra coletada, ao longo do tempo. Esses tamanhos foram determinados utilizando-se o *software imageJ 1.40* conforme descrito na metodologia. O diâmetro das amostras no tempo zero, após o preparo, encontra-se na faixa de tamanho médio de gota de  $3,80 \pm 0,43 \mu\text{m}$  (Figura 4.2). Após 16 h de repouso, o tamanho médio de gota encontrado está na faixa de  $2,71 \pm 0,35 \mu\text{m}$ . Já para o tempo de 48 h, ou seja, dois dias após agitação, o tamanho médio de gota encontra-se na faixa de  $2,29 \pm 0,35 \mu\text{m}$ .

É possível perceber que dentro dos tempos estudados, Schick (1983) havia mencionado que emulsões que apresentam diâmetros de gotas da fase dispersa na faixa de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$  são classificadas como macroemulsões e a sua estabilidade conhecida como cineticamente estável. Entretanto, quanto se deixa em repouso a emulsão após seu preparo por um determinado tempo, verificou-se que o diâmetro se

encontra em uma faixa mais homogênea, indicando que a emulsão tende a se estabilizar com o tempo. Isso é por causa das gotas de óleo contendo diâmetros maiores são conduzidas até a superfície por flotação.

Outro fato a considerar com relação a parcela de óleo que se separa da emulsão ao longo do tempo quando essa permanece em repouso, pode ser devido a forma operacional de como o equipamento utilizado agitou a mistura. Sabe-se que o Turrax não apresenta, simultaneamente, cisalhamento axial e radial. Como nesse trabalho constatou-se que os dados experimentais tendem a estabilizar-se após 6 horas de repouso, apresentando valor de TOG equivalente a  $310 \text{ mg.L}^{-1}$ , estabeleceu-se como critério através da cinética de separação e determinação do diâmetro médio de gotas de óleo que as emulsões preparadas deveriam ser eletrofloculadas após 10 horas repouso. A metodologia desenvolvida nesses testes preliminares corrobora com ADEYEMI e SULAIMON (2015).



**Figura 4.2:** Distribuição do tamanho de gotas com tempo

Os resultados obtidos enriquecem a justificativa do momento em que se deveria trabalhar com a emulsão após agitação em um Turrax, o que reforça a validade da metodologia utilizada para determinação da estabilidade cinética da água-oleosa

sintética. Desta forma, cabe enfatizar a importância em avaliar a cinética de separação e determinar o diâmetro médio de gotas de óleo no início da operação.

## 4.2 Caracterização da emulsão produzida

As amostras de emulsão foram caracterizadas após 6 horas de repouso. É possível observar na Tabela 4.1 os valores experimentais médios obtidos empregando-se as principais análises características para uma emulsão do tipo óleo-água. Os valores serviram como referência para avaliação da eficiência do processo de eletrofloculação durante tratamento de efluente.

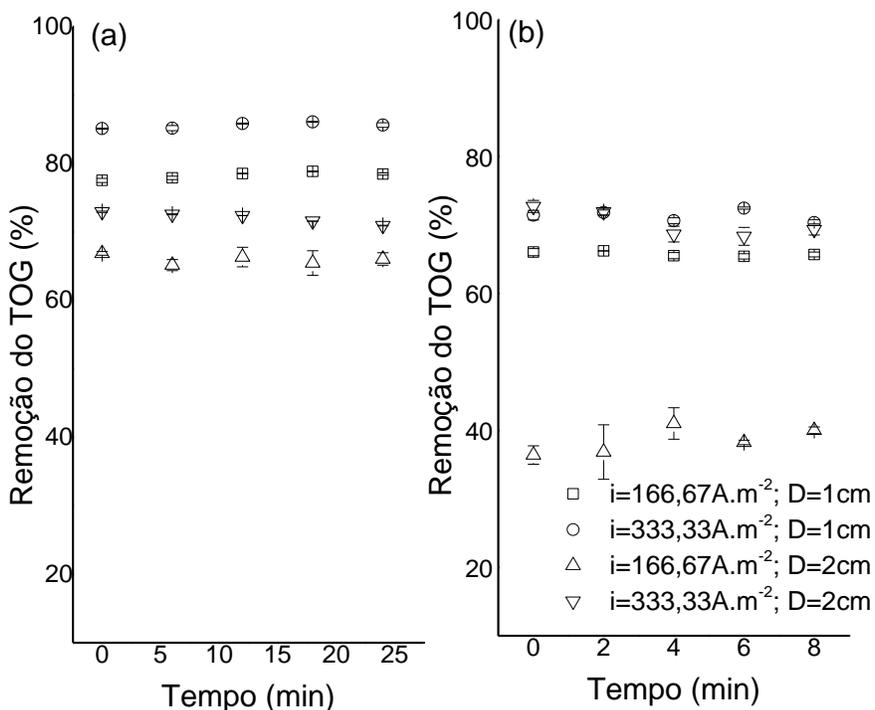
**Tabela 4.1:** Caracterização de água oleosa sintética

Parâmetro	TOG	DQO	cdd	Acidez	Alcalinidade
Valor	310	413	4,3	220	57,75

Em que: TOG é expressa em  $[\text{mg.L}^{-1}]$ , DQO em  $[\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}]$ , condutividade (cdd) em  $[\text{mS.cm}^{-1}]$ , Acidez e Alcalinidade são expressas em  $[\text{mg.L}^{-1}.\text{CaCO}_3]$ .

## 4.3 Efeito do tempo de residência

As amostras coletadas na saída do reator, nos tempos de 0, 6, 12, 18 e 24 minutos à vazão de  $2 \text{ mL.s}^{-1}$  e 0, 2, 4, 6 e 8 minutos à vazão de  $6 \text{ mL.s}^{-1}$  foram quantificadas, determinando-se parâmetros de respostas, dentro das faixas de tempos de residência no reator. Os resultados obtidos indicam que a quantidade removida de poluente é independente do tempo, conforme a Figura 4.2. Isto se deve ao fato dos experimentos serem realizados em regime de fluxo contínuo. A quantidade de TOG removida permaneceu a mesma ao longo do tempo dentro do tempo de residência.

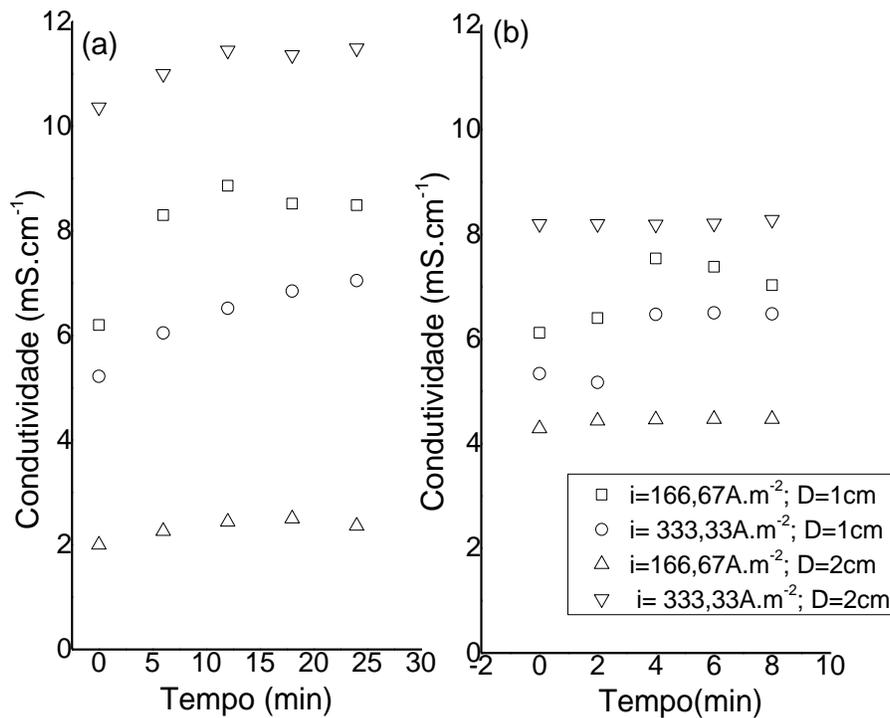


**Figura 4.3:** Remoção do TOG em função do tempo de residência (a)  $\tau = 24$  min (b)  $\tau = 8$  min

Esta tendência quanto à independência de remoção dos efluentes em regime de fluxo contínuo foi também constatado por WALSH; TRINIDAD (1998). A razão pode ser devido à constante remoção de poluentes ao longo do tempo dentro do tempo espacial. Pode-se perceber também que, entre o menor tempo (que representa a maior vazão) e maior tempo (por sua vez, baixa vazão) a melhor remoção ocorreu para vazões baixas. Ou seja, parece um pouco óbvio que é interessante trabalhar com maior tempo de contato da emulsão com o eletrodo no interior do reator, devido ao maior tempo de reação das espécies eletroativas. Porém, outros fatores devem ser avaliados principalmente quando o menor custo for o limitante.

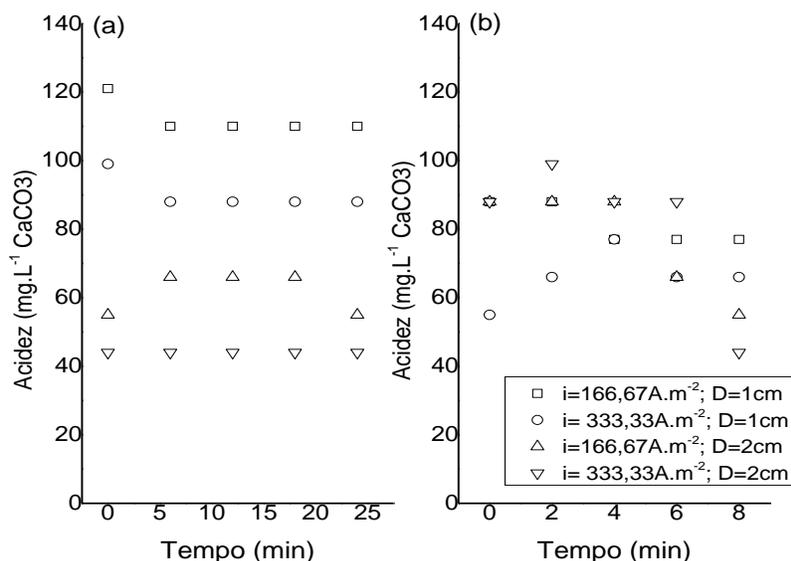
Esta mesma análise pode ser percebida nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 nos quais não foram significativas nos experimentos em sua totalidade para a condutividade, acidez e alcalinidade independente de variação de variáveis de processos (vazão, densidade de corrente e distância entre eletrodos). No entanto, alguns pontos apresentam comportamentos fora do padrão, denominados de *outliers*.

Observa-se na Figura 4.4 o comportamento dos dados experimentais obtidos para condutividade quando foram sujeitos a mesma vazão e mesma distância entre eletrodos, mas com densidades de corrente diferentes. É possível verificar um comportamento da curva como uma tendência exponencial.



**Figura 4.4:** Efeito do tempo na Condutividade em função do tempo de residência (a)  $\tau = 24$  min (b)  $\tau = 8$  min

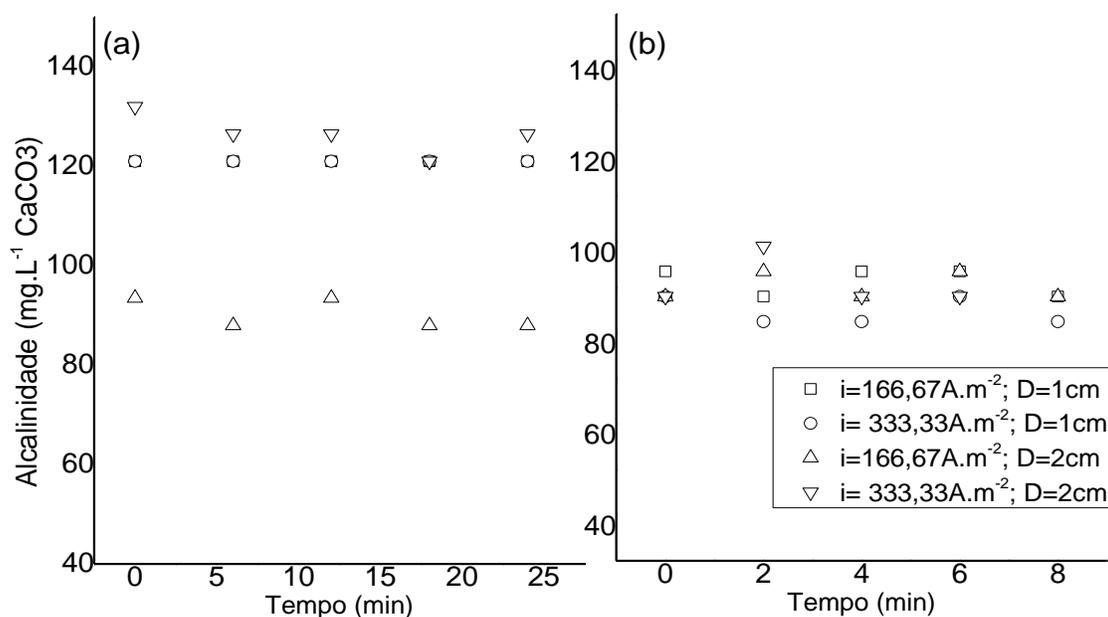
Pode ser explicado que uma maior densidade de corrente desenvolve uma maior dissolução metálica e liberação de íons de alumínio. É provável que em uma maior concentração de agentes coagulantes, que reagirão com os poluentes dispersos na água, contribui para o bom desenvolvimento do processo de separação.



**Figura 4.5:** Efeito do tempo na acidez em função do tempo de residência (a)  $\tau = 24$  min (b)  $\tau = 8$  min.

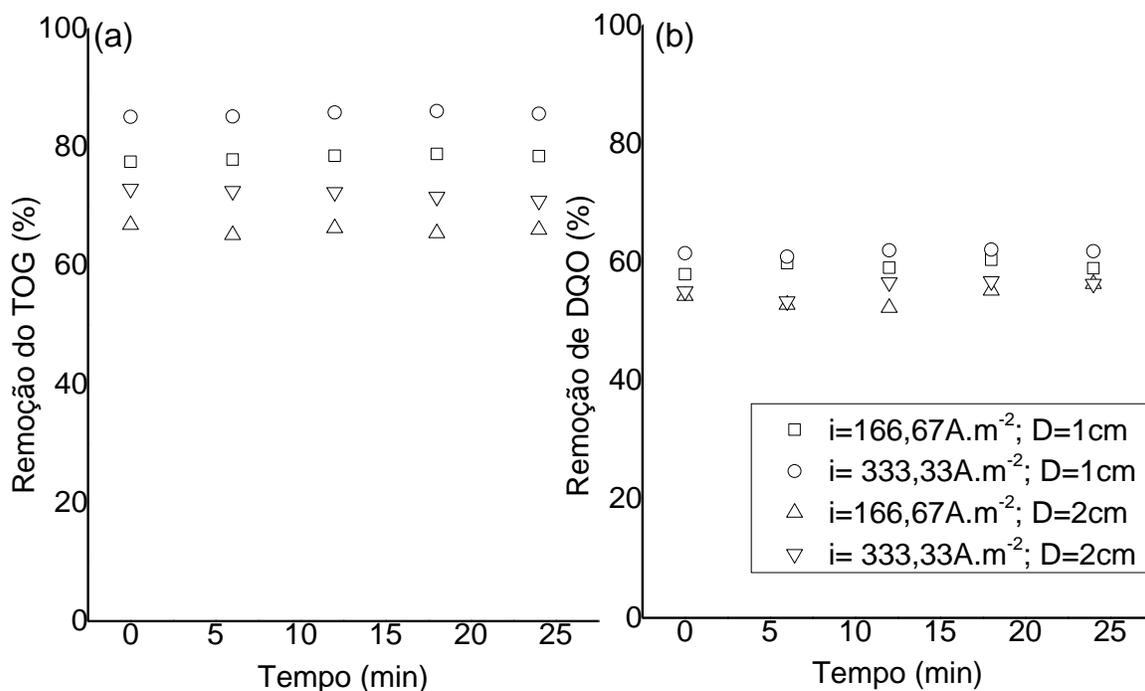
Em relação à acidez, verifica-se na Figura 4.5 que em tempos de residência maiores (vazões baixas) os dados experimentais obtidos indicam que a acidez apresenta comportamentos similares (tendências semelhantes). Ou seja, quando os experimentos foram sujeitos a mesma vazão e mesma densidades de corrente, mas com distância entre eletrodos diferentes, percebe-se que para distâncias menores os valores obtidos para acidez são mais elevados. Enquanto que para vazões mais altas, esses dados estão mais próximos entre si após o tempo de 8 min, porém com tendência similar aos obtidos para vazões baixas.

Na Figura 4.6 é possível observar os dados para alcalinidade. O comportamento dos dados experimentais quando foram sujeitos a mesma vazão e mesma densidade de corrente, mas distância entre eletrodos diferentes verifica-se que os dados obtidos para menor densidade de corrente apresentam maiores valores para alcalinidade para vazões baixas. Entretanto, para altas vazões esses valores são próximos para as condições estudadas.



**Figura 4.6:** Efeito do tempo na alcalinidade em função do tempo de residência (a)  $\tau = 24$  min  
(b)  $\tau = 8$  min.

Na Figura 4.7, pode-se observar a comparação da porcentagem de remoção do TOG e do DQO no tempo de residência de 24 min. Nota-se que houve uma tendência a máxima remoção nas mesmas condições de variáveis operacionais quanto a vazão de fluxo de entrada ( $Q = 2 \text{ mL.s}^{-1}$ ), densidade de corrente ( $i = 333,33 \text{ A.m}^{-2}$ ) e, espaçamento entre eletrodos ( $D = 1 \text{ cm}$ ) atingindo-se TOG e DQO de 86% (redução do TOG até  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e 62%, respectivamente. Isto representa remoção de poluentes a condição de alta densidade de corrente, menor distância e baixa vazão. Em comparação com outras condições é possível explicar da seguinte maneira:



**Figura 4.7:** A comparação de remoção do TOG e da DQO a tempo de residência,  $\tau = 24$  min (a) remoção do TOG (b) remoção da DQO

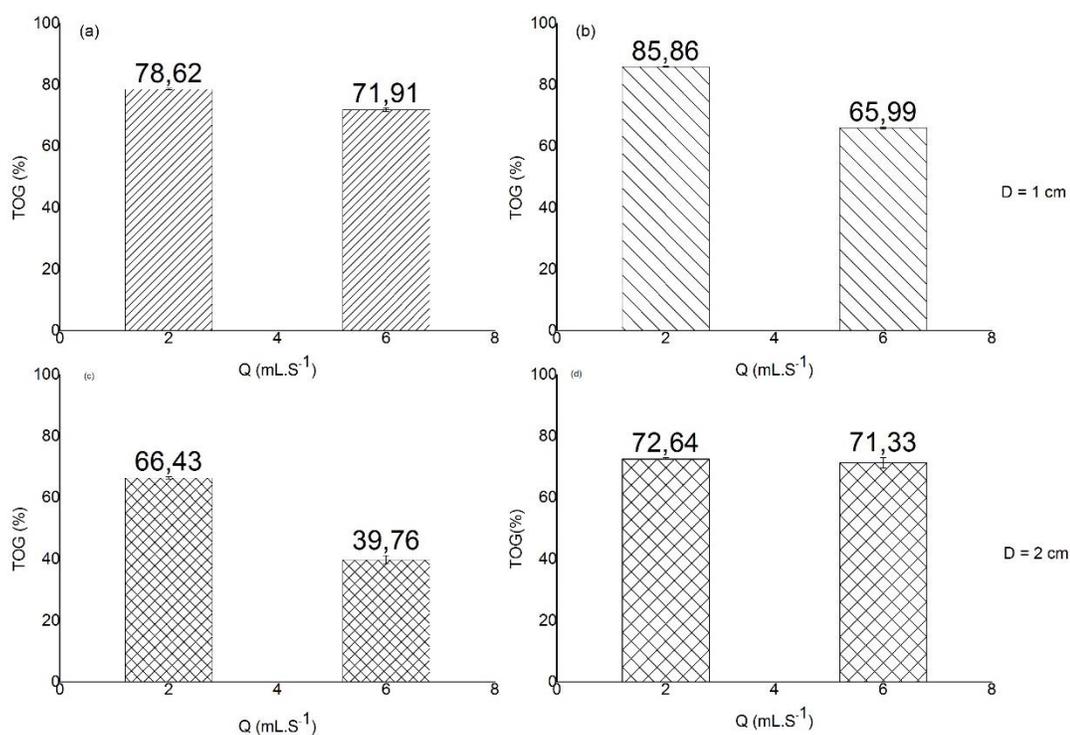
A alta remoção de matérias orgânicas devido ao aumento da densidade de corrente indica que a produção de coagulantes no ânodo e no cátodo aumenta quando a densidade de corrente aumenta. Então, esse aumento indica que ocorreu uma intensa formação de flocos de  $Al(OH)_3$  no reator. Além disso, ocorreu geração de gás de hidrogênio, que por sua vez melhora a eficiência de remoção de poluentes orgânicos. Resultados semelhantes foram observados no tratamento de corantes de água residuárias em um reator eletroquímico contínuo (ZODI et al, 2013), no tratamento de água produzida (RUBACH e SAUR, 1997) e em estudos realizados em reatores descontínuos encontraram resultados semelhantes (KARICHAPPA; VENKATACHALAM; JEGANATHAN, 2014).

A melhor eficiência de remoção do TOG, DQO e SVs é causada pela mínima distância entre eletrodos, diminuindo a resistência de fluxo de corrente no reator que promove o processo de EF. Como resultado positivo, melhora a remoção de poluentes. Esta tendência foi afirmada por KOREN e SYVERSEN (1995), baseado segundo a lei de ohm. Outra justificativa seguindo este pensamento foi verificado na pesquisa sobre descoloração do corante alaranjado por método de eletrocoagulação em fluxo contínuo, DANESHVAR.; ASHASSI-SORKHABI; TIZPAR (2003). Os autores obtiveram os piores resultados quando investigaram o aumento da distância entre eletrodos de 1 a 4 cm. Ao comparar quanto à remoção de poluentes indesejáveis, é possível observar nos gráficos apresentados na Figura 4.8 para remoção do TOG e da DQO que, entre baixa e alta vazão de fluxo de efluente no reator, os melhores resultados foram obtidos quando o reator operou a baixa vazão de 2 mL.s<sup>-1</sup>.

Na Figura 4.8 é possível notar que, quando se aumenta a vazão de 2 para 6 mL.s<sup>-1</sup> e preservar-se a distância entre eletrodos de 1 cm e densidade de corrente de 166,67 A.m<sup>-2</sup>, o percentual da eficiência de remoção do TOG diminui de 78,6 para 71,9 %. Porém, considerando-se a distância entre eletrodos de 1 cm e mesma vazão de 2 mL.s<sup>-1</sup>, mas aumentando a densidade de corrente para 333,33 A.m<sup>-2</sup> obteve-se um aumento do percentual de remoção do TOG de 78,6 para 85,9 %. Esse aumento está relacionado com a densidade de corrente elevada, compensado pela elevada vazão de escoamento, proporcionando maior liberação de coagulante para o meio.

Assim, para distância entre eletrodos de 1 cm, a condição adequada foi para vazão de 2 mL.s<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 333,33 A.m<sup>-2</sup>. Já a distância de eletrodos de 2 cm, essa condição também foi positiva, porém o melhor resultado obtido foi para menor distância proporcionada pelo espaçamento entre os eletrodos e a intensidade de corrente em relação a área estimada

Isso se deve ao fato que o produto do tempo de corrente e de residência determinam, essencialmente, a carga elétrica fornecida ao sistema, que conduz a dissolução de alumínio. Esses resultados corroboram com os reatores descontínuos (GOBBI, 2013; BENSADOK et al 2008). Tal fato se deve ao tipo de fluxo do reator que proporciona tempo suficiente para reagir à baixa vazão.



**Figura 4.8:** Dados estimados para eficiência de remoção do TOG. (a)  $i = 166,67 \text{ A.m}^{-2}$  e  $D = 1 \text{ cm}$ ; (b)  $i = 333,33 \text{ A.m}^{-2}$  e  $D = 1 \text{ cm}$ ; (c)  $i = 166,67 \text{ A.m}^{-2}$  e  $D = 2 \text{ cm}$  (d)  $i = 333,33 \text{ A.m}^{-2}$  e  $D = 2 \text{ cm}$

#### 4.4 Consumo de eletrodos e energia

Os dados referentes ao consumo (gasto) dos eletrodos e correspondente potencial a qual estavam submetidos foram registrados na Tabela 4.2. Da Tabela, pode-se notar que o maior consumo de material de eletrodos ocorreu quando alta densidade de corrente foi aplicada ( $333,33 \text{ A.m}^{-2}$ ) à frente baixa densidade ( $166,67 \text{ A.m}^{-2}$ ). Esse efeito foi esperado, outros autores revelam o mesmo tanto nos reatores em batelada e em regime contínuo (EL-ASHTOUKHY et al,2014; GOBBI, 2013). A partir deste resultado, o maior esforço na pesquisa pode ser melhorar condições que permitem menos aplicação de densidade de corrente elétrica no processo de separação por EF.

**Tabela 4.2:** Consumo de eletrodos em cada experimento

Ensaio	Densidade de corrente	Gasto de materiais		Potencial (V)
	(i) (A.m <sup>-2</sup> )	(g)	(kg.m <sup>-3</sup> )	
1	166,67	1,110	0,3854	3,0
2	166,67	0,9969	0,3461	2,7
3	333,33	2,8496	0,9894	3,0
4	333,33	0,9637	0,3346	3,0
5	166,67	1,4713	0,5109	2,0
6	166,67	0,0467	0,0162	1,7
7	333,33	3,2556	1,1304	4,0
8	333,33	0,9958	0,3458	4,0

#### 4.5 Avaliação dos efeitos das variáveis do processo usando estatística

A técnica de estatística foi utilizada com ênfase de avaliação dos efeitos de variáveis principais. A influência da vazão volumétrica (Q), densidade de corrente (i) e distância entre eletrodos (D) foi examinada com remoção do TOG como resposta do processo para todos os experimentos realizados em triplicatas (Tabela 4.3). Ao utilizar o *software* de estatística, os dados obtidos experimentais quanto à remoção do TOG, foram apresentados na tabela dos efeitos estimados (Tabela 4.4).

**Tabela 4.3:** A matriz de planejamento fatorial completo com valores reais de fatores com resposta em termos de eficiência do TOG

Ensaio	X <sub>1</sub> (Q) mL.s <sup>-1</sup>	X <sub>2</sub> (i) (A.m <sup>-2</sup> )	X <sub>3</sub> (D) (cm)	TOG1 (%)	TOG 2 (%)	TOG 3 (%)	TOG (%)
1	2	166,67	1	78,54	78,85	78,47	78,62
2	6	166,67	1	71,45	71,82	72,47	71,91
3	2	333,33	1	85,83	86,09	85,65	85,86
4	6	333,33	1	66,05	66,21	65,70	65,99
5	2	166,67	2	66,88	66,34	66,06	66,43
6	6	166,67	2	41,01	38,25	40,03	39,76
7	2	333,33	2	72,95	72,58	72,40	72,64
8	6	333,33	2	72,71	71,94	69,34	71,33

\*Os valores estão disponíveis na forma real.

**Tabela 4.4:** Disponibilizados os dados dos efeitos estimados, os resultados foram obtidos utilizando-se os dados em triplicata levando-se em consideração as três interações de variáveis

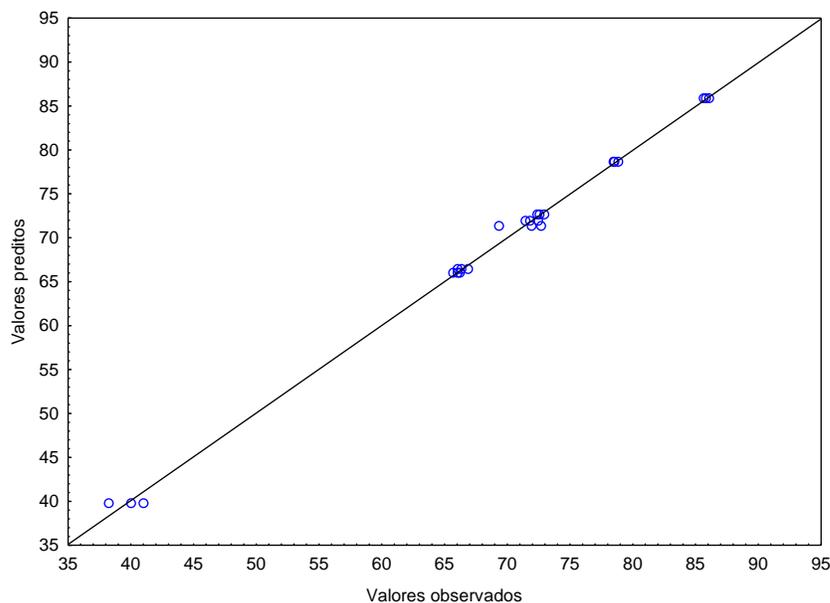
Fatores	Efeito	Erro Padrão	t (16)	p-valor
Média/Inter.	69,0675*	0,17309	399,0074	<0,0001
Q	-13,6383*	0,3462	-39,3948	<0,0001
i	9,7733*	0,3462	28,2306	<0,0001
D	-13,0533*	0,3462	-37,7050	<0,0001
Q x i	3,0467*	0,3462	8,8004	<0,0001
Q x D	-0,3500	0,3462	-1,0110	0,3271
i x D	9,1183*	0,3462	26,3386	<0,0001
Q x i x D	9,6283*	0,3462	27,8118	<0,0001

\*p < 0,05; R<sup>2</sup>= 0,9970

As variáveis e suas interações significativas foram utilizadas para obtenção de um modelo conforme Equação (4.1).

$$TOG (\%) = 69,07 - 6,82 * Q + 4,89 * i - 6,53 * D + 1,52 * Q * i + 4,56 * i * D + 4,81 * Q * i * D \quad (4.1)$$

A significância do modelo foi verificada através do cálculo do teste F e observação na figura de valores previstos contra valores observados Figura 4.9.



**Figura 4.9:**Valores preditos pelo modelo descrito (equação 4.1) versus valores observados experimentalmente

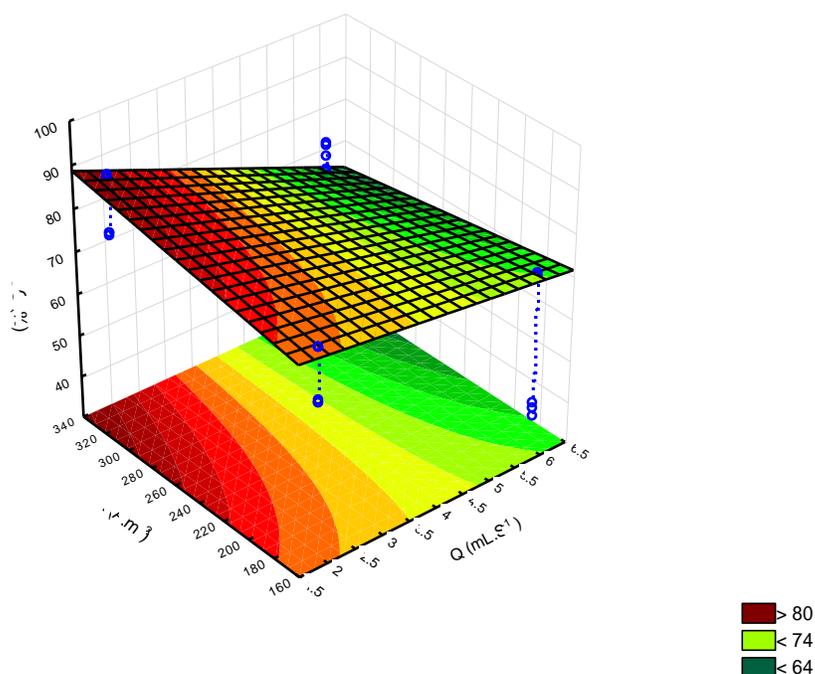
**Tabela 4.5:** Análise de variância (ANOVA) para percentual de remoção do TOG

Fator ou fontes de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F <sub>cal</sub>	p-valor
(1) Q	1116.148*	1*	1116.148*	1551.316*	<0.0001*
(2) i	573.197*	1*	573.197*	796.677*	<0.0001*
(3) D	1022.435*	1*	1022.435*	1421.066*	<0.0001*
Q x i	55.772*	1*	55.772*	77.517*	<0.0001*
Q x D	0.736	1	0.736	1.022	0.3270
i x D	499.162*	1*	499.162*	693.777*	<0.0001*
Q x i x D	556.380*	1*	556.380*	773.303*	<0.0001*
Erro	11.512	16	0.719		
Total	3835.342	23	1116.148		

\*p < 0,05; R<sup>2</sup> = 0,9970; F<sub>tab</sub> = F<sub>0.95; 7;16</sub> = 2.44; F<sub>calc</sub> = 6,62

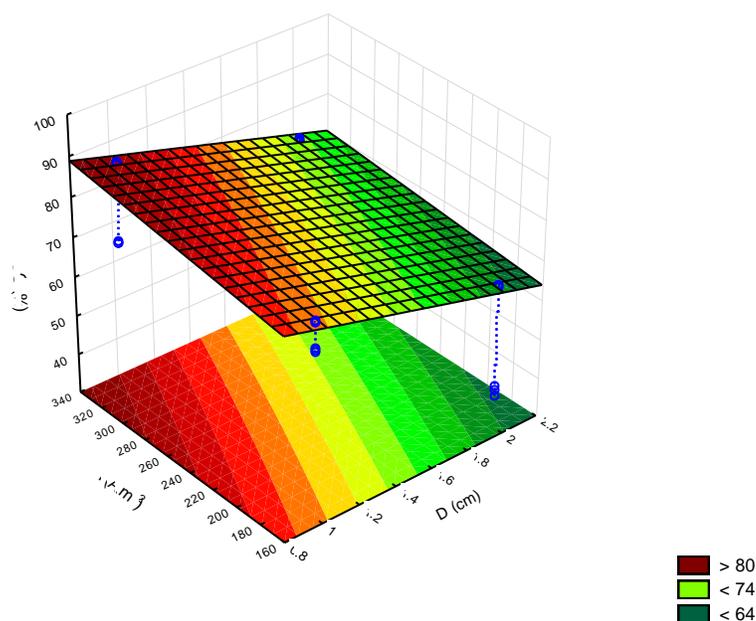
O coeficiente de correlação obtido foi de 99,70% e a grandeza do teste F (F calculado) foi 2,71 superiores ao teste F tabelado. Esse resultado representa positivamente a validação do modelo ajustado para um o p-valor menor que 5%. A partir da Tabela de ANOVA (Tabela 4.5) é possível obter a superfície de resposta (Figura 4.10) e a curva de contorno projetada no plano inferior.

Verifica-se que quanto menor a vazão e maior a densidade de corrente, melhores resultados são obtidos para o percentual de remoção do teor de óleos e graxas. O efeito positivo para vazão foi vinculado a um aumento do tempo de contato entre gotas e compostos coagulantes de alumínio, gerados durante o processo de eletrofloculação, promovendo uma coagulação mais eficiente, assim favorecendo a flotação dos compostos coagulados antes da saída do reator, como consequência melhora na remoção do TOG. A mesma tendência foi observada por BENAZZI et al (2016) durante tratamento de efluentes de laticínio por EF em fluxo contínuo



**Figura 4.10:** Superfície de resposta para TOG% em função da relação Q x i.

Outra análise pode ser realizada para superfície de resposta (Figura 4.11) envolvendo a relação D x i.



**Figura 4.11:** Superfície de resposta para TOG% em função da relação  $D \times i$ .

Já nesse caso, verifica-se que quanto menor a distância e maior a intensidade de corrente, melhores resultados são obtidos para o percentual de remoção do teor de óleos e graxas.

#### 4.6 Análise Documental e Estratégica do Uso da Eletrofloculação

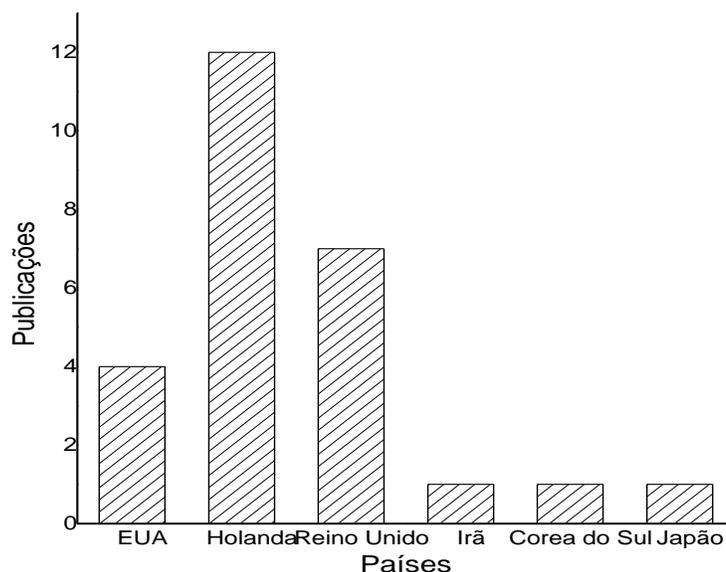
Nesta seção apresentam-se os conceitos referentes a uma avaliação objetiva, frente às pesquisas realizadas através de uma base de dados, sobre uso da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes. O conteúdo dos estudos pertinentes ao uso desta técnica é levantado e analisado por meio de sistematização, em que se emprega a metodologia da bibliometria e análise de *clusters*. O uso da análise SWOT é destacado para um planejamento estratégico em benefício da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluente oriundo da produção de petróleo e seus derivados.

Ao analisar a bibliometria, na primeira realização da busca da base de dados (WoS), obteve-se o resultado de 2628 artigos científicos. À medida que restrições

foram delimitadas, o número de artigos se reduziu para 25. As delimitações impostas foram:

- Somente artigos sobre tratamento de água oleosa e derivados de petróleo;
- Eletrodos posicionados verticalmente no reator;
- Eletrodos sem perfuração;
- Publicações registradas no banco de dados no período de 2000 a 2017.

Quanto a localização geográfica da publicação dos artigos encontrados, ocorreram registros de 6 países, sendo a Holanda (12) seguida do Reino Unido (7) e EUA (4) como os países que mais se destacaram nessa atividade científica específica (Figura 4.12). Isto se deve ao fato de que, esses são países com a maioria dos pesquisadores principalmente EUA e Reino Unido. No caso da Holanda, pode ser porque vários dos maiores editores científicos incluindo Elsevier, Springer e Taylor & Francis, têm escritórios neste País. Isso distorce um pouco os números, uma vez que o país de publicação está vinculado à localização da sede da editora e não necessariamente a onde o periódico é fisicamente publicado.



**Figura 4.12:** Gráfico da quantidade de publicações por país

Dentro do campo da utilização da eletrofloculação no tratamento de água oleosa, alguns aspectos foram investigados a partir dos artigos encontrados. As variáveis como tipo de fluxo, geometria do reator, materiais de eletrodos, tipo de conexão do arranjo de eletrodos e a quantidade de volume de efluente tratado no reator foram identificados e codificados conforme especificados na Tabela 4.6.

Com intuito de entender como estão inseridos mundialmente os grupos que desenvolvem pesquisas correlatas ao que foi desenvolvida nesse trabalho, foi realizada por meio da análise conglomerados ou simplesmente análise de *clusters*.

**Tabela 4.6:** Codificação das variáveis estudadas

Variáveis	Tipo	Códigos
Fluxo	Batelada	Bat
	Contínuo	Cont
Geometria	Retangular	R
	Cilindro	C
	Misto	M
Mat_eletrodo	Ferro	M1
	Alumínio	M2
	Al + Fe	M3
	Al ou Ferro	M4
	Inox	M5
	Liga	M6
Conexão	Mono-Polar	MP
	Bi-Polar	MB
	Outros	OU
Volume	$V < 1L$	P
	$1L \leq V < 5L$	M
	$V > 5L$	G

**Al + Fe** – um material é ânodo e outro é cátodo, **Al ou Fe** – mesmos materiais de eletrodos, a comparação de desempenho de materiais de eletrodos, **P**-Pequeno, **M**-Média, **G**-Grande

As informações dos equipamentos nos artigos encontrados são apresentadas na forma codificada na matriz da Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Matriz contendo as informações dos equipamentos na forma codificada

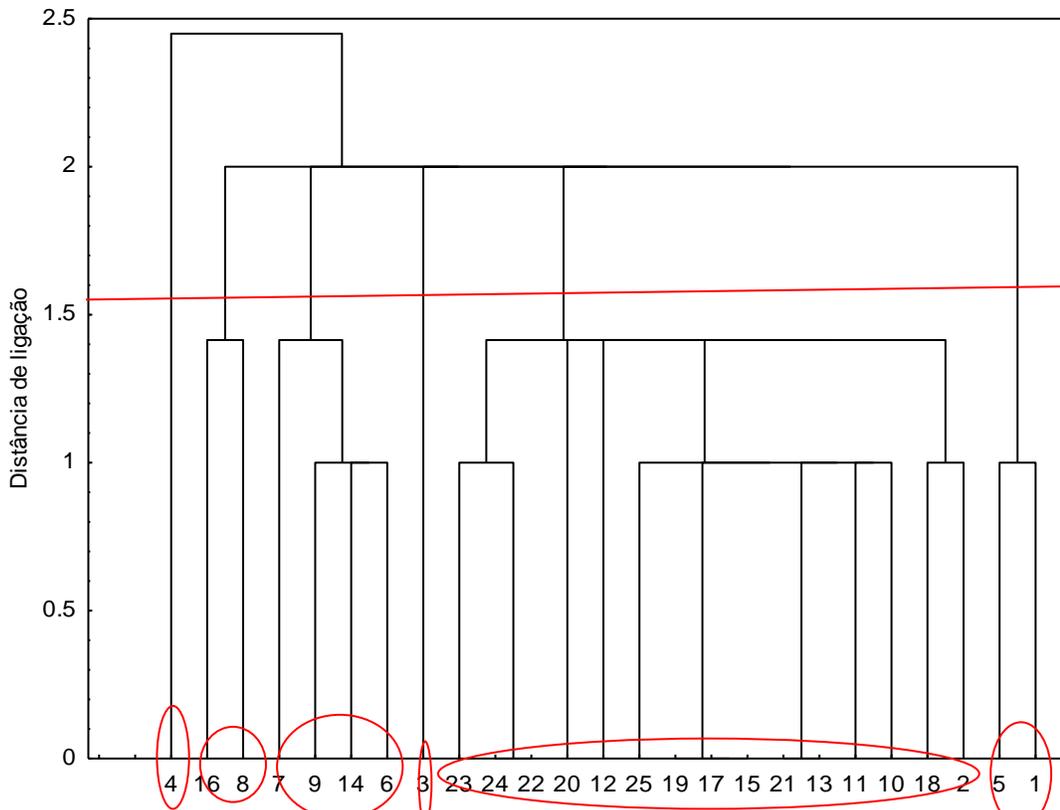
nº	Fluxo	Geometria	Mat_eletrodo	Conexão	Volume	Referências
1	Cont	R	M5	MP	M	IBRAHIM et al (2001)
2	Bat	C	M3	BP	P	TIR et al (2008)
3	Cont	M	M3	MP	M	SAFARI et al (2015)
4	Cont	M	M6	Ou	P	SANTOS et al (2006)
5	Cont	R	M3	MP	M	RINCÓN et al (2014)
6	Cont	R	M2	BP	P	CALVO et al (2003)
7	Cont	R	M2	Ou	G	CAÑIZARES et al (2007)
8	Cont	R	M5	MP	G	HOLT et al (2005)
9	Cont	C	M2	MP	P	MOUSSAVI et al (2011)
10	Bat	R	M6	MP	P	ROCHA et al (2012)
11	Bat	R	M2	MP	P	BHATTI et al (2011)
12	Bat	R	M1	MP	M	AHMADI et al (2013)
13	Bat	C	M2	MP	P	TROMPOTTE et al (2009)
14	Cont	R	M2	MP	P	CAÑIZARES et al (2009)
15	Bat	C	M2	MP	M	BENSADOK et al (2008)
16	Cont	C	M3	MP	G	ZHAO et al (2014)
17	Bat	C	M2	MP	M	EL-ASHTOUKHY et al (2014)
18	Bat	C	M3	MP	P	IBRAHIM et al (2012)
19	Bat	C	M2	MP	M	MILIĆ et al (2016)
20	Bat	R	M3	MP	M	ASSELIN et al (2008)
21	Bat	C	M2	MP	P	PÉREZ et al (2016)
22	Bat	C	M4	MP	P	HERNÁNDEZ-FRANCISCO et al (2017)
23	Bat	C	M4	MP	M	PIRES DA SILVA et al (2015)
24	Bat	C	M4	MP	P	PIRES DA SILVA et al (2009)
25	Bat	C	M2	MP	G	CAÑIZARES et al (2008)

Posteriormente, obteve-se o dendrograma que pode ser avaliado observando a Figura 4.15 e, cuja base retrata os artigos analisados. Sendo que os artigos ficaram agrupados em seis *clusters* (grupos).

Observa-se que no *cluster* com artigos 8 e 16 é o grupo em que o presente trabalho se identifica mais. Os autores utilizaram reatores em regime contínuo (Cont), reatores de forma retangular (R), conexão monopolar paralelo (MP-paralelo), para

tratar volumes de efluentes considerados grandes (G) acima de 5 L, neste trabalho. A diferença aparece no tipo de utilização dos materiais dos eletrodos.

No mesmo dendrograma, observa-se que um *cluster* contém mais artigos em número muito maior em relação aos outros. Neste grupo, pode se notar que os autores realizaram mais o estudo da técnica de eletrofloculação avaliando os materiais de eletrodos utilizados. Isto se deve ao fato de que a escolha de materiais de eletrodos nesta técnica é essencial, uma vez que é um dos fatores que atribui muito no custo de operação (KOBYA et al, 2007; BAYRAMUGLU et al, 2007,). Da mesma forma, pode ser observado que o grupo que contém somente artigo 4 distancia-se muito dos demais. Pois, se destacam os aspectos menos pesquisados, no qual os pesquisadores estudaram a técnica avaliando entre outros fatores, o reator com a forma mista (dois reatores em conjuntos) e outro tipo de conexão de eletrodos. Isto é observado também no grupo com somente artigo 7 e daquele com somente artigo 3.



**Figura 4.13:** Dendrograma dos artigos

Em avaliação da utilização da técnica de eletrofloculação baseando nos estudos por meio de bibliometria, pode-se entender que a exibição dos pontos positivos e negativos mostrados na figura de matriz SWOT (Figura 4.16), possibilita o estabelecimento de um planejamento estratégico no uso dessa tecnologia (EF) no tratamento de água oleosa em regime contínuo.

Forças	Fraquezas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desestabilização de efluente emulsionado</li> <li>• Compatibilidade e robustez do equipamento</li> <li>• Seletividade</li> <li>• Automatização</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Passivação de eletrodos</li> <li>• Substituição de eletrodos sacrificios</li> <li>• Limitação ao tratamento de água com baixo sólidos dissolvidos</li> <li>• Limitação ao tratamento de água com baixo valor de pH</li> </ul>
Oportunidades	Ameaças
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menos Poluição secundária</li> <li>• Reatores em regime contínuo em grandes processos de tratamento de água oleosa</li> <li>• Relativamente baixo Custo de operação</li> <li>• Condutividade da água produzida e seu valor do pH sendo próximo ao neutro</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção de gases de hidrogênio</li> <li>• Exigência de uma fonte robusta</li> <li>• Exigência de mão de obra bem capacitada</li> </ul>

**Figura 4.14:** A matriz SWOT

Os fatores divididos em ambiente interno (Forças e Fraquezas) e ambiente externo (Oportunidades e Ameaças) podem ser estudados de forma adequada para posicionar estrategicamente o uso da técnica de EF para tratamento de água oleosas, principalmente na indústria de petróleo. Os pontos fortes da técnica podem ser reforçados para aproveitar qualquer oportunidade e superando as ameaças. Da mesma forma, os pontos fracos, sendo que estão dentro do controle dos operadores tanto como pontos fortes, eles podem ser minimizados e evitando as ameaças.

Quanto ao ambiente interno (Forças e Fraquezas) à técnica de eletrofloculação no sistema de tratamento de água oleosa, operando em regime de fluxo contínuo, tais fatores podem ser explicados da seguinte maneira: A parte emulsionada de água oleosa apresenta uma alta resistência no processo de tratamento de efluente oleoso. Isto por sua vez é devido às forças de repulsão entre gotas em disperso no meio aquoso. Nesse caso, exige um processo de desestabilização. A formação de coagulante *in situ* no processo de eletrofloculação após aplicação da corrente elétrica nos eletrodos é uma alternativa sobre métodos convencionais de coagulação que envolve adição de produtos químicos como sulfato de alumínio em efluente (ZIDANE et al, 2008; HOLT et al 2002). Já que para resolver o mesmo problema usando os produtos químicos envolve custo elevado e formação de grande quantidade de lodos que levará a poluição secundária.

O outro fator, é que, o excesso de OH<sup>-</sup> formado durante a eletrólise, pode promover a formação de um filme muito fino de óxido no superfície do cátodo. Esse filme forma uma camada (filme passivo) que levará a perda da eficiência no processo de eletrofloculação em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CREPILHO; REZENDE, 2004).

Durante eletrofloculação, a formação do filme passivo pode ser reduzida pela turbulência no reator, ou seja, aumento de transferência da massa. O mecanismo de transferência da massa (espécies eletroativas) pode ser provido por fluxo no reator, agitação do efluente, rotação do ânodo e outros métodos (EL-ASHTOUKH et al, 2014). Outra alternativa para diminuir o efeito da formação da camada passiva é inversão da polaridade invertando o sentido da corrente em intervalos regulares de tempo, assim aumentando a vida útil de eletrodos (MOLLAH et al, 2004), a conta disso foi tomado neste trabalho.

A Compatibilidade e robustez do equipamento é outro ponto positivo dentro da técnica. Quando a eletrofloculação é utilizada para tratamento de efluente oleoso é fácil atingir um equipamento compatível e robusta, desta forma substituindo processos sofisticados que exigem grandes volumes de produtos químicos e reatores e/ou tanques (MOLLAH et al, 2004)

A alta seletividade de alguns produtos úteis durante separação é um atributo da técnica da eletrofloculação (ADHOUM et al, 2004), assim, faz com que a técnica de EF seja aplicada para remoção de poluentes somente pretendido. Quando o sistema está instalado, a substituição de eletrodos consumidos durante a operação da eletrofloculação torna-se indispensável. Se a seleção de materiais utilizados não for efetuada com cuidado pode aumentar o custo de operação.

A Limitação ao tratamento de água com baixos sólidos dissolvidos é inerente à aplicação da EF. Ao utilizar a eletrofloculação é necessária que o efluente possua certo grau de condutividade elétrica. Então, para alguns efluentes pode ser necessário induzir a condutividade do efluente pela adição de eletrólitos como cloreto de sódio (NaCl). Tratamento de água produzida com alta condutividade por natureza, pode cancelar essa limitação.

Assim como, a exigência de certa condutividade no tratamento de efluentes por eletrofloculação, basta lembrar que esta tecnologia funciona ao certo valor de pH de efluentes. Vários estudos apontam que o valor do pH próximo ao neutro (pH~7) é uma condição ideal, ou seja, mostrou melhores resultados de separação de efluentes oleosos usando essa técnica.

O estudo de MOLLAH et al (2004), destacou que a técnica de eletrofloculação é receptível para automatização, desta forma, o número de mão de obras pode diminuir, logo, resolvendo o elevado custo oriundo da mão de obra especializada.

Quando se trata o ambiente externo de EF, causa poluição secundária devido ao subproduto de lama durante o processo de eletrofloculação. Porém, este lodo formado durante o processo de eletrofloculação está em mínima quantidade. Isto, pode ser visto como ponto positivo ao utilizar a EF em comparação com métodos convencionais.

A Produção de gases de hidrogênio é uma ameaça a este processo. Durante processo de eletrofloculação, há formação de bolhas de gás de hidrogênio. Em grande escala pode haver maior quantidade de gás produzida. Por esta razão, alguns cuidados devem ser tomados, uma vez que hidrogênio é explosivo.

Alguns estudos compararam a utilização da eletrofloculação em regimes bateladas e contínuos. MOLLAH et al (2004) ressaltaram que há grande possibilidades

de tratamento de maior quantidade de água oleosa nas indústrias em regime contínuo do que nos reatores em batelada. Em grande escala, o tratamento de água oleosa com alta condutividade exige uma fonte de energia robusta para assegurar a resistência do equipamento de alimentação.

Vários autores relataram que quando o sistema de tratamento de eletrofloculação é estabelecido, há baixo custo de operação inclusive potência, substituição de eletrodos, manutenção de bombas, mão de obra etc.

## 5 CONCLUSÃO

É possível empregar a técnica de EF para tratamento de água produzida com uma eficiência adequada, sendo que o regime contínuo integrado com um reator simples de forma retangular a baixa vazão, seja uma ótima opção para tratamento desse grande volume de efluentes em um sistema compacto.

A EF foi estudada em tratamento de um efluente de água oleosa sintética com características de um efluente típico de indústria de petróleo. No preparo da emulsão O/A, de forma sintética, a partir de 10 h em repouso foi possível concluir empregando-se coletas, fotografias e microscopia, que o diâmetro médio das gotas de óleo encontram-se abaixo de 5  $\mu\text{m}$ , sendo classificados como macroemulsões e cineticamente estáveis; o óleo está emulsionado em água após esse tempo, não se separando mais da emulsão.

Foi observado que o processo estabelecido neste trabalho, não atingiu a remoção do TOG por 100%, mas a remoção de até 40 mg. L<sup>-1</sup> é um grande resultado, uma vez que os órgãos como CONAMA e EPA permite o lançamento de poluentes no mar com concentração do TOG de até 42 mg. L<sup>-1</sup> diária.

Também, os resultados experimentais foram avaliados usando estatística. Verificou-se que, ao empregar análise estatística, a vazão e a distância entre eletrodos foram os parâmetros que mais influenciaram na redução do TOG, sendo possível a obtenção de um modelo com interações que represente, de forma significativa ( $R^2 = 0,9970$ ), o comportamento dos experimentos desenvolvidos. Os resultados experimentais mostraram que esse sistema apresenta melhor rendimento operacional a baixa vazão, menor distância e alta densidade de corrente as variáveis que regem o sistema.

O estudo bibliométrico no que se refere à eletrofloculação, revelou-se que o presente trabalho se enquadra entre alguns aspectos mais pesquisados no nível mundial. Foi revelado que este estudo se identifica mais entre os grupos de pesquisadores que avaliam a utilização da eletrofloculação no tratamento de efluentes oleosos em reatores em regime contínuo (Cont), reatores de forma retangular (R),

conexão monopolar paralelo (MP-paralelo) de eletrodos, para tratar volumes de efluente maior que cinco litros.

Com a utilização da análise SWOT, foi possível desenvolver um planejamento estratégico da utilização da técnica de eletrofloculação em fluxo contínuo para tratamento de água produzida. Foram identificados os fatores internos (Forças e Fraquezas) e fatores externos (oportunidades e ameaças) à tecnologia para posicionamento estratégico da utilização da técnica no futuro.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Futuramente, para não comprometer elevado custo de consumo energético devido a alta densidade de corrente, sugere-se:

- Incluir internamente no reator um sistema de agitação, seja rotacional ou fluxo de ar dissolvido visando promover a circulação das espécies eletroativas no interior reator;
- Investigar o aumento do número de placas que compõem o eletrodo, aumentando o tamanho do eletrodo ou preservar o número de placas e aumentar o número de eletrodos, permitindo que haja um menor distanciamento entre a área efetiva;
- Empregar placas perfuradas para que haja movimentação interna de bolhas de gás produzido proporcionando circulação interna para melhorar o contato entre poluentes e eletrodos.
- A análise SWOT revela mediante pesquisa documental realizada, pontos positivos e negativos (fatores internos), que deverão futuramente ser estudados em prol de uma melhor eficiência da técnica

## 7 REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, H.K., AGGOUR, M; FAHIM, M.A. **Petroleum and gas field processing**. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

ABDEL-RAOUF, M. E. **Factors affecting the stability of crude oil emulsions**. In: **Crude oil emulsions-Composition stability and characterization**. InTech, 2012.

ADEYEMI, B.J; SULAIMON, A.A. *Investigating the kinetics of water-in-crude oil emulsion stability*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, v.10, n.16,2015.

ADHOUM, N; MONSER, L. *Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 43, n. 10, p. 1281-1287, 2004.

APHA, AWWA and WEF, 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, v. 21, p. 258-259, 2005.

BAKER, R et al; *Journal of Survey Statistics and Methodology* 2013, 1, 90.

BENAZZI, T.L et al. *Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy industries*. Water Science and Technology, v. 73, n. 6, p. 1418-1425, 2016.

BENSADOK, K. S. et al. *Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes*. Journal of hazardous materials, v. 152, n. 1, p. 423-430, 2008.

BLESSER, D.U., CHILINGARIAN, G.V., **Chemical resolution for petroleum emulsions**. In: 1987.

CAÑIZARES, P et al. *Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions*. *Journal of Hazardous Materials*. V. 151 p. 446 – 455, 2008.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

CERQUEIRA, A. A. **Utilização de argilas na remoção de íons cromo presentes em efluentes industriais**. 2000. Monografia de especialização em química ambiental – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

CERQUEIRA, A. A., MARQUES, M. R. C. *Avaliação do Processo Eletrolítico em Corrente Alternada no Tratamento de Água de Produção*. Quim. Nova, Vol. 34, N°1, 59 - 63, 2011

CHEN, C.; *Journal of the American Society for Information Science and Technology* 2006, 57, 359.

CHEREMISSONOFF P.N., TABAKIN E.R., **Oil-water separation technology, in: Encyclopedia of Environmental Control Technology**, Gulf Publishing Company, 1976.

CHING, S.H; BANSAL, N; BHANDARI, B. *Physical stability of emulsion encapsulated in alginate microgel particles by the impinging aerosol technique*. Food Research International, v. 75, p. 182-193, 2015.

CLARK, M. M. **Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

COLLINS, A. **Geochemistry of oilfield waters**. Elsevier, 1975.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução no. 393. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas offshore de petróleo e gás natural e outras medidas. Art. 4, de 08 de agosto de 2007

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, CETESB, 1981. P. 1-21.

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

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

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H; TIZPAR, A. *Decolorization of orange II by electrocoagulation method*. *Separation and purification Technology*, v. 31, n. 2, p. 153-162, 2003.

DELAWARE, W. **The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection, a catalogue of ICI surfactants**. Wilmington, USA, v. 19897, 1992.

DUPONT, W. D.; PLUMMER, W. D.; *Controlled clinical trials* 1990, 11, 116.

EL-ASHTOUKHY, E. Z.; FOUAD, Y. *Oil removal from oil-water emulsion by electrocoagulation in a cell with rotating cylinder anode*. *Electrochemistry*, v. 82, n. 11, p. 974-978, 2014.

ELNENAY, A.E.M.H et al. *Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016.

FAKHARIAN, H; GANJI, H; NADERIFAR, A. *Saline Produced Water Treatment Using Gas Hydrates*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017.

FAKHURU'L-RAZI, A et al. *Review of technologies for oil and gas produced water treatment*. *Journal of hazardous materials*, v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

FORD, D.L; ELTON, R.L, "**Removal of oil and Grease from Industrial Wastewaters**", *Chem. Eng. Deskbook Issue*, 49, Oct 1977.

GAY, Jet al. **The Health Effects of Oil Contamination: A Compilation of Research**. Worcester Polytechnic Institute E-project, p. 121510-203, 2012.

GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States: Science and Technology Program Report No. 157**. US Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Denver, CO, 2011.

GOMES, E.A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GRADY, S. A. et al. *Prediction of 10-mm hydrocyclone separation efficiency using computational fluid dynamics*. *Filtration & separation*, v. 40, n. 9, p. 41-46, 2003.

HAKIZIMANA, J.N. et al. *Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches*. *Desalination*, v. 404, p. 1-21, 2017.

HAYES, T; ARTHUR, D. **Overview of Emerging Produced Water Treatment Technologies: 11<sup>th</sup> Annual International Petroleum Environmental conference**, Albuquerque, NM. Des Plaines, IL, US .2004.

HOLT, P.K. et al. *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 211, n. 2, p. 233-248, 2002.

HORDER, R.L. **An Evaluation of Some Methods For assessing the Stability of Oil-In-Water Emulsions**. Thesis, Thes School of Pharmacy, University of London, London, 1977.

ILHAN, F et al. *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*. Journal of hazardous materials, v. 154, n. 1, p. 381-389, 2008.

KANG, Wet al. *Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil–water separation in heavy oil emulsion*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 81, p. 177-181, 2012.

KARHU, M et al. *Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions*. Separation and Purification Technology, v. 96, p.296-305, 2012.

KOKAL, S et al. **Productivity decline in oil wells related to asphaltene precipitation and emulsion blocks**. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2002.

KOREN, J. P. F.; SYVERSEN, U. *State-of-the-art electroflocculation*. Filtration & Separation, v. 32, n. 2, p. 153-146, 1995.

KUNERT, R. **Processamento primário de petróleo**. Recursos Humanos. Universidade Petrobras. Escola de Ciências e Tecnologias E&P. 2007.

KUOKKANEN, V et al. *Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater—a review*. 2013.

LEITE, O.M. **Determinação do tempo de residência (dtr) e estimativa dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa em reator foto-eletróquímico**. Sempesq, n. 16, 2014.

MAIA, J. L. C.; BEZERRA, J.M; DE SANEAMENTO AMBIENTAL, **Companhia de Tecnologia. Aplicação da flotação por ar dissolvido no tratamento dos despejos líquidos industriais**. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 11. CETESB, 1981. p. 1-21.

MARTINS, R.F; TURRIONI, J.B. **Análise de SWOT e Balanced Scorecard: uma abordagem sistemática e holística para formulação da estratégia.** XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Curitiba-PR, v. 23, 2002.

MENKITI, M. C. et al. *Purification of petroleum produced water by novel Afzeliaafricana extract via single angle nephelometry.* Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, n. 3, p. 1802-1811, 2015.

MOLLAH, M. Y. et al. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** JournalofHazardousMaterials, v. B114, p. 199-210, 2004.

MONTGOMERY, D.; CALADO, V. **Planejamento de experimentos usando o Statistica.** Rio de Janeiro: e-papers, 2003.

MULTON, M.L. **Removal of Oil from Produced Water.** 2001. Thesis (Masters of Applied Science) - Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina, Ottawa-Canada, 2001.

NAHUI, F.N.B et al. *Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with full factorial design.* v. 25, n. 03, p. 435-442, 2008.

NASCIMENTO, I. L. et al. *Eletrofloculação em Efluentes Oleosos Utilizando Eletrodos de Alumínio.* Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 1, p. 44-49, 2014.

NEFF, J.M. *Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from well produced water.* Elsevier, 2002.

PÉREZ, L.S.et al. *Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes.* Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, v. 91, p. 53-60, 2016.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fenol e BTEX em Água Produzida.** 2008. Dissertação de mestrado de Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil.

ROSENBLUM, J, et al. **"Temporal characterization of flowback and produced water quality from a hydraulically fractured oil and gas well."** Science of The Total Environment 596 (2017): 369-377.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. *Onshore testing of produced water by electroflocculation. Filtration&Separation*, v.34,n.8,p.877-882,1997.

RYAN, J. *Process Selection for Oil separation: Effluent Water Treatment*.Journal.60. Feb 1986

SAFARI, S; AZADI AGHDAM, M., KARIMINIA, H. R. *Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater. International Journal of Environmental Science and Technology*, vol 13, n. 1, p. 231-242, 2016

SANTOS, A. C et al. *Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo Eletroflotação*. Publicado nos anais do IV Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento de Petróleo e Gás, Campinas, 2007.

SANTOS, A.C et al. *Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produzida de petróleo*. 2006.

SCHONS, E.M. *Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água*. 2008.

SELLEY, R.C. **Elements of Petroleum Geology**. 2nd ed. London: Elsevier, 1998

SHAHIR, H.Y; DANESHPAJOUH, S; RAMSIN, R. Improvement strategies for agile processes: a SWOT analysis approach. In: **Software Engineering Research, Management and Applications, 2008. SERA'08. Sixth International Conference on**. IEEE, 2008. p. 221-228.

SHAW, D.J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4<sup>th</sup> ed. London: Elsevier Science Ltd.1992.

SHERMAN, P. **Studies in Water-in-Oil Emulsions. III: The Properties of Interfacial Films O Sorbitan Sesquioleate**. J.Coll. Sci., 8, 35, 1953.

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

SILVA, C.R.R. **Água produzida na extração de petróleo**. Monografia: Curso de Especialização em Gerenciamentos e Tecnologias Ambientais na Indústria. 2000.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOUZA FILHO, J.E. **Processamento Primário de Fluidos** (Gás, óleo e água) Fundamentos. PETROBRAS, 2004.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**: New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2002. v.160.

SZKLO, A; ULLER, V.C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. Interciência, 2008.

TABAKIN, R.B., TRATTER, R.; CHEREMINSINOFF, P.N. "Oil/Water Separation Technology: The options available, Part One" Wat. Sew. Works, 74, July 1978.

TELLEZ, G.T et al. **Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water**. Advances in Environmental Research, v. 6, n. 4, p. 455-470, 2002.

THOMAS, J.E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2001.

TIAN, Y et al. *Energy efficient electrocoagulation using an air-breathing cathode to remove nutrients from wastewater*. Chemical Engineering Journal, v. 292, p. 308-314, 2016.

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

TISSOT, B.P; **Petroleum Formation and Occurrence**, Edition: 2nd ed. 1984. Softcover reprint of the original 2<sup>nd</sup> ed. 1984.

TO, SCHEMATIC OF MECHANISMS LEADING. **Emulsion Stability and Testing**. 2011

TRINIDAD P; WALSH F. *Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which operate under Mass transport controlled Reactions...[.]: Batch Reactor, PFR and CSTR*. Int.Engng Ed: Great Britain, vol.14, No.6. pp.431-441, 1998.

VAUGHAN, C.D.; RICE, DENNIS A. *Predicting O/W Emulsion Stability by the "Required HLB Equation"*; Journal of Dispersion Science and Technology. Vol. 11.p. 83 – 91, 1990

VISWANATHAN, Balasubramanian. **Energy sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications**. Newnes, 2016.

WAHI et al. *Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent. An overview*. *Sep.Purif Technol.*113: 2013.p.51-63

WANG, L.K., YANG, J.Y; DAHM, D.B., "Separation of Emulsified Oil from Water," *Chem. & Ind.*, 662, July 1975.

WONG, S.F., LIM, J.S., & DOL, S.S. *Crude Oil Emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsion*. *Journal of petroleum science and engineering*: Elsevier, 2015.v. 135. pp 498-504.

YANG, M; N, T. **Measurement of Oil in Produced Water**. In: **LEE, Keneth; NEFF, Jerry (editoras). Produced Water: Environmental Risks and Advances in MITIGATION TECHNOLOGIES**. New York: Springer Sciences + Business Media, LLC, 2011.p.57-88

ZAIDI, S. et al. *Electro-coagulation coupled electro-flotation process: feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.

ZHAO, Set al. *Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes*. *Desalination*, v. 344, p. 454-462, 2014.

ZIDANE, F et al. *Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 1, p. 153-163, 2008.

ZODI, S et al. *Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor*. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 215-222, 2013.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A. ANÁLISES DO TOG E DA DQO

Para obter a curva de calibração do teor de óleo e graxas das amostras, utilizou-se um balão de 100 mL, no qual encheu-se 0,04 g de um óleo cru e, em seguida, completou-se com n-hexano P.A. em mistura até atingir o nível do balão, em que foi obtida uma solução em estoque de 100 mg/L. Desta solução, foram preparadas 8 diluições de 8, 16, 32, 48, 80, 160 e 240mg/L. Este completaum conjunto de 9 pontos (de 8 a 400 mg/L).

Estes soluções padrões foram colocadas na cubeta de quartzo de tal dimensão como: largura 1 cm x comprimento 1 cm x altura 10cm, sendo 1cm um caminho óptico, lidos no UV/VIS espectrofotômetro 4802 *double beam* no comprimento de onda de 258 nm para obter a curva de calibração entre 8 mg.L<sup>-1</sup> a 400 mg.L<sup>-1</sup>em relações absorbâncias correspondentes. Verifica-se na Figura Apêndice A-1(a) a curva de calibração envolvendo concentração *versus* absobância determinada sob comprimento de onda de 258 nm.

Uma vez determinada a curva de calibração, as absorbâncias de cada amostra foram medidas na mesma região de comprimento de onda de 258 nm. Em todas leituras foram realizadas varreduras como se pode perceber na Figura Apêndice A-1(b), na qual essas se encontravam no pico de 258 nm. A concentração de TOG para todas amostras foi obtida a partir daEquação (A.1) obtida da curva de calibração

$$C_{TOG} = 109,6078 \times Abs \quad (A.1)$$

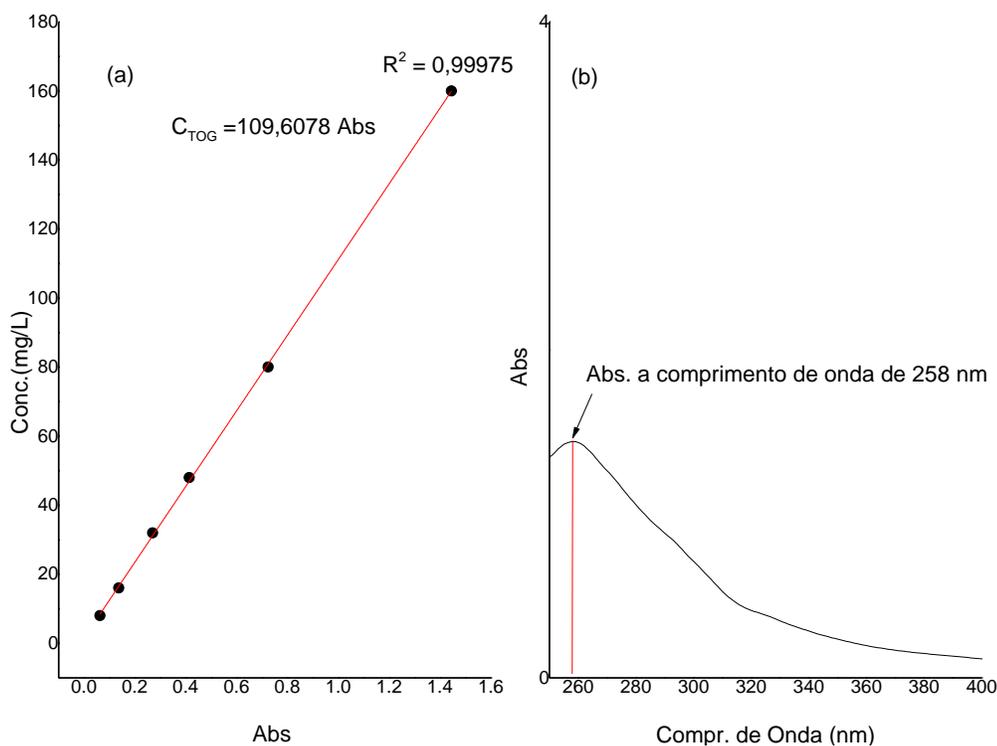


Figura Apêndice A-1: (a) Curva de calibração para determinação do TOG (b) Leitura da absorvância da amostra a comprimento de onda de 258 nm

## a) **Análise da DQO**

### **Curva de Calibração para análise da DQO**

A solução de biftalato de potássio foi preparada mediante de pesagem de 210 mg (previamente seco em estufa a 110° C por 2horas) e o adicionou-se em 500 ml de água destilada. A partir desse estoque de solução foram preparadas 20 diluções gerando pontos a serem utilizados na construção da curva de calibração. O mesmo procedimento da leitura na espectrofotometria utilizada para TOG foi adaptado, as absorvâncias das soluções padrões foram lidas na região de comprimento de onda de 280nm para criar a curva de calibração em faixa de 100 mg.L<sup>-1</sup> a 2000 mg.L<sup>-1</sup> contra as correspondentes absorvâncias (Tabela Apêndice A-1). O gráfico na Figura 3.4 é a curva de calibração (Concentração *versus* Absorbância) sob comprimento de onda de 280 nm.

### **Procedimento Experimental para a DQO das amostras**

Adicionou-se no tubo de anseio 2,8mL de solução de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  preparada por de dissolução com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,3 mL de água destilada, 1,2 mL de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e 2,0 mL da amostra. Em vez da amostra, a água de 2,0mL a ser utilizada para o branco para análise do DQO

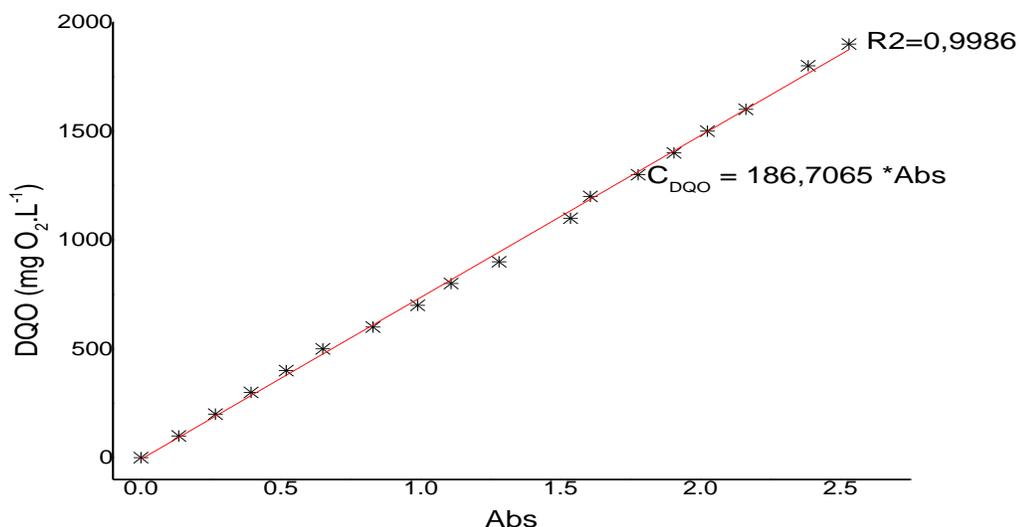


Figura Apêndice A-2: Curva de calibração para determinação da DQO

A digestão foi realizada a 150°C por 2 horas, em digestor MARCONI DRY BLOCK de modelo MA4004. A leitura de absorvâncias em função de comprimento de ondas em faixa de 200 nm a 800 nm foi efetuada no UV-VIS espectrofotômetro. Mediuse a absorvância de soluções a comprimento de onda de 600 nm. A concentração de DQO para todas amostras foi obtida a partir daEquação (A.2) obtida da curva de calibração.

$$C_{DQO} = 186,7065 \times Abs \quad (A.2)$$

**b) Preparação da solução do estoque: curva de calibração**

## Soluções de referência de calibração

	Quantidade de Biftalado mL	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> ) DQO
Branco	---	0,0
Refência 1	2,5	100,0
Refência 2	5,0	200,0
Refência 3	7,5	300,0
Refência 4	10,0	400,0
Refência 5	12,5	500,0
Refência 6	15,0	600,0
Refência 7	17,5	700,0
Refência 8	20,0	800,0
Refência 9	22,5	900,0
Refência 10	25,0	1000,0
Refência 11	27,5	1100,0
Refência 12	30,0	1200,0
Refência 13	32,5	1300,0
Refência 14	35,0	1400,0
Refência 15	37,5	1500,0
Refência 16	40,0	1600,0
Refência 17	42,5	1700,0
Refência 18	45,0	1800,0
Refência 19	47,5	1900,0
Refência 20	50,0	2000,0

## APÊNDICE B. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ E ALCALINIDADE

### c) *Padronização da solução de 0.02 N NaOH*

Pesou-se 0.81g de NaOH, diluiu-se a 1000 mL e armazenou-se em uma garrafa de poliolefinas protegido de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Pesou-se 10.0 ±0,5 g de potássio de biftalato, KHB (previamente secado a 120 °C por 2 h), em seguida transferiu-se em erlenmeyer de 1L, e diluiu-se à 1000 mL.

Padronizou-se contra a solução de 15 mL de KHB.

Titulou-se ao ponto de inflexão a qual é cerca de pH de 8.7.

Calculou-se a normalidade de NaOH de acordo com a Equação a seguir:

$$\text{Normalidade, } N = \frac{A \times B}{204,2 \times C} \quad (\text{B. 1})$$

Em que;

A = g de KHB pesou-se em 1L de flasco

B = mL de KHB

C = mL de NaOH

O fator de correção (t) é dado como concentração de titrante encontrada dividido por concentração conhecida, ou seja, N/0,02

### d) *Determinação da acidez da amostra*

A amostra de 10 mL foi homogeneizada com 90 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 ou 4 gotas de fenolftaleína como indicador, em seguida, titulou-se contra 0,02 N hidróxido de sódio padronizado anteriormente.

Calculo,

$$\text{Acidez, mg. L}^{-1} \text{CaCO}_3 = \frac{V_t \times f \times 0,02 \times 100.000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{B. 2})$$

Em que,  $V_t$  é o volume gasto de titulante (0,02 N NaOH),  $f$  é o fator de correção,  $V_{amostra}$  é volume da amostra.

**e) Alcalinidade**

Alcalinidade da água é a sua capacidade de neutralizar acidez, ou seja, é a soma de todas as bases tituláveis. Assim como acidez, o método titulométrico foi utilizado para determinar alcalinidade das amostras como a seguir:

**f) Preparo de Carbonato de Sódio ~0.05 N**

Secou-se de 3 a 5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $250^\circ\text{C}$  por 4h, em seguida esfriou-se em dessecador. Pesou-se  $2,5 \pm 0,2$  g, transferiu-se em 1L de balão volumétrico, completou-se com água destilada à 1000 mL e dissolveu-se a mistura de reagentes. Utilizou-se a solução não mais uma semana.

**g) Preparação do indicador misto**

Dissolveu-se 100 mg de sal sódico de verde de bromocresol e 20 mg de sal sódico de vermelho de metila em 100 mL de água destilada.

**h) Preparação de ácido sulfúrico padrão ~0,02 N**

Diluiu-se 2,8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em 1L de água destilada para fazer ~0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A partir dessa solução padronizada, diluiu-se 200 mL em 1 L de água destilada para fazer ~0,02N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**i) Padronização de ácido sulfúrico ~0,02 N**

Padronizou-se contra 15,00 mL de 0,05 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com cerca de 60 mL de água em um bequer de 250 mL por titulação usando 5 gotas de indicador misto (verde de bromocresol- vermelha de metila). Titulou-se com a solução de ~0,02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até aparecesse a mudança da cor leve azul esverdeada para salmão a pH 4,5. Notou-se o volume de ácido gasto e, calculou-se a normalidade segundo a Equação (B.3) para poder determinar o fator de correção volumétrica (t);

$$\text{Normalidade, } N = \frac{A \times B}{53,00 \times C} \quad (\text{B.3})$$

Em que:

A = g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pesou-se em 1-L de flasco

B = mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilizada para titulação

C = mL do ácido gasto

**j) Determinação da alcalinidade da amostra**

Assim como, em determinação da acidez, a amostra de 10 mL foi homogeneizada com 90 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 ou 4 gotas de fenolftaleína como indicador, mas não houve mudança da cor, em seguida, adicionou-se 3 gotas do indicador de alaranjado de metila, posteriormente titulou-se contra 0,02 N ácido sulfúrico, padronizado anteriormente.

A alcalinidade foi calculada usando a Equação (B.4)

$$\text{Alcalinidade, mg. L}^{-1}\text{CaCO}_3 = \frac{V_t \times t \times 0,01 \times 100.000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{B.4})$$

Em que,  $V_t$  é o volume gasto de titulante (0,02 N  $H_2SO_4$ ),  $t$  é o fator de correção,  $V_{amostra}$  é volume da amostra.

**APÊNDICE C. A MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$** 

Fatores Ensaios	Q	i	D
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1